



HAL
open science

Relations entre microstructure, propriétés mécaniques et résistance à la rayure du polypropylène injecté

Marion Vite

► **To cite this version:**

Marion Vite. Relations entre microstructure, propriétés mécaniques et résistance à la rayure du polypropylène injecté. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Savoie, 2009. Français. NNT : . tel-00423622

HAL Id: tel-00423622

<https://theses.hal.science/tel-00423622>

Submitted on 12 Oct 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Année 2009

THESE

Présentée devant **l'Université de Savoie**

pour obtenir le Grade de DOCTEUR

Spécialité : Matériaux polymères et composites

par **Marion Vite**

Ingénieur ISITV

*RELATIONS ENTRE MICROSTRUCTURE, PROPRIETES
MECANIQUES ET RESISTANCE A LA RAYURE
DU POLYPROPYLENE INJECTE*

Thèse réalisée en collaboration entre :

Le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (Ecole Centrale de Lyon) et
Le Laboratoire Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (Université de Savoie)

Soutenue publiquement à l'Université de Savoie le 08 juillet 2009

Devant le jury composé de :

Pr. Nicole D. ALBEROLA	<i>Invitée (co-directeur de thèse)</i>
Dr. Sandrine BEC	<i>Invitée (co-directeur de thèse)</i>
Pr. Maxence BIGERELLE	<i>Rapporteur</i>
Dr. Thierry BRETHEAU	<i>Examineur</i>
Pr. Christian CARROT	<i>Rapporteur</i>
Dr. Jean-Luc LOUBET	<i>Directeur de thèse</i>
Pr. Patrice MELE	<i>Directeur de thèse</i>

*Je perçois la thèse comme un grand puzzle à assembler,
dont certaines pièces sont manquantes.
L'intérêt réside alors dans la création de ces pièces,
par le biais de réflexions, d'essais divers et variés,
à l'aide de discussions avec le monde extérieur,
pour finalement reconstituer le puzzle.*

*Cette tâche de 3 ans est tout autant
distrayante, préoccupante,
captivante, et délicate...
Bref, un jeu unique et inoubliable.*

A Julien, qui a accepté de suivre ce jeu !

Avant-propos

Cette étude a bénéficié du soutien financier de la Région Rhône-Alpes, par le biais du cluster de recherche MATériaux et COncEption pour un DEVeloppement durable (MACODEV). Sans l'aide de la Région, ces travaux n'auraient pu voir le jour.

Cette étude a été effectuée en co-direction entre deux laboratoires : le Laboratoire de Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS), UMR 5043 de l'Université de Savoie au Bourget du Lac, et le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS), UMR 5513 de l'Ecole Centrale de Lyon à Ecully. Cette collaboration m'a permis de bénéficier de l'expérience et des connaissances de deux unités de recherche complémentaires. Je souhaitais donc remercier Madame Nicole D. ALBEROLA et Monsieur Régis MERCIER, directeurs du LMOPS, ainsi que Messieurs Philippe KAPSA et Denis MAZUYER, directeurs successifs du LTDS, pour m'avoir accueillie au sein de leurs structures.

Ce travail répond à une problématique proposée par ALCAN Packaging. Je remercie Messieurs Alain JUPIN et Eric KERMAN de leur engagement, aussi bien financier que moral, ainsi que Monsieur Bertrand FILLON qui a permis le rapprochement entre les laboratoires et ALCAN Packaging, et ainsi amorcé cette thèse.

J'aimerais exprimer toute ma profonde gratitude à Sandrine BEC, Patrice MELE, Jean-Luc LOUBET et Nicole D. ALBEROLA. Chacun à sa façon s'est investi dans cette belle aventure, et a su partager ses connaissances. Leurs conseils et leur expérience m'ont toujours été précieux.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Thierry BRETHERAU (Directeur de Recherche au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux à Paris) de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury. Par la même occasion, je ne manquerais pas de remercier vivement Messieurs Christian CARROT (Professeur au Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques de Saint-Etienne) et Maxence BIGERELLE (Professeur au Laboratoire Roberval à Compiègne) d'avoir accepté la lourde tâche (l'adjectif est de rigueur) de rapporteurs de ce manuscrit (244 pages...).

De nombreuses personnes ont joué un rôle pour mener à bien ce travail. Je tiens ici à remercier tout particulièrement Delphine BARBIER (en poste ATER rattaché à cette étude) pour les longs et nombreux échanges que l'on a pu avoir, pour son travail très soigné, mais également pour son aide bienveillante dans des étapes parfois délicates. Qu'auraient été mes analyses en nanoindentation sans l'aide et les conseils toujours pertinents de Sophie PAVAN ? L'expertise des pièces industrielles a pu être réalisée dans de bonnes conditions grâce à la bienveillance de Gérard MEILLE. L'étude de la microstructure d'un matériau aussi complexe n'aurait pu être aussi riche sans la contribution de Vincent WATON, et ce pour des expérimentations nombreuses et variées !

Pour leur aide aux différentes étapes de ce travail, je souhaite remercier Monsieur Philippe ROGER (ALCAN Packaging), qui a mis en œuvre les diverses pièces injectées, Monsieur Pierre-Yves DUGAS (Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation (LCPP) de Lyon) pour les mesures GPC, ainsi que Messieurs Ruben VERA et Erwann JEANNEAU (Centre de Diffractométrie Henri Longchambon de Lyon), qui ont su tous deux partager leurs connaissances et prendre le temps de répondre à mes diverses interrogations ;

sans oublier Madame Isabelle PAINTRAND (Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV) à Grenoble), qui m'a formée à l'ultramicrotomie.

Je n'oublie pas d'adresser une réelle reconnaissance aux différents thésards des deux laboratoires. Chacun d'eux mérite une pensée sincère.

En particulier, chez les Savoyards, je remercie vivement Nicolas L., qui par son travail de Mastère a amorcé mes travaux de thèse. Au-delà de ça, partager un temps son bureau fut fort enrichissant, je me suis mise au bio en partie grâce à lui... Je voudrais également remercier Julien G., mon confrère en injection plastique, avec qui on a partagé de longues conversations, que ce soit sur de la diffraction des rayons X, sur des effets cœur-peau, sur le débat entre shish-kebabs et cylindrites, et même sur des discussions sur la Savoie et l'avenir... Et bien sûr, le reste de la bande, Anne-Sophie notre grande sœur, Géraldine et ses matériaux multi couches, Tarek le jeune papa, et Gregory fraîchement marié. Sans oublier tous les petits nouveaux, grâce à eux la bonne ambiance des repas le midi perdure.

Du côté des Lyonnais, je commencerai par mes différents co-bureaux. Viviane et Christelle, les deux autres filles du bureau,... Karim, l'homme multi casquettes et surtout maxi générosité, et toujours zen. C'était un apaisement de l'avoir à mes côtés. Comment pourrais-je oublier le "remplaçant" de Karim, parce qu'il est presque aussi débrouillard et gentil, Mathieu, le casseur de cailloux avec son tapoteur infernal. Un autre nanoindenteuriste, avec qui les discussions étaient toujours animées ! Et puis tous les fous du ballon rond : Fabrice en tête, Romain, Cédric, Mathilde (et oui, je ne suis pas la seule fille à aimer le foot, merci Mat !), et tant d'autres. Dans un labo multi-culturel, je me dois de remercier la troupe des libanais, Christine, Elie et Johny en tête, la réunionnaise Mélanie, pleine d'entrain et d'ondes positives, Houcine le tunisien avec qui j'ai partagé les dernières galères de la rédaction, Anton, le russe aux multiples galères mais au cœur en or...

J'aurais aussi une pensée pour mes proches. Ils ont subi, à leur manière, cette épreuve intense dont on ressort forcément différent.

Enfin, chaque membre de chaque labo a contribué à sa façon à enrichir cette expérience unique. Je ne les énumérerai pas car la liste est bien longue !...

Notations

Notations utilisées

a	largeur de contact (indenteur sphérique) ou rayon de contact d'un indenteur conique équivalent (indenteur tétraédrique)
A_N	projection normale de l'aire de contact en indentation
A_{RN}	projection normale de l'aire de contact en rayage
A_{RT}	projection tangentielle de l'aire de contact en rayage
A_T	projection tangentielle de l'aire de contact en indentation
ATG	analyse thermo-gravimétrique
β	angle d'attaque de l'indenteur
CaCO_3	carbonate de calcium
CSM [®]	continuous stiffness measurement
χ_c	taux de cristallinité
d_{hkl}	distance réticulaire entre les plans cristallographiques (hkl)
δ	enfouissement vrai
DRX	diffraction des rayons X (sous-entendu aux grands angles)
DSC	differential scanning calorimetry
ΔH_f	enthalpie de fusion
E	module d'Young
E^*	module d'Young réduit : $E^* = \frac{E}{1 - \nu^2}$ avec ν le coefficient de Poisson
EP	copolymère poly(éthylène-propylène)
ε	déformation
FD	direction de l'écoulement de matière ("flow direction")
F_T	force tangentielle
γ -QA	γ -quinacridone
H	dureté
h_0	hauteur équivalente de défaut de pointe d'un indenteur
h_b	hauteur équivalente du bourrelet d'écoulement plastique autour de l'indenteur
h_{\max}	profondeur maximale indentée
h_p	profondeur plastique sous charge
h_r	profondeur rémanente après décharge
H_r	dureté à la rayure
I	intensité du faisceau diffracté

I_0	intensité du rayon incident
K_{IC}	facteur d'intensité de contraintes critique (mode I)
L	largeur de rayure
λ	longueur d'onde du rayon incident
M_n	masse molaire moyenne en nombre
M_w	masse molaire moyenne en poids
NC	noir de carbone
P	charge normale appliquée
PE	polyéthylène
PET	polyéthylène téréphtalate
PC	polycarbonate
p_m	pression moyenne de contact ou pression moyenne sous charge
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
PP- α	PPi cristallisé majoritairement en phase α (monoclinique)
PP- β	PPi cristallisé majoritairement en phase β (hexagonale)
PP-C10	polypropylène chargé carbonate de calcium à 10 % en masse
PP-C5	polypropylène chargé carbonate de calcium à 5 % en masse
PPh	polypropylène homopolymère
PPi	polypropylène isotactique
PP-NC	polypropylène chargé noir de carbone à 0,5 % en masse
PS	polystyrène
θ	angle d'incidence
R	rayon de l'indenteur sphérique
ρ	masse volumique
S	raideur de contact
SAXS	small angle X-ray scattering
σ_y	contrainte au seuil d'écoulement, appelée également seuil de plasticité
T_c	température de cristallisation
TD	direction perpendiculaire à l'écoulement de matière ("transverse direction")
T_f	température de fusion
T_g	température de transition vitreuse
WAXS	wide-angle X-ray scattering (synonyme ici de DRX)
ψ	angle entre la hauteur du tétraèdre et une face

Sommaire

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I. Etude préliminaire	3
Partie A : Le polypropylène isotactique (PPi)	4
<i>I. Structure du polypropylène isotactique</i>	6
<i>II. Influence du procédé d'injection sur la structure du PPi</i>	26
<i>III. Conclusion</i>	39
Partie B : Rayure et caractérisation sclérométrique	47
<i>I. Comportement des matériaux à la rayure</i>	49
<i>II. Caractérisation sclérométrique</i>	59
<i>III. Cas des polyoléfines</i>	70
<i>IV. Conclusion</i>	76
Partie C : Contexte de l'étude	81
<i>I. Les matériaux étudiés</i>	82
<i>II. Expertise de pièces industrielles (retour client)</i>	89
<i>III. Estimation de la vitesse de déformation en rayage</i>	92
<i>IV. Conclusion</i>	93
Chapitre II. Techniques expérimentales	95
A. Caractérisation structurale à différentes échelles	97
B. Caractérisation des propriétés mécaniques locales	106
C. Préparation d'échantillons	122

Chapitre III. Relations entre microstructure et comportement mécanique du PPI injecté	128
<i>I. Microstructure induite par la mise en œuvre par injection</i>	<i>130</i>
<i>II. Propriétés mécaniques locales</i>	<i>142</i>
<i>III. Vieillessement des échantillons</i>	<i>149</i>
<i>IV. Comportement à la rayure</i>	<i>150</i>
<i>V. Synthèse et discussions</i>	<i>161</i>
Chapitre IV. Voies exploratoires pour l'amélioration de la résistance à la rayure	166
<i>I. Influence des conditions de mise en œuvre</i>	<i>169</i>
<i>II. Influence des traitements thermiques</i>	<i>188</i>
<i>III. Influence des phases cristallines</i>	<i>201</i>
<i>IV. Influence de l'ajout de charges</i>	<i>215</i>
<i>V. Discussion</i>	<i>233</i>
<i>VI. Conclusion</i>	<i>238</i>
Conclusion et perspectives	242

Introduction

Introduction

Le polypropylène est l'un des polymères les plus utilisés industriellement à l'heure actuelle. Ce matériau est facile à mettre en œuvre par différentes techniques telles que le moulage par injection, la compression, l'extrusion, l'extrusion-soufflage et le thermoformage, entre autres. On peut alors réaliser des objets sous différentes formes : pièces de géométries et dimensions variées, tubes et profilés, films, voire fibres et tissus, etc... Il est possible de le recycler. Ses propriétés mécaniques sont relativement élevées, d'autant plus qu'on peut aisément le modifier, par copolymérisation, par mélange de polymères, ou par ajout de charges notamment. Enfin, le rapport qualité/prix d'un tel matériau est incontestable. Ainsi, ce thermoplastique de grande diffusion se retrouve dans la plupart des secteurs industriels, dont l'emballage, l'automobile, l'électroménager, le sanitaire et le textile.

Certaines industries, dont les secteurs de l'emballage, l'automobile ou l'électroménager sont particulièrement soucieuses de l'aspect esthétique des pièces. Des défauts de surface, tels que des rayures, sont rédhibitoires pour certaines applications. Alcan Packaging, premier fournisseur d'emballage plastique pour les cosmétiques en France, subit aujourd'hui un certain nombre de retours clients (jusqu'à 20 %) sur des pièces pour cosmétique de luxe, en raison de problèmes de rayures qui apparaissent lors de la mise en œuvre des pièces injectées en polypropylène. Une étude préalable s'est attachée à définir l'origine de ces défauts. L'objectif de ce travail consiste non seulement à optimiser les conditions de mise en œuvre mais également la formulation de ce polymère.

Afin d'améliorer la résistance à la rayure d'un matériau, il est nécessaire avant tout de comprendre les mécanismes régissant le rayage. Pour cela, des étapes intermédiaires doivent être suivies, dont une étude approfondie du matériau, au niveau de sa nature mais aussi de la structure particulière qui se développe lors de sa mise en œuvre. Cette analyse devrait permettre de faire des liens entre structure et propriétés mécaniques du matériau, dont la résistance à la rayure. C'est seulement lorsque ces étapes seront achevées qu'il sera envisageable d'optimiser cette propriété d'usage.

Pour répondre à cette problématique, le manuscrit est organisé en 4 chapitres :

Le chapitre I est constitué de 3 parties. La première partie (A) est un état de l'art des connaissances actuelles sur la structure du polypropylène. Plusieurs échelles d'analyse sont nécessaires pour décrire une telle structure. La mise en œuvre par injection induit de plus une morphologie complexe. La deuxième partie (B) est une synthèse bibliographique sur le thème de la rayure. Nous verrons notamment quels sont les phénomènes contrôlant la déformation des polymères lors de leur rayage. Nous nous intéresserons également aux différents paramètres permettant de décrire le comportement à la rayure. Dans la troisième partie (C), nous focaliserons notre attention sur le contexte de cette étude. Nous utiliserons pour cela une expertise réalisée sur des pièces industrielles endommagées. Nous présenterons alors les différents matériaux mis en œuvre puis étudiés.

Pour mener à bien ce travail, un certain nombre d'outils expérimentaux se sont avérés nécessaires. Le chapitre II décrira ces techniques expérimentales ainsi que les conditions de préparation des échantillons nécessaires à ces analyses. La technique de nanoindentation sera exposée en particulier, puisqu'elle permet de déterminer des propriétés mécaniques locales, à la même échelle que la rayure.

Le chapitre III étudiera les relations entre microstructure, propriétés mécaniques locales et comportement à la rayure du polypropylène injecté. Les résultats acquis dans cette partie nous permettront alors d'envisager de nouvelles voies exploratoires.

Dans le chapitre IV donc, nous présenterons l'étude du matériau modifié selon diverses voies. Elles concernent non seulement la modification des conditions de mise en œuvre des pièces, mais également des traitements thermiques, et enfin l'ajout d'agents nucléants ou de charges. Cette diversité de matériaux nous permettra de définir les structures optimales pour améliorer cette propriété, en faisant des compromis entre propriété macroscopique et mésoscopique.

Chapitre I

Étude préliminaire

Le premier chapitre se veut une étude bibliographique orientée à la fois vers les connaissances actuelles sur la microstructure du polypropylène isotactique (PPI) injecté, et vers les notions inhérentes à la rayure et la caractérisation sclérométrique. Cette étape est nécessaire pour établir des relations entre le comportement à la rayure et la structure singulière de ce polymère.

Ce premier chapitre se décompose en trois parties. La première partie (A) est orientée sur la description, à différentes échelles, de la structure de ce polymère semi-cristallin. Le comportement à la rayure et la caractérisation sclérométrique des matériaux, et des polymères en particulier, seront décrits dans la deuxième partie (B). Après avoir exploré ces deux domaines, le contexte de l'étude sera précisé à l'aide notamment d'une expertise entreprise sur des pièces industrielles rayées (partie C).

Partie A : Le polypropylène isotactique (PPi)

La première partie de cet état de l'art s'intéresse à la structure, à différentes échelles, du polypropylène isotactique (PPi). Nous détaillerons en particulier les différentes phases cristallines de ce polymère observées et rapportées dans la littérature. Des superstructures cristallines peuvent également se développer, selon des formes et dimensions variables en fonction des conditions de mise en œuvre telles que la température ou le cisaillement, ou des paramètres intrinsèques tels que la présence de charges. Nous verrons que le procédé de mise en œuvre retenu pour notre étude, le moulage par injection, induit de nombreux effets sur la structure du PPi, dont les conséquences sur les propriétés d'usage, telle la résistance à la rayure, sont aujourd'hui mal appréhendées.

I.	Structure du polypropylène isotactique (PPi).....	6
I. 1.	<i>Structure moléculaire du polypropylène.....</i>	6
I. 2.	<i>Microstructure de la phase cristalline.....</i>	8
I. 2. a)	A l'échelle de l'Angström.....	8
I. 2. b)	A l'échelle de la centaine d'Angströms.....	14
I. 2. c)	A l'échelle du micron.....	15
I. 2. d)	Influence de l'ajout de charges.....	21
I. 3.	<i>Microstructure de la phase amorphe.....</i>	24
I. 3. a)	Mobilité moléculaire.....	24
I. 3. b)	Influence de la cristallinité sur la mobilité moléculaire de la phase amorphe.....	25
II.	Influence du procédé d'injection sur la structure du PPi.....	26
II. 1.	<i>Description du procédé de moulage par injection.....</i>	26
II. 1. a)	La plastification.....	26
II. 1. b)	Le remplissage.....	26
II. 1. c)	Le compactage – maintien.....	27
II. 1. d)	Le refroidissement.....	28
II. 2.	<i>Morphologies induites par le procédé d'injection.....</i>	28
II. 2. a)	La peau.....	28
II. 2. b)	La couche cisailée.....	29
II. 2. c)	La couche de post-remplissage.....	29
II. 2. d)	Le cœur.....	30
II. 2. e)	Cristallinité des différentes couches.....	30
II. 2. f)	Microstructure spécifique des zones orientées.....	31
II. 3.	<i>Influence des conditions de mise en œuvre.....</i>	34
II. 3. a)	Influence de la température de la matière.....	35
II. 3. b)	Influence de la température du moule.....	35
II. 3. c)	Influence de la vitesse d'injection.....	36
II. 3. d)	Influence de la pression.....	37
II. 3. e)	Influence de la distance par rapport au seuil d'injection.....	38
III.	Conclusion.....	39

I. Structure du polypropylène isotactique (PPi)

I. 1. Structure moléculaire du polypropylène

Le polypropylène homopolymère (PPh) est synthétisé par polymérisation radicalaire à partir du propylène monomère selon le procédé Ziegler-Natta [1]. Lors de la synthèse, l'encombrement stérique du groupement méthyle favorise l'enchaînement tête-à-queue, ce qui donne une grande régularité chimique à la chaîne de polypropylène.

La répartition spatiale des groupements méthyles (CH_3) le long de la chaîne principale du polymère définit sa tacticité, qui est fixée lors de la synthèse. Si pour simplifier on représente la chaîne carbonée du PPh sous forme d'un zig-zag contenu dans un plan, les groupements méthyles et les atomes d'hydrogène peuvent se répartir de différentes manières de part et d'autre du plan de la chaîne principale. Les différentes configurations ainsi obtenues lors de la synthèse sont appelées isomères de configuration stérique ou stéréo-isomères.

- ✓ Si les radicaux méthyles se trouvent tous du même côté du plan moyen de la chaîne, le PPh est dit *isotactique* (Figure 1), anciennement isotaxique [2]. Du fait de leur stéréorégularité, les chaînes macromoléculaires sont susceptibles de s'ordonner.

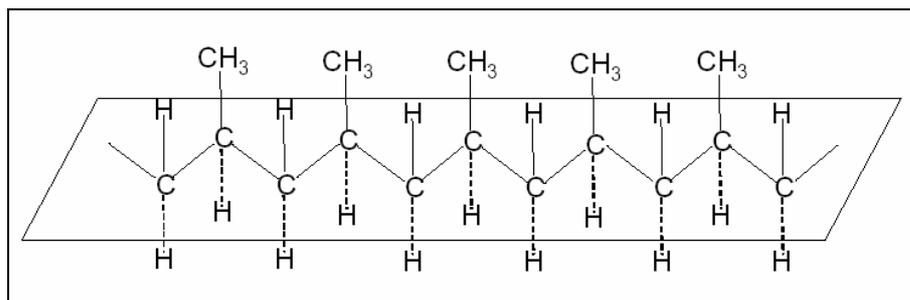


Figure 1 : Représentation spatiale du PP isotactique (PPi)

Le minimum d'énergie potentielle définit la conformation la plus stable du PP isotactique (PPi) qui correspond à une hélice droite ou une hélice gauche avec trois motifs de répétition par pas d'hélice (hélice 3_1 ou $2 \times_{3/1}$) (Figure 2) [3]. Cela signifie que l'unité de répétition, le pas d'hélice, est constituée par 3 monomères de 2 atomes de carbone et sa longueur est évaluée à 6,5 Å [4].

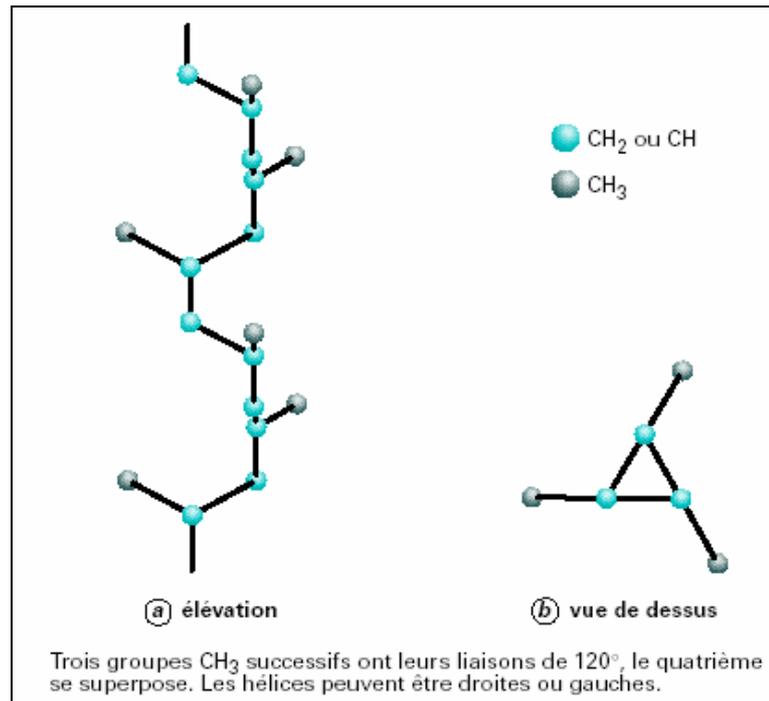


Figure 2 : Conformation du PP isotactique : hélice 3_1 , d'après [5]

La majeure partie des polypropylènes industriels sont isotactiques, avec des taux de cristallinité élevés, compris entre 50 et 70 %. Leur structure est principalement de type monoclinique ou α (~ 95 % de la phase cristalline du matériau), accompagnée de structures hexagonale (β), triclinique (γ) ou "mésomorphe" (cf. § I. 2. a).

- ✓ Si les groupements latéraux sont alternativement placés de part et d'autre du plan moyen de la chaîne, le PP est dit *syndiotactique* (Figure 3). Ce polymère est également semi-cristallin. Sa conformation la plus stable se traduit par une représentation zigzag planaire schématisée sous forme d'une hélice de type 4_1 . Il n'est utilisé industriellement que récemment depuis la découverte de la catalyse par des métallocènes. A l'heure actuelle, les applications sont encore limitées, car sa cinétique de cristallisation est lente. Il présente néanmoins des caractéristiques mécaniques remarquables en termes de ténacité et de recouvrance élastique [6].

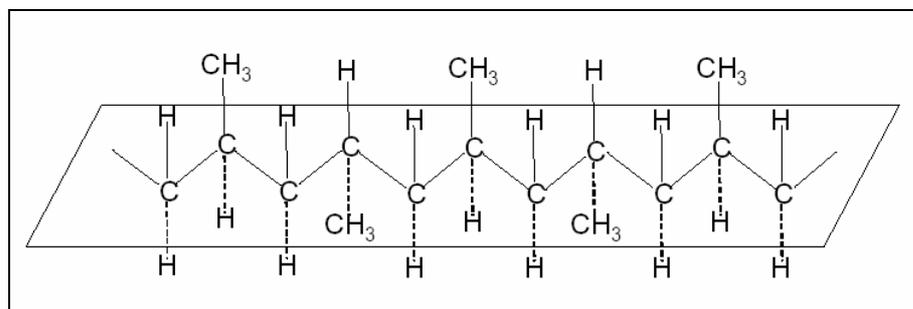


Figure 3 : Représentation spatiale du PP syndiotactique

- ✓ Si les groupes méthyles se répartissent de façon aléatoire de part et d'autre du plan moyen de la chaîne, le PP est alors dit *atactique* (Figure 4). De ce fait, une organisation cristalline peut difficilement se créer. Ce polymère ne présente aujourd'hui aucune application industrielle compte tenu de ses propriétés mécaniques modestes.

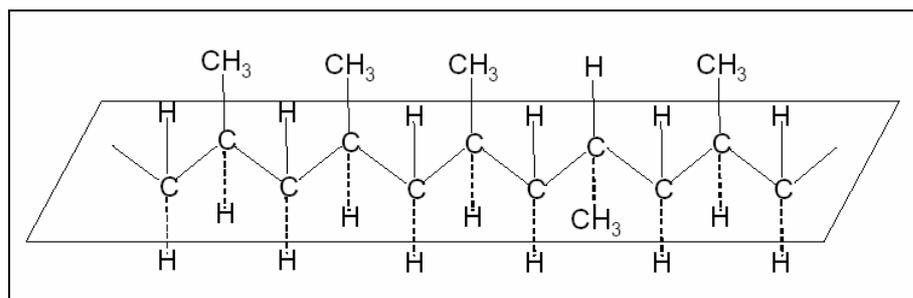


Figure 4 : Représentation spatiale du PP atactique

I. 2. Microstructure de la phase cristalline

La régularité de la chaîne du polypropylène permet à ce matériau de cristalliser. Sous sa forme isotactique, il cristallise selon différents réseaux en fonction des conditions de mise en œuvre ou de la présence de charges ou d'agents nucléants. Ces points seront discutés dans la suite de ce chapitre.

I. 2. a) A l'échelle de l'Angström

La conformation du polypropylène homopolymère retenu pour cette étude est de type isotactique. Comme indiqué dans le § I. 1, sa structure est en hélice gauche et droite 3_1 . Le polymorphisme du PPI s'explique par le fait que plusieurs niveaux d'énergie sont susceptibles d'exister pour une même conformation de la chaîne. Le développement de ces différentes structures est étroitement lié aux conditions de températures, de contraintes ou de pression lors de la cristallisation mais peut également être favorisé par la présence de défauts dans la chaîne macromoléculaire.

Au niveau industriel, deux phases cristallines sont largement prédominantes : la phase dite α , monoclinique, majoritaire et stable, et la phase dite β , de structure hexagonale. Les caractéristiques de ces deux phases, telles que les dimensions des paramètres de maille (et leurs angles), leur densité à 23°C, et leur température de fusion respectives sont résumées dans le *Tableau 1*.

<i>phases</i>	phase α (stable)	phase β (métastable)
<i>répartition en masse</i>	90-95 %	5-10 %
<i>structure cristallographique</i>	monoclinique a = 6,63 – 6,67 Å b = 20,78 – 20,98 Å c = 6,48 – 6,52 Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 98,4 – 100,0^\circ$	hexagonale a = 19,08 – 22,03 Å b = 19,08 – 22,03 Å c = 6,49 – 6,50 Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 120^\circ$
<i>densité (à 23°C)</i>	0,932 – 0,943	0,920
<i>T_f (°C)</i>	160 – 175	145 – 160

Tableau 1 : Caractéristiques des principales phases présentes dans le PPI, d'après [4, 5, 7, 8]

A partir de données recueillies dans la littérature, Labour a proposé le diagramme suivant résumant les conditions de germination et de croissance de ces deux phases (Figure 5). Ce diagramme Temps-Température-Transformation (TTT) du PPI montre clairement les domaines spécifiques de développement de ces deux phases ainsi que leur domaine de coexistence [9]. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons préciser les caractéristiques de ces différentes phases.

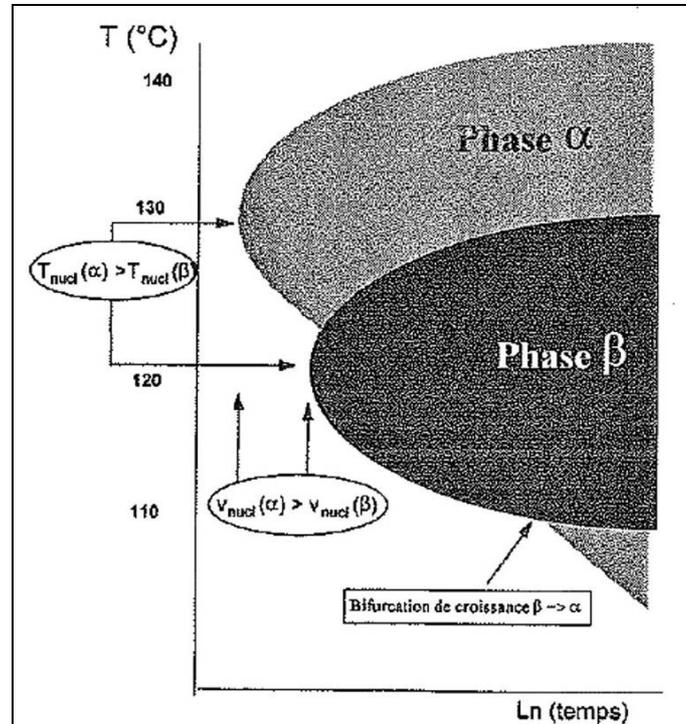


Figure 5 : Diagramme Temps-Température-Transformation du PPI, d'après [9]

✓ La structure α monoclinique

La phase α est la principale forme cristalline du polypropylène. Sa température de fusion est comprise entre 160 et 175°C. La compacité élevée de cette phase (densité de 0,94) est due à l'arrangement dense des chaînes macromoléculaires : chaque chaîne est en contact avec trois chaînes énantiomorphes et deux chaînes isomorphes (Figure 6a). On dénombre 12 monomères par unité structurale répartis sur les faces (b,c) et à l'intérieur de la maille monoclinique (une unité de répétition par arête). L'originalité de cette forme cristallographique réside dans sa structure lamellaire, en feuillets, avec alternance d'hélices droite et gauche [4].

Cette structure est prédominante dans un polypropylène cristallisé à partir de l'état fondu [7, 8]. Elle est obtenue également lors de la cristallisation de PPI préalablement mis en solution.

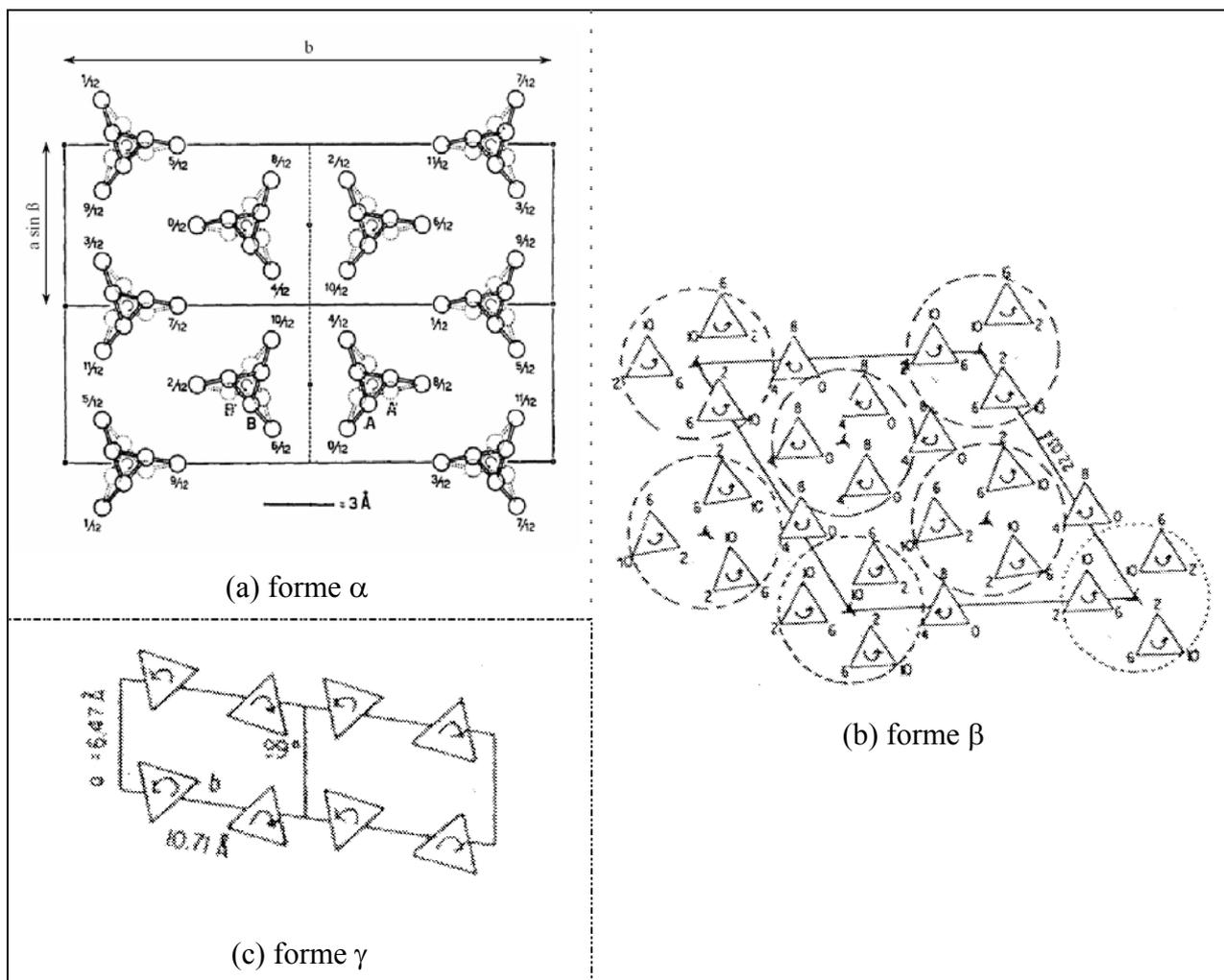


Figure 6 : Structures cristallines des phases α (a), β (b) et γ (c), d'après [7]

✓ La structure β hexagonale

La seconde forme rapportée dans la littérature lors de la cristallisation du PPI est la phase hexagonale ou β . Thermodynamiquement, elle est moins stable que la forme précédente. Elle présente une structure hexagonale, dite "frustrée" [4] (Figure 6b). Elle est moins compacte que la forme α et sa température de fusion plus faible est comprise entre 145 et 160°C. La vitesse maximale de croissance de ces entités cristallines, atteinte pour des températures comprises entre 105 et 130°C, est alors supérieure à celle de la phase α . Turner Jones *et al.* [7] ont montré que pour des films de PPI moulés par compression, cette phase peut être prépondérante. Dans le cas de PPI de masses molaires différentes ou préparés selon d'autres conditions, des traces de cette phase ont été observées. Ce résultat serait dû, d'après les auteurs, à la compétition entre les vitesses de nucléation et de croissance de ces deux phases. En faisant un rapide examen des résultats publiés dans la littérature, il s'avère que la quantité de phase β excède rarement 10 % et ceci dans le cas exclusif de traitements thermiques spécifiques [9].

Il a par ailleurs été montré que la germination de cette phase était favorisée par :

- ⇒ L'ajout d'agents de germination spécifiques, comme les sels de calcium, d'aluminium ou d'ammonium, certains acides (tel que l'acide pimélique), et des pigments tels que la γ -quinacridone [10-13] ;
- ⇒ L'application d'un effort de cisaillement lors de la cristallisation [14]. Les procédés de mise en œuvre tels que l'extrusion ou l'injection auraient tendance à initier la formation de cette phase pour des taux de cisaillement supérieurs à 300 s^{-1} [15]. Dans le cas spécifique de l'injection, la germination de la phase β apparaîtrait principalement dans les zones fortement cisailées [16-19] ;
- ⇒ L'application d'une pression depuis l'état fondu à 200°C [20] ;
- ⇒ Le refroidissement rapide depuis l'état fondu, inférieur à 240°C , et jusqu'à une température inférieure à 130°C [7, 9, 21, 22]

Comme la phase β est moins stable thermodynamiquement que la phase α , une recristallisation $\beta \rightarrow \alpha$ peut avoir lieu pour des températures inférieures à 105°C . La phase β peut également disparaître suite à des traitements thermiques spécifiques, tels qu'un recuit vers 150°C . Ce traitement a été utilisé par de nombreux auteurs pour révéler la présence de sphérolites β [7, 20, 22-24]. La transition $\beta \rightarrow \alpha$ a également été mise en évidence par Karger-Kocsis et Varga [10] et Boyanova *et al.* [25] suite à la déformation plastique du PPI.

La transformation inverse $\alpha \rightarrow \beta$ a également été observée sporadiquement dans la littérature suite à l'application de gradients thermiques importants. Lovinger *et al.* [26] ont en effet montré à l'aide d'observations par microscopie optique *in situ* que des sphérolites de phase β pouvaient se développer depuis des cristaux de α pour des gradients thermiques élevés (compris entre -125 à $-300^\circ\text{C}/\text{cm}$) (Figure 7). Ce résultat serait dû, d'après les auteurs, à la vitesse de croissance de la phase β supérieure (de 20 à 70 %) à celle de la phase α dans ces conditions spécifiques.

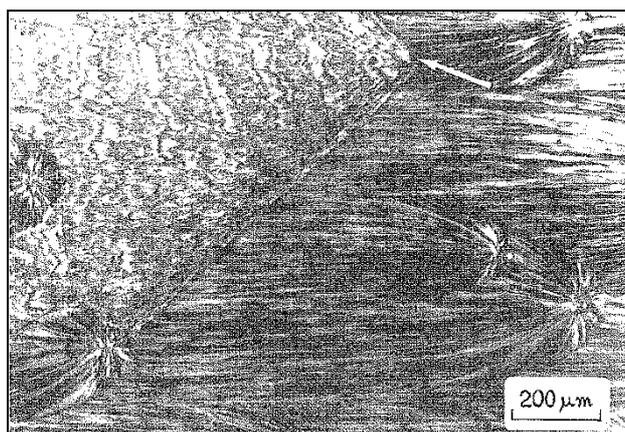


Figure 7 : Croissance de phase β à partir d'un germe α (flèche blanche), d'après [26]

En complément de ces observations par microscopie, le recours à des mesures de diffraction des rayons X (DRX) aux grands angles (ou WAXS : wide-angle X-ray scattering) permet de discriminer ces deux phases, ainsi que la phase γ (décrite plus loin). Le terme DRX sera employé dans la suite de cette étude pour désigner cette technique d'analyse. A titre d'exemple, les diffractogrammes de ces deux phases sont représentés sur la Figure 8 [7]. Les valeurs de leurs principaux pics sont répertoriées dans le Tableau 2.

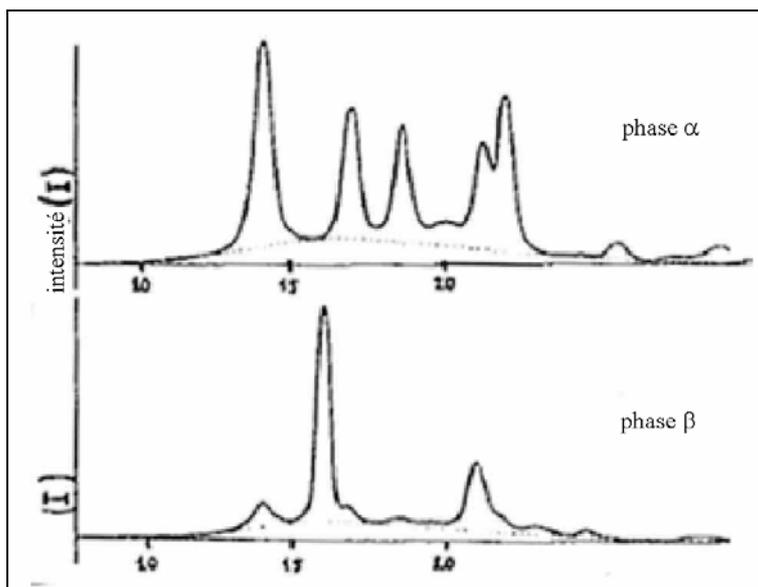


Figure 8 : Diffractogrammes de la phase α en haut et de la phase β en bas, d'après [7]

α (110)	β (210)	β (300)	α (040)	α (130)	γ (117)	β (301)	α (111)	α (131)
14-14,1°	14,2°	16-16,1°	16,9-17°	18,5-18,6°	20,4-21°	21-21,2°	21,1-21,4°	21,9-24,6°

Tableau 2 : Valeurs en 2θ des pics principaux relatifs aux plans cristallographiques des phases α , β et γ du polypropylène (références : [19, 27-29])

Une autre technique permet de révéler la présence de phase β : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry). A titre d'exemple, Labour [9] présente un thermogramme dans lequel deux pics distincts ont été distingués (Figure 9), caractéristiques de la fusion de deux types d'entités cristallines.

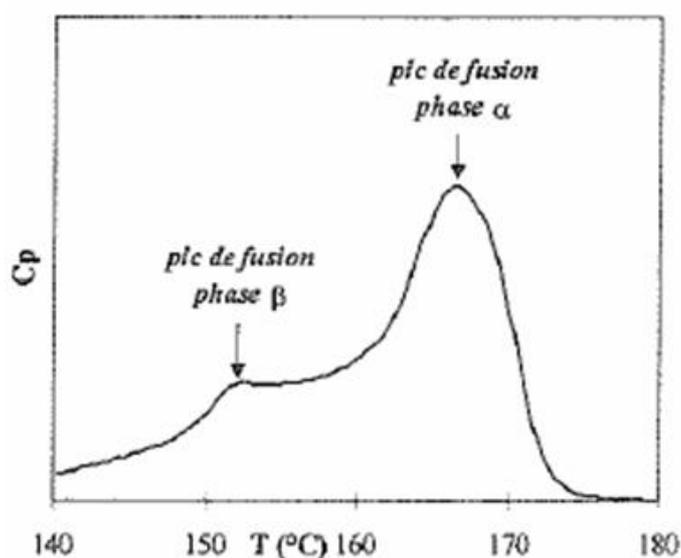


Figure 9: Thermogramme du PPI suite à un traitement thermique spécifique, d'après [9]

Outre les différences présentées dans cette partie, les phases α et β croissent selon des superstructures sphérolitiques distinctes. Ce point sera décrit dans le § I. 2. c).

Après avoir décrit les deux principales phases rencontrées dans le PPI, nous présentons les deux autres phases cristallines rapportées dans la littérature lors de la cristallisation du PPI : une phase γ ou triclinique et une phase dite "smectique". Les conditions de formation de ces deux phases résultent de conditions spécifiques de mise en œuvre ([1, 7, 8, 18, 30-40]).

✓ La structure γ triclinique

Cette forme cristalline, relativement rare, possède une compacité supérieure à celle de la structure monoclinique (densité du cristal de 0,954 contre 0,936 pour la structure monoclinique [41]) mais présente une température d'équilibre et une chaleur latente de fusion plus faibles. Sa température de fusion serait comprise entre 150 et 160°C, dans le cas d'échantillons de PPI de masse molaire élevée et cristallisés sous pression [33]. Les paramètres de cette maille rapportés dans la littérature, de type triclinique [7] ou orthorhombique [31] selon les auteurs, sont :

<i>triclinique :</i>	<i>orthorhombique :</i>
a = 6,47 – 6,60 Å	a = 8,54 Å
b = 10,65 – 10,71 Å	b = 9,93 Å
c = 6,49 – 6,80 Å	c = 42,41 Å
$\alpha = 90^\circ ; \beta = 99^\circ ; \gamma = 99,07 - 99,40^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Cette structure apparaîtrait lors de la cristallisation du PPI sous très fortes pressions (> 100 MPa) associées à de faibles vitesses de refroidissement [42]. A titre d'exemple, Zipper *et al.* [18] ont observé sur des plaques injectées que la quantité de phase γ , présente dans les couches fortement cisailées, augmentait avec une augmentation de pression, pour des PPI de masse élevée. Kalay et Bevis [43] ont confirmé ce résultat en montrant que des taux de cisaillement élevés ou des vitesses d'injection importantes étaient nécessaires pour la germination de cette phase.

Cette forme cristalline est caractérisée par le fait, unique dans les polymères, que les axes des chaînes ne sont pas parallèles (Figure 6c) [4, 31].

✓ La structure mésomorphe

La dernière structure observée lors de la cristallisation du PPI est une phase particulièrement instable dite smectique, ou mésomorphe. Sa densité serait de 0,916 [41]. Elle a été étudiée entre autres par Natta [1], Vittoria [32] ou Fugier [8]. Sa structure précise soulève encore des interrogations à l'heure actuelle. Néanmoins, certains auteurs [30, 36, 37, 39, 40, 44] ont montré que cette phase se formerait lors du refroidissement rapide du polymère. Coccorullo *et al.* [39] ont montré que la formation de cette phase interviendrait pour des vitesses de refroidissement supérieures à - 80°C/s. Elle deviendrait même majoritaire pour des vitesses de refroidissement supérieures à - 150°C/s [36]. D'après La Carubba *et al.* [38], une augmentation de pression aurait le même effet sur la transformation de la phase α → smectique qu'une augmentation de la vitesse de refroidissement.

Enfin, mentionnons les travaux de Gezovich et Geil [35], qui ont montré qu'il était préférable de tremper l'échantillon jusqu'en-dessous de T_g afin d'éviter que la structure smectique ne se réorganise en phase α .

Ces différents auteurs ont eu recours à des mesures de DRX pour identifier cette structure mésomorphe (Figure 10) [8], avec deux pics larges, à 16° et 22° environ.

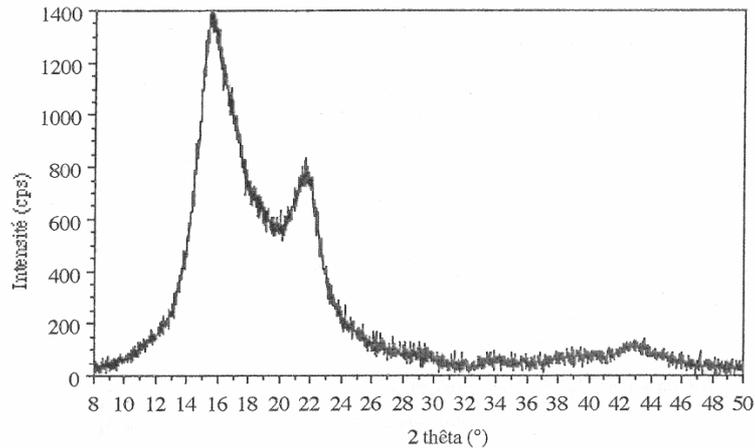


Figure 10 : Diffractogramme d'un polypropylène trempé, associé à de la phase smectique, d'après [8]

I. 2. b) A l'échelle de la centaine d'Angströms

La morphologie des polymères semi-cristallins à l'échelle de la centaine d'Angströms est caractérisée par une alternance de régions amorphes et cristallines, définissant une structure lamellaire où les chaînes macromoléculaires sont organisées selon les trois modèles (Figure 11) [8].

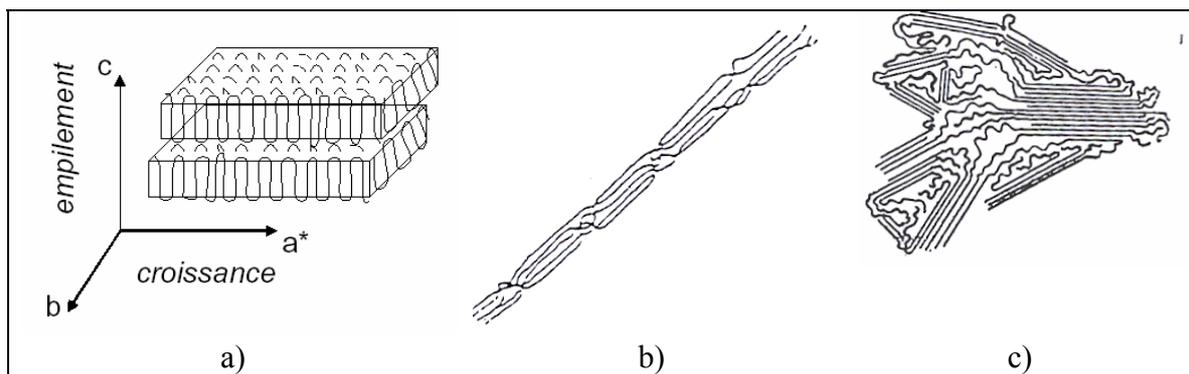


Figure 11 : Modèles d'arrangement des chaînes dans les polymères semi-cristallins :

(a) lamelles à chaînes repliées, (b) lamelles à chaînes étendues, (c) micelles à franges, d'après [8]

✓ **Modèle lamellaire à chaînes repliées**

Les cristallites sont constituées d'un empilement de lamelles à chaînes repliées. Les lamelles sont séparées par des zones amorphes et reliées entre elles par des molécules de liaison. Les zones amorphes sont constituées non seulement de ces dernières, mais également par les extrémités des chaînes, des enchevêtrements et de chaînes indépendantes. Dans le cas du PPI, un tel modèle a été observé lors d'une cristallisation en condition isotherme à hautes températures et en absence de sollicitation mécanique.

✓ **Modèle lamellaire à chaînes étendues**

Ce modèle est constitué par une alternance de lamelles cristallines à chaînes étendues parallèles entre elles et de zones amorphes. Ce modèle a été observé lors de la sollicitation d'échantillons à de fortes déformations [45].

✓ **Modèle lamellaire à micelles à franges**

Ce modèle décrit les cristallites comme des faisceaux de chaînes parallèles, qui participent à plusieurs cristallites distinctes et aux phases amorphes intermédiaires. Ce modèle a été observé lors de la cristallisation du PPI sous haute pression et basse température ou après étirage à l'état solide [8].

Ces trois modèles, considérés comme des arrangements limites, peuvent coexister. Ils peuvent être caractérisés par leur périodicité moyenne, quantifiée par leur longue période, et l'épaisseur des lamelles cristallines. Dans le cas du PPI, les épaisseurs des lamelles, calculées notamment à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction des rayons X selon l'équation de Scherrer (*cf.* chap. II), ou mesurées directement par des observations en microscopie électronique à balayage, sont comprises entre 5 et 50 nm [18, 30, 43, 46-48].

I. 2. c) A l'échelle du micron

Lors du refroidissement du polymère depuis l'état fondu, différentes superstructures cristallines peuvent se former en fonction des conditions extérieures. Dans tous les cas, on différencie les phénomènes de germination de ceux associés à la croissance. La germination homogène s'initie à partir de germes ou d'auto-germes présents dans le polymère alors que la germination hétérogène s'amorce à partir de la surface de corps étrangers, tels que des charges, des fibres, ou à une échelle supérieure les parois d'un moule. Dans la suite de ce paragraphe, nous allons décrire les différentes structures cristallines observées dans le cas du PPI à l'échelle du micron en conditions statiques ou dynamiques.

✓ **Cristallisation en condition statique**

Lors de la cristallisation statique du PPI depuis l'état fondu, un grand nombre de travaux ont montré qu'une superstructure cristalline particulière, appelée sphérolite, se développait, dont les dimensions peuvent dépasser 100 μm [3, 21, 22, 46, 49]. Un sphérolite est constitué en général de lamelles cristallines orientées radialement par rapport à un germe central et séparées par de la phase amorphe (Figure 12). Aux plus faibles températures de cristallisation, une croissance tangentielle des lamelles par épitaxie est également possible afin d'occuper tout le volume disponible.

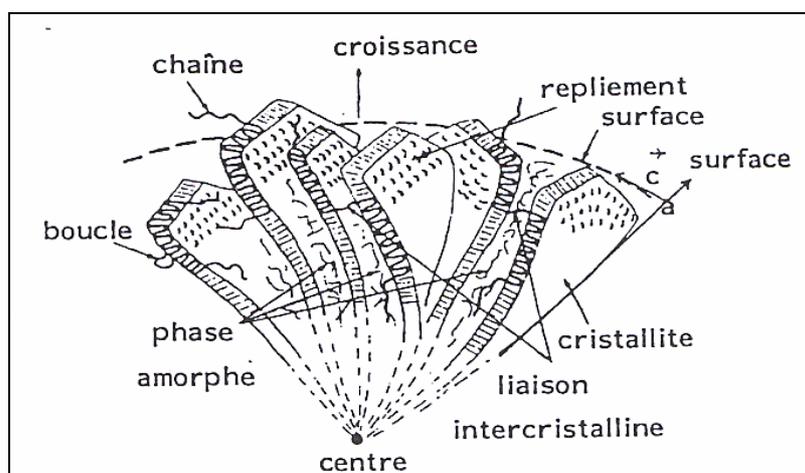


Figure 12 : Représentation schématique de l'organisation sphérolitique [8]

Dans le cas du PPI, différentes formes de sphérolites ont été relevées. Keith *et al.* [49] ont par exemple différencié 5 types de sphérolites en fonction des conditions de cristallisation. Cette

séparation a été effectuée par les auteurs selon leur niveau de biréfringence, dépendant de la proportion entre lamelles radiales et tangentielles (Tableau 3) (plus la biréfringence tend vers des valeurs positives, plus il y a de lamelles tangentielles). Notons que les différents sphérolites présentés ici ne contiennent qu'une seule phase cristalline (α ou β) et que les domaines de températures indiqués dans le Tableau 3 peuvent être déplacés de plusieurs degrés selon les conditions opératoires et la nature du PPI. Norton et Keller [46] et Varga [22] ont confirmé et complété ces résultats. Norton et Keller [46] se sont en particulier intéressés à décrire l'organisation des lamelles cristallines dans ces différents types de sphérolites tandis que Varga [22] a travaillé sur l'influence des cycles thermiques sur la forme de sphérolites, avec en particulier la mise en évidence de sphérolites sous forme d'anneaux composés à la fois de phases α et β .

Type	Phase	Biréfringence	Température de cristallisation T_c
I	α	faiblement positive	$T_c < 134^\circ\text{C}$
II	α	faiblement négative	$T_c > 138^\circ\text{C}$
mixte	α	mixte	$134 < T_c (\text{°C}) < 138$
III	β	fortement négative	$110 < T_c (\text{°C}) < 128$
IV	β	négative, sphérolites annelés	$128 < T_c (\text{°C}) < 132$

Tableau 3 : Caractéristiques des cinq types de sphérolites du PPI selon leur niveau de biréfringence, d'après [46, 49]

D'après Norton et Keller [46], le centre de germination des sphérolites de phase α est ponctuel. Les lamelles croissent dans un premier temps selon une structure dite quadratique (Figure 13a). Puis, aux plus faibles températures de cristallisation, des lamelles secondaires, se développant dans une direction tangentielle par rapport aux lamelles primaires, viennent relier ces dernières. Ce phénomène est désigné par le terme "cross-hatching" (Figure 13b). Le taux de lamelles tangentielles est corrélé au changement de biréfringence entre les sphérolites de type I et II : s'il n'y a pas de lamelles tangentielles, les sphérolites sont de type II.

Dans le cas de sphérolites composés de phase β , le centre de germination serait un agrégat unidirectionnel de cristaux sur lequel viennent se greffer d'autres lamelles. La structure sphérolitique se développe alors sous la forme d'une gerbe divergente, avec une croissance radiale des lamelles cristallines, l'axe des chaînes restant tangentiel à la surface du sphérolite [49] (Figure 13c). Norton et Keller [46] ont confirmé ce résultat en observant, sur du PPI cristallisé en forme β , une organisation régulière des lamelles cristallines dans le sphérolite. Cette structure ne permet pas le branchement de lamelles secondaires, contrairement aux sphérolites de forme α .

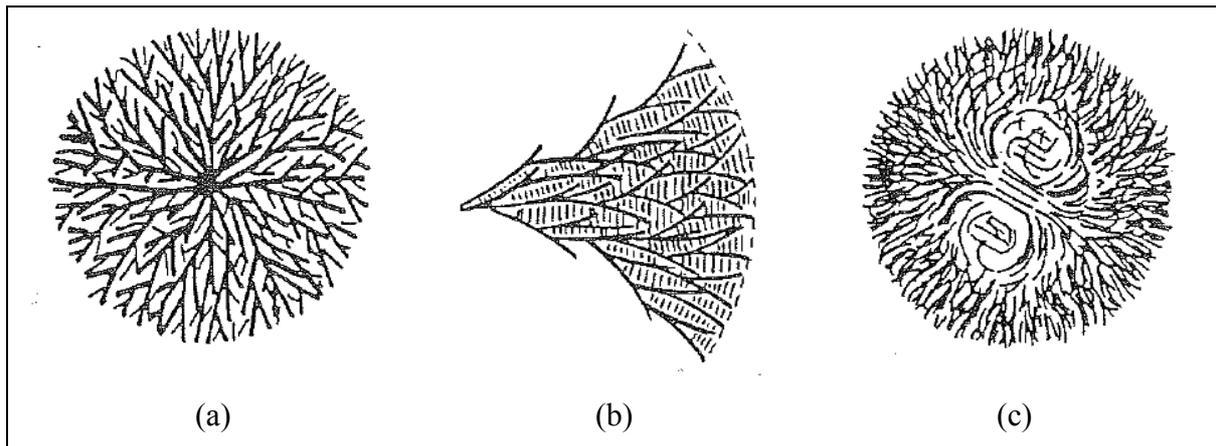


Figure 13 : Schéma (a) d'un sphérolite α , (b) du "cross-hatching", et (c) d'un sphérolite β , d'après [46]

Castelein *et al.* [50] ont différencié ces deux populations de sphérolites (de type α et β) sur du polypropylène mis en œuvre par intrusion (Figure 13). Cette technique particulière de mise en œuvre induit en réalité de faibles cinétiques de refroidissement. Il a été montré qu'un tel procédé pouvait générer une quantité importante de phase β au cœur de la plaque, avec des sphérolites d'une taille voisine de 120 μm . D'après ces auteurs, aucune phase β ne s'initierait en surface des pièces. De même, des pièces injectées (méthode traditionnelle) en PPi avec un agent de germination de la phase β présentent en surface une quantité de phase β faible [13] voire inexistante [12].

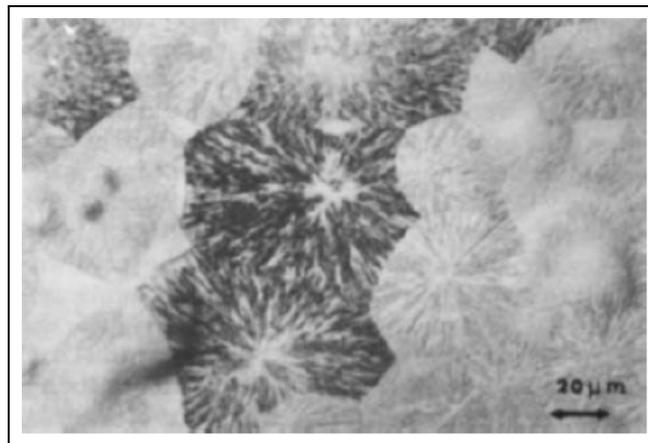


Figure 14 : Observations en microscopie optique (en mode fond sombre) d'un PPi mis en œuvre par intrusion : les sphérolites de phase β apparaissent plus foncés que les sphérolites de phase α , d'après [50]

✓ Cristallisation en condition dynamique

Lors de son refroidissement depuis l'état fondu, si le polymère est soumis à des conditions particulières telles que des contraintes mécaniques, des gradients thermiques importants, voire est en contact avec une surface étrangère, d'autres structures cristallines peuvent se développer à l'échelle du micron.

⇒ Influence de l'application d'un cisaillement sur la structure cristalline du PPi

L'application de contraintes de cisaillement pendant la phase de refroidissement du PPi peut générer la formation de structures autres que celles rapportées précédemment, à savoir des

ellipsoïdes, des disques en forme de gerbes, ou des cylindrites (Figure 15), à intensité d'écoulement croissante [51].

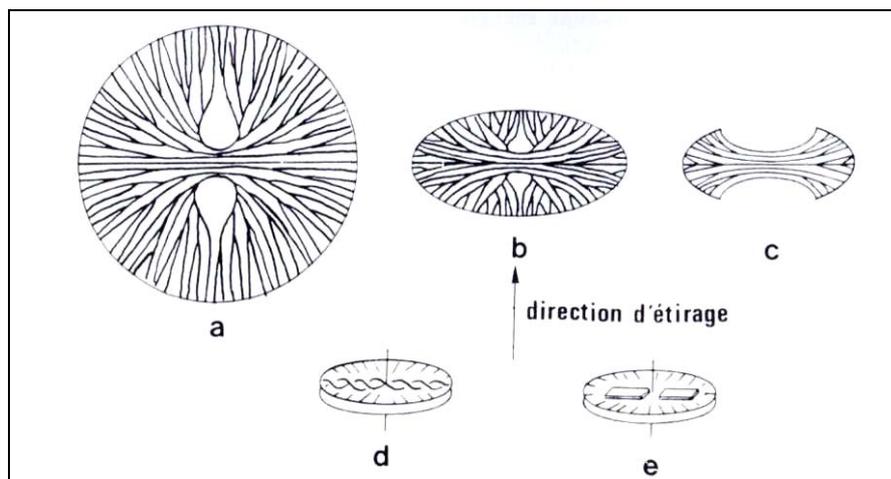


Figure 15 : Evolution des morphologies cristallines en fonction du taux d'étirage

a) sphérolites (conditions statiques); b) sphérolites aplatis en ellipsoïde ; c) disque en forme de gerbe ; d), e) cylindrites, d'après [51]

Une structure particulière a été identifiée puis largement étudiée à partir des années 1960, les shish-kebabs. Il s'agit de structures allongées, dont la croissance des lamelles cristallines est bidirectionnelle. Ils ont été découverts par Keller et Machin dans le cas du polyéthylène (PE) [52], puis révélés par Clark et Spruiell dans le cas du PPI [53]. Un grand nombre d'auteurs ont alors cherché à comprendre l'origine de la germination puis de la croissance d'une telle structure, en particulier à partir de mesures rhéologiques couplées à des observations microscopiques. Zhang *et al.* [24, 47] ont par exemple analysé l'influence du taux de cisaillement sur la formation de ces structures orientées (Figure 16).

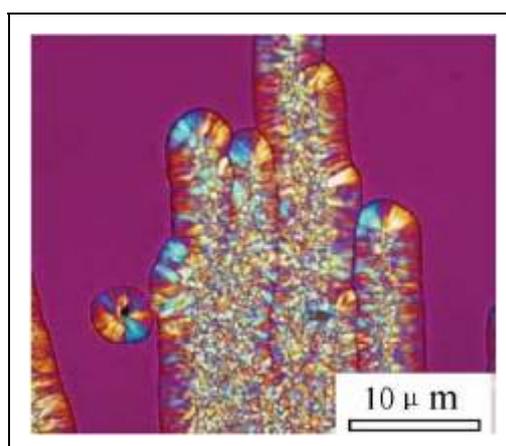


Figure 16 : Observations en microscopie optique en lumière polarisée de la formation de shish-kebab, après application d'un cisaillement de $0,5 \text{ s}^{-1}$ à 140°C , d'après [24]

La croissance de shish-kebabs peut également être suivie à partir de clichés de SAXS-2D, comme le montre la Figure 17 ([54]). En effet, les mesures de diffusion des rayons X aux petits angles ou SAXS (small-angle X-Ray scattering), sont complémentaires aux mesures WAXS car elles permettent de suivre la nucléation puis la croissance de ces entités de taille importante.

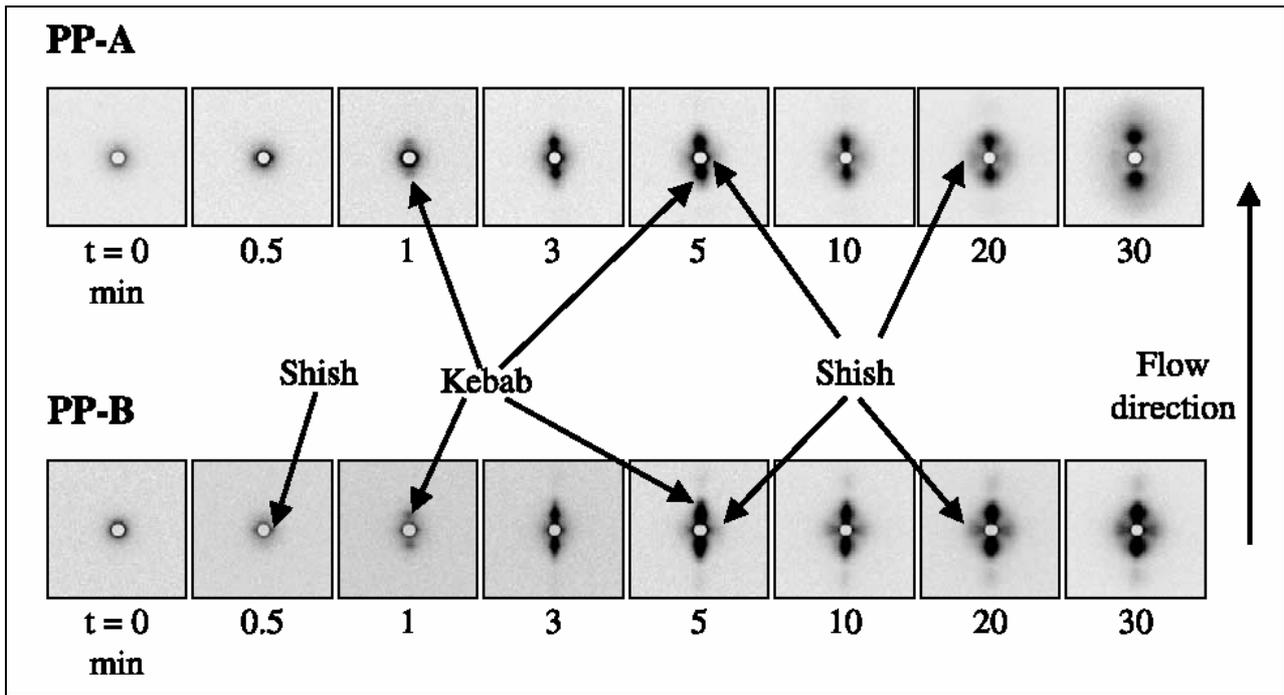


Figure 17 : Clichés de SAXS-2D de deux PPI (la masse molaire du PP-B est supérieure à la masse molaire du PP-A), en fonction du temps après l'application d'un cisaillement (60 s^{-1} pendant 5 s à une température de 155°C), d'après [54]

Les clichés à $t = 30 \text{ min}$ montrent deux maxima de l'intensité diffractée en forme de goutte d'eau dans la direction de l'écoulement, qui peuvent être attribués à des structures lamellaires de type kebab qui sont perpendiculaires à la direction de l'écoulement. Les clichés du PP-B présentent un maximum d'intensité dans la direction normale à l'écoulement, qui peut être attribué à la présence de shish (orientés dans la direction de l'écoulement). Les shish se formeraient dans un premier temps. Ils se présentent sous la forme de lamelles cristallines étendues et orientées, considérés comme des germes allongés ou "row nuclei", favorisant la germination puis la croissance épitaxiale de kebabs. Ces derniers se présentent sous la forme de lamelles à chaînes repliées, croissant avec un angle de 80° par rapport aux lamelles étirées (shish) [42]. Nous reviendrons sur les mécanismes de croissance de ces structures dans le paragraphe II. 2. f).

⇒ Influence de gradients thermiques sur la structure cristalline du PPI

Si des gradients thermiques importants sont appliqués lors de la cristallisation du PPI, la croissance des sphérolites va être fortement perturbée. A titre d'exemple, Lovinger et Gryte [55] ont montré que les sphérolites pouvaient prendre une forme parabolique en présence de forts gradients thermiques. Le modèle proposé par ces auteurs a notamment permis de mettre en évidence que les cristaux, croissant dans la direction des températures croissantes, s'incurvent peu à peu pour devenir parallèles au gradient thermique. Une étude expérimentale *a posteriori* a confirmé cette interprétation [26] (Figure 18).

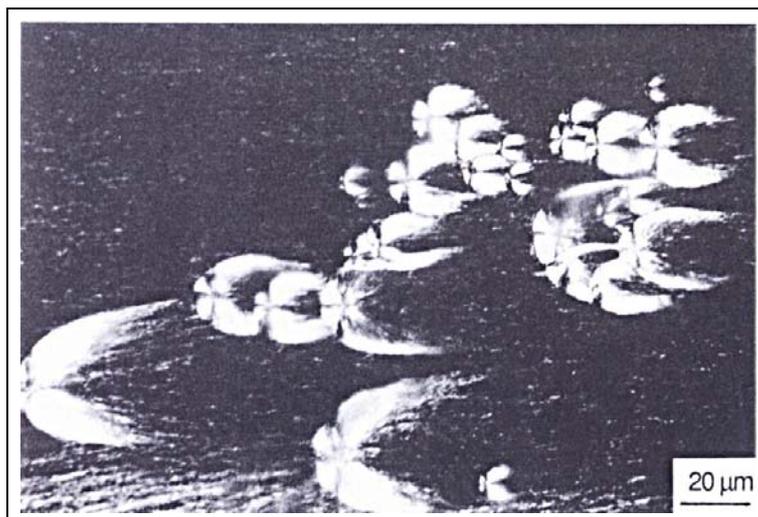


Figure 18 : Croissance de sphérolites de type α paraboliques suite à l'application d'un gradient de températures lors de la cristallisation du PPI (horizontal, température plus élevée à droite), d'après [26]

Il a par ailleurs été montré que l'application de gradients thermiques importants favorisait la formation et le développement de la phase métastable dite smectique. En effet, suite à la trempe du PPI depuis l'état fondu jusqu'à des températures inférieures à T_g , Gezovich et Geil [35] ont mis en évidence, à l'aide d'observations par microscopie électronique à balayage, la formation de sphérolites de faibles dimensions (comprises entre 0,6 et 1 μm), constitués majoritairement de phase smectique, quantifiée à partir de mesures en DRX. Fugier *et al.* [8] ont clairement montré que la phase smectique était constituée de microcristallites de très faible perfection, et que la formation de cette phase nécessitait des conditions spécifiques de mise en œuvre, parmi lesquelles de grandes vitesses de refroidissement. Selon ces auteurs, de nombreuses structures biréfringentes de faible taille inférieure au micron sont visibles en lumière polarisée, elles pourraient être assimilées à des petits nodules. Selon Coccorullo *et al.* [39], la phase smectique serait majoritaire pour une vitesse de refroidissement supérieure ou égale à 80°C/s. Ils ont évalué cette vitesse à une température de 70°C, qui correspond à la température à laquelle le maximum du PPI serait cristallisé [44]. Ils ont mis par ailleurs en évidence la formation de sphérolites de phase α d'environ 4 μm , isolés dans de la phase smectique, sur des échantillons traités chimiquement.

⇒ Influence de la présence d'une surface étrangère sur la cristallisation du PPI

De nombreux phénomènes de germination hétérogène ont été mis en évidence dans la littérature, notamment lors du refroidissement de PPI en contact avec des surfaces étrangères [56]. Une germination préférentielle des entités cristallines a été notée sur ces surfaces ; la cristallisation se développant ensuite dans une direction perpendiculaire à cette surface solide. Ce mécanisme dépend fortement des conditions de mise en œuvre, dont le taux de cisaillement [57].

Un autre phénomène, fréquemment rencontré et discuté dans la littérature, concerne la transcristallinité du PPI. Elle peut être définie comme la germination et la croissance d'entités cristallines de nature difficile à identifier, généralement associée à plusieurs formes cristallines. Un tel phénomène a été observé dans du PPI renforcé par des fibres de différentes natures telles que du verre, du carbone ou de l'aramide [58]. Dans les deux derniers cas, la transcristallisation serait de type α . En présence de fibres d'aluminium [23], la transcristallisation du PPI serait initiée par cisaillement depuis l'état fondu (Figure 19). Dans un premier temps, une croissance cylindrique de la phase α se développerait à partir de germes disposés le long des fibres (appelés "row nuclei"). Une deuxième phase se développerait ensuite à partir de la surface des fibres (ici phase β). Elle se

développerait jusqu'à interférer avec les sphérolites α s'initiant loin des renforts. Selon ces auteurs, la phase β apparaîtrait pour une température de cristallisation de 137°C, température où sa vitesse de croissance est maximale. Selon ces auteurs, la coexistence de ces deux phases pourrait également intervenir en l'absence de fibres de renfort.

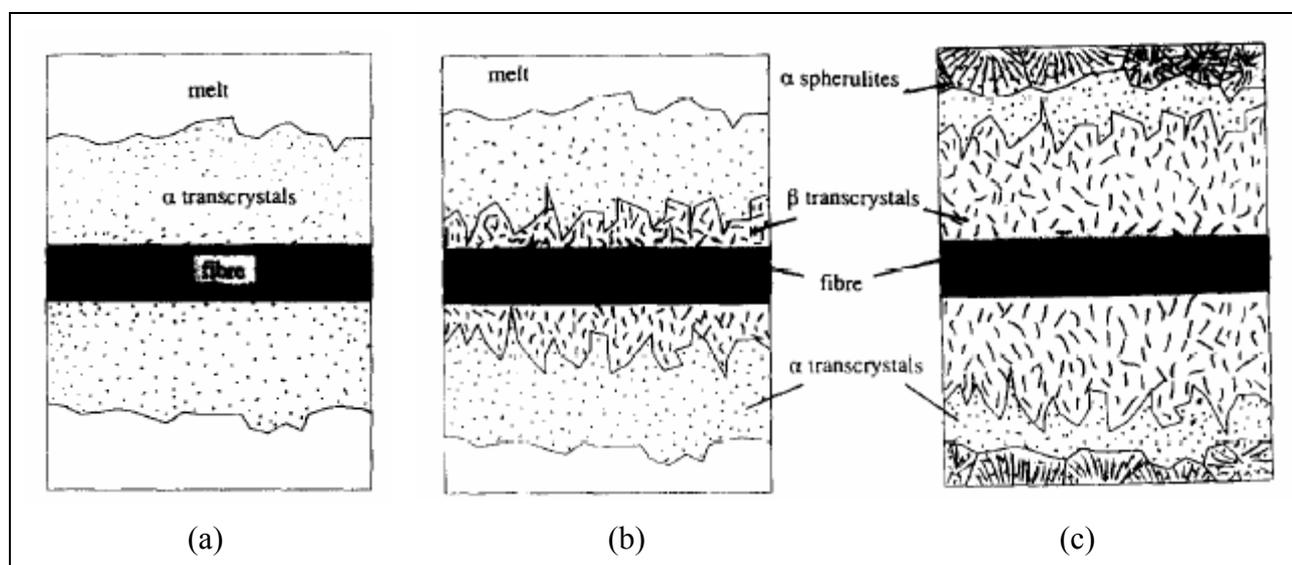


Figure 19 : Modèle de transcrystallisation proposé par Peron et al. [23] ; a) croissance cylindrique α , b) croissance irrégulière de phase β , c) fin de la croissance β lors de l'interférence avec les sphérolites α à cœur

Dans les zones transcrystallines, l'effet de croissance des phases cristallines parallèlement au gradient thermique, proposé par Lovinger et Gryte, peut s'ajouter à l'effet de germination dû à la paroi solide [59]. Fitchmun et Newman [60] ont montré, sur des plaques compressées de PPI, que le phénomène de transcrystallinité dépendait également de la nature du matériau utilisé entre le polymère et le moule. Ainsi, des films d'aluminium auraient une faible activité de germination sur le PPI, alors que des films de polyéthylène téréphtalate favoriseraient la transcrystallinité du PPI. Ces auteurs ont également mis en évidence que, contrairement aux idées reçues, la vitesse de refroidissement seule n'aurait pas d'effet sur ce phénomène. Il semblerait même que la germination de structures transcrystallines serait favorisée pour de faibles vitesses de refroidissement. Enfin, dans le cas de cristallisation isotherme, ils observent que la transcrystallinité est favorisée à des températures de cristallisation élevées (de l'ordre de 130°C).

I. 2. d) Influence de l'ajout de charges

Les différents travaux précédents ont montré que la germination et la croissance des entités cristallines dans le PPI ne sont pas seulement dépendantes des conditions extérieures de cristallisation (température, taux de cisaillement), mais également de la nature du moule ou de la présence de charges. Ces dernières sont aujourd'hui couramment employées dans le but non seulement de réduire le coût du matériau mais également d'accroître les propriétés mécaniques ou de conférer de nouvelles propriétés (électriques, résistance au feu, ...) aux matériaux organiques. Les charges peuvent également jouer un rôle d'agent de germination, des phases α ou β . Pukanszky *et al.* [61], Denac *et al.* [62] et Deshmane *et al.* [63] ont montré que le talc [61, 62] ou la montmorillonite [63] pouvaient être considérés comme des agents de germination de la phase α alors que la cellulose favoriserait la nucléation de la phase β [64]. En ce qui concerne des charges telles que le noir de carbone ou le carbonate de calcium, elles favoriseraient modestement la

germination de la phase β , et uniquement si elles sont associées à des traitements thermiques particuliers [9, 65].

D'un point de vu industriel, l'efficacité des agents de germination est en règle générale mesurée par l'élévation de la température de cristallisation. Fillon [56] a, quant à lui, cherché à quantifier puis hiérarchiser l'action des charges sur la structure du PPI. Dans ce but, il a proposé un nouveau coefficient d'efficacité de germination, r , estimé à partir des modifications des exothermes de cristallisation :

$$r = \frac{T_{CN} - T_C}{T_{Cmax} - T_C} \times 100 \quad \text{Équation 1}$$

où : T_C est la température de cristallisation de l'homopolymère,
 T_{CN} est la température de cristallisation du polymère nucléé,
 T_{Cmax} est la température optimale de germination homogène.

Cet auteur a ainsi montré que l'efficacité d'un agent de germination dépend non seulement des interactions se développant entre ce dernier et la matrice organique mais également de l'état de dispersion de l'agent. La germination hétérogène est ainsi directement corrélée à la quantité d'interface entre les différentes phases. De façon analogue au renforcement des polymères, le rapport surface/volume doit être maximum.

Dans la suite de cet état de l'art, les influences respectives de l'addition de deux types de charges (le noir de carbone et le carbonate de calcium) et d'un pigment utilisé comme agent de germination de la phase β (la γ -quinacridone) du PPI seront décrites, car retenues dans cette étude.

✓ **Le noir de carbone (NC)**

L'influence de l'addition et du taux de noir de carbone (NC) sur la cristallinité du PPI a fait l'objet de nombreuses études [66]. Mucha *et al.* [66] ont par exemple montré que cette charge favoriserait le développement de la phase β , quelle que soit la température de cristallisation isotherme utilisée (de 126 à 134°C). Ces auteurs ont également observé que l'augmentation du taux de charges (de 2 à 30 % en masse) entraînerait une augmentation du taux de cristallinité du PPI, passant de 37 à 48 %. Ces résultats tendent à confirmer l'effet nucléant du noir de carbone.

D'autres auteurs [67, 68] ont analysé l'influence de la répartition de ces charges, structurées sous forme d'agrégats, sur la cristallisation du polypropylène. Selon Huang *et al.* [67], les agrégats de NC seraient principalement localisés dans la phase amorphe. Sur des plaques compressées de PPI renforcé par trois types de NC, Feng *et al.* [68] ont montré d'autre part que les particules et les agrégats de NC seraient distribués de manière relativement aléatoire dans les sphérolites, et non pas accumulés aux frontières intersphérolites. Ces auteurs ont par ailleurs proposé qu'une fine couche (de quelques nanomètres) de polymère amorphe se développerait à la surface des particules, sans pour autant affecter le taux de cristallinité macroscopique, constant et égal à 57 % environ.

✓ **Le carbonate de calcium (CaCO₃)**

Le carbonate de calcium est utilisé industriellement non seulement pour améliorer les propriétés mécaniques (rigidité) et l'aspect (blancheur) mais également pour réduire le coût du matériau. Afin de favoriser sa dispersion dans la matrice organique, il est généralement modifié par des traitements de surface, dont les principaux emploient de l'acide stéarique [9, 69, 70] ou des organo-silanes [71, 72].

Un certain nombre de travaux étudient son influence sur la cristallisation du PPI [9, 61, 69, 73]. Il a ainsi été montré que le CaCO₃ génère un faible effet nucléant [61, 73], suite à la faible

augmentation de la température de cristallisation T_c des mélanges. Cet effet serait en fait conditionné par l'énergie de surface des charges de CaCO_3 [9].

La présence de cette charge associée à des traitements thermiques ou de surface spécifiques favoriserait le développement de la phase β . Labour *et al.* [9, 69] ont par exemple montré, dans le cas de PP chargé avec 25 % en masse de CaCO_3 traité par de l'acide stéarique, que les pièces finales contenaient jusqu'à 50 % de phase β , alors que ce taux ne dépasse par 10 % dans le cas du polymère non renforcé. Ils ont également constaté que la phase β ne se forme qu'en présence de l'acide stéarique. En parallèle, ces auteurs mettent en évidence, en accord avec les résultats rapportés par ailleurs, que l'effet de cette charge sur le taux de cristallinité ou sur les dimensions des sphérolites est faible [61, 73].

✓ La γ -quinacridone (γ -QA)

Un pigment, la γ -quinacridone (γ -QA), est utilisé depuis de nombreuses années pour sa capacité à initier de la phase β dans le PPI. Afin d'accroître le taux de cette phase, des traitements thermiques particuliers sont employés. Le taux maximum de phase β est alors dépendant des caractéristiques du polypropylène, telles que sa masse molaire ou sa tacticité. A titre d'exemple, Sterzynski *et al.* [12] ont observé que le taux optimal de γ -QA pour initier la germination de la phase β dans du PPI injecté était de $5 \cdot 10^{-4}$ % en masse. Cependant, Duswalt et Cox [74] ont mis en évidence que l'effet du taux de γ -QA serait secondaire par rapport à la température de cristallisation utilisée pour initier sa germination. D'après eux, la température de cristallisation optimale serait de 116°C , résultat en accord avec les températures proposées par Turner Jones *et al.* [7] (entre 110 et 120°C en l'absence d'agent nucléant). Ullmann et Wendorff [30] ont, au contraire, observé que le maximum de phase β sur des pièces en PPI contenant 0,3 % de γ -QA serait obtenu pour une température de 50°C .

Cette différence de températures peut provenir soit des différents PPI utilisés, soit des taux variables d'agent de germination. Duswalt et Cox [74] ont également étudié l'influence de la vitesse de refroidissement (comprise entre $-2,5$ et $-80^\circ\text{C}/\text{min}$) sur la cristallisation du PPI contenant ce pigment. D'après ces auteurs, la phase β serait favorisée pour une vitesse de refroidissement égale à $-10^\circ\text{C}/\text{min}$, alors qu'elle serait de $-50^\circ\text{C}/\text{min}$ dans le cas du PPI non additivé [20]. Ce résultat tendrait à confirmer le rôle bénéfique de ce pigment sur la formation et le développement de la structure hexagonale du PPI.

I. 3. Microstructure de la phase amorphe

I. 3. a) Mobilité moléculaire

Afin de compléter cette étude sur la microstructure du PPI, les différentes relaxations associées à la phase amorphe de ce polymère sont décrites dans ce paragraphe. La Figure 20 présente l'évolution du facteur de perte, $\tan \delta$, du PPI en fonction de la température. On distingue trois relaxations différentes, à température croissante.

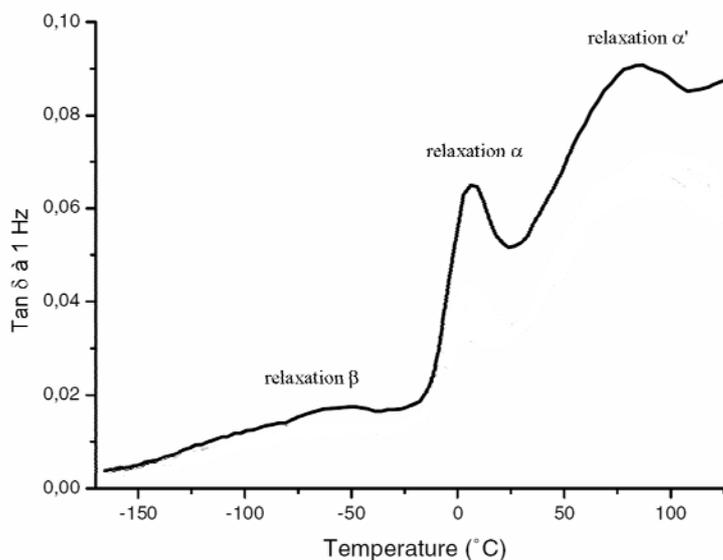


Figure 20 : Différentes relaxations mécaniques du PPI à 1 Hz. Facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température, d'après [75]

✓ *La relaxation sous-vitreuse, notée β*

La relaxation sous-vitreuse β , de faible amplitude, est observée sur un large intervalle de températures, comprises entre -120 et 0°C environ pour une fréquence de 1 Hz. Elle est associée à des mouvements localisés de chaînes carbonées dans la phase amorphe. Son énergie d'activation, faible, est comprise entre 50 et 100 kJ/mol [76].

✓ *La relaxation principale associée à la transition vitreuse, notée α*

La relaxation principale du PPI est généralement située entre -20 et 25°C pour une fréquence de 1 Hz. Elle caractérise la mobilité moléculaire à grande distance des chaînes de la phase amorphe, prenant en compte de 20 à 50 atomes de carbone [77, 78]. Son énergie d'activation est comprise entre 400 et 850 kJ/mol [79].

Le pic de relaxation α apparaît plus large dans un polymère semi-cristallin que dans un amorphe pur, ce qui a été souvent interprété comme la superposition de deux relaxations correspondant à deux régions dans la phase amorphe : l'amorphe "libre" (éloigné des lamelles cristallines) et l'amorphe "lié" (proche des lamelles cristallines) [80].

✓ *La relaxation α'*

Cette relaxation α' est également étendue et située entre 25 et 120°C pour une fréquence de 1 Hz. L'origine de cette relaxation reste cependant controversée. En effet, certains auteurs l'associent seulement à la phase cristalline [81], alors que d'autres la relie à un mécanisme

associant les phases amorphe et cristalline [77]. Quoi qu'il en soit, cette relaxation requiert moins de mouvement coopératif que la relaxation α , comme l'indique son énergie d'activation plus faible (~ 150 kJ/mol). Labour [9] a relié cette relaxation au comportement plastique du PPI.

I. 3. b) Influence de la cristallinité sur la mobilité moléculaire de la phase amorphe

Jourdan *et al.* [79] ont montré que l'intensité de la relaxation α est sensible au degré de "réticulation physique" de la phase amorphe par la phase cristalline. Selon ces auteurs, l'épaississement et le degré de perfection des lamelles cristallines induiraient une diminution des interactions entre phases cristalline et amorphe. La mobilité moléculaire globale de la phase amorphe serait alors accrue.

D'autre part, selon Labour [9], l'augmentation de l'épaisseur et/ou de la perfection des lamelles cristallines engendre une diminution de l'intensité de la relaxation α' , et son décalage vers les hautes températures. Ces résultats ont été confirmés par Arranz-Andrés *et al.* [76].

Labour [9] associe par ailleurs l'augmentation du taux de phase β à une augmentation de l'intensité du pic de relaxation α' et son décalage vers les basses températures. Grein *et al.* [82] proposent au contraire de différencier les influences respectives des phases α et β , non pas sur la relaxation α' , mais sur la relaxation associée à T_g (Figure 21). Notons cependant sur cette figure que la partie réelle du module d'Young est plus affectée par la forme cristalline (α ou β) majoritaire dans le PPI que les propriétés dissipatives (E'' et $\tan \delta$).

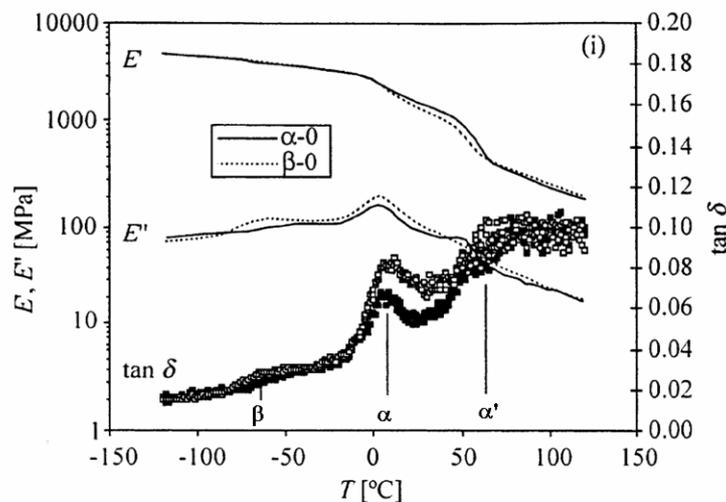


Figure 21 : Module de conservation E' , module de perte E'' et facteur de perte $\tan \delta$. Cas du PPI- α (cristallisé en phase α) et PPI- β (nucléé à l'aide d'un agent de germination)

II. Influence du procédé d'injection sur la structure du PPI

Le moulage par injection est l'une des méthodes les plus courantes de mise en œuvre des polymères, notamment lors de la transformation des polyoléfinés. En quelques secondes, à partir de matière solide, on peut obtenir une ou plusieurs pièces finies, de géométrie complexe, en grande série. Ce processus de transformation de la matière induit des effets considérables de gradient de températures (depuis l'état fondu jusqu'au contact avec un moule régulé ou non en température), et des contraintes élongationnelles ou de cisaillement. Nous avons pu voir dans la partie I. 2. c) que la microstructure du polypropylène est fortement influencée par les conditions dans lesquelles a lieu le processus de cristallisation. Ainsi, il convient de décrire en détails ce procédé de mise en œuvre, puis d'étudier ses conséquences sur la microstructure du PPI.

II. 1. Description du procédé de moulage par injection

Le principe du moulage par injection consiste à fondre (ou plastifier) la matière sous forme solide avant de l'injecter à travers filière, canaux, puis seuil dans un moule régulé en température. Pendant la phase de refroidissement, un retrait de la matière a lieu compte tenu de son changement d'état thermodynamique, qui peut être prédit à l'aide des courbes PVT. Afin de combler ce retrait, de la matière est continûment ajoutée dans le moule sous pression, dite pression de maintien. Enfin, l'ouverture du moule et l'éjection de la pièce s'effectuent lorsque le polymère s'est solidifié, c'est-à-dire lorsque la pièce a pris la forme de l'empreinte sans pour autant être totalement refroidie à cœur. Ces différentes étapes sont décrites dans la suite de ce paragraphe.

II. 1. a) La plastification

Le polymère solide est introduit dans la trémie. Il passe progressivement de l'état solide à l'état fondu, en progressant le long d'une vis chauffée par des colliers chauffants. La plastification a lieu dans ce système dit de vis-fourreau, où l'épaisseur de matière fondue ne dépasse pas 100 μm . Ce changement d'état de la matière est dû non seulement à l'énergie thermique apportée par les colliers chauffants, mais également par le cisaillement de la matière dû au faible espace présent entre vis et fourreau.

II. 1. b) Le remplissage

A l'extrémité de la vis, la matière chauffée est injectée dans le moule, à débit imposé, au niveau de la buse d'injection. La cavité se remplit alors de matière. Comme le moule est régulé en température, la matière en surface du moule commence à se figer dès les premiers instants de l'injection. Le reste de matière s'écoule, les efforts de cisaillement entre la matière solidifiée et la matière à l'état fondu sont alors importants. Ces effets de cisaillement peuvent provoquer un échauffement local, selon les vitesses d'injection et l'épaisseur des pièces [83].

La nature de l'écoulement au niveau de l'avancement du front de matière pendant la phase de remplissage a été précisément décrite par Tadmor [84]. Au niveau du front de matière, les vitesses sont légèrement divergentes, à cause de la différence de vitesse entre le centre de l'écoulement et la surface du moule, mais aussi à cause du front de solidification qui s'épaissit avec le temps et se déplace de la surface vers le cœur. Si l'on observe la cartographie des vitesses dans un repère lié au

front de matière (Figure 22), apparaît alors le célèbre effet fontaine, qui génère également un écoulement élongationnel.

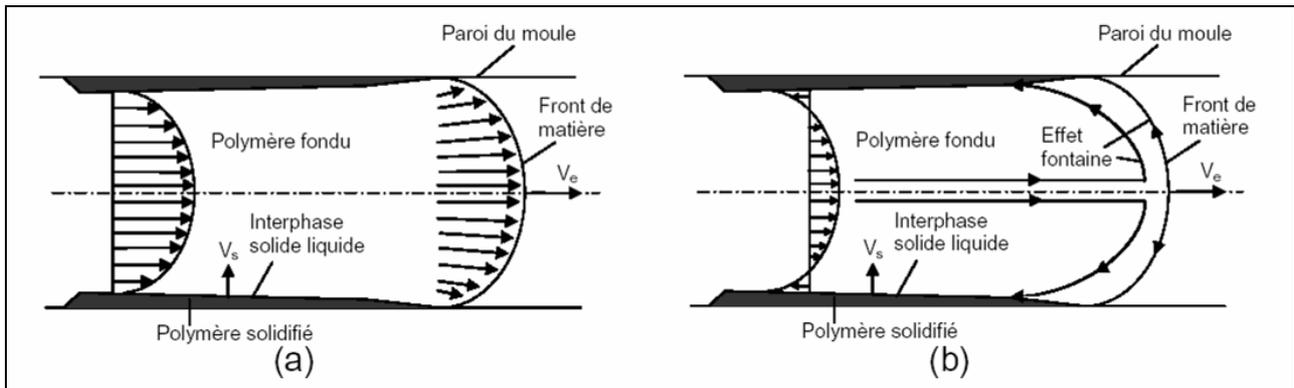


Figure 22 : Champ de vitesses lors du remplissage de la cavité d'un moule d'injection. (a) repère fixe, (b) repère lié au front de matière

La pression d'injection, contrôlée pendant le cycle, est conditionnée par la vitesse d'injection, imposée. L'évolution de la pression dans la cavité est présentée sur la Figure 23.

II. 1. c) Le compactage – maintien

Lorsque que la matière a rempli la cavité, une pression de maintien ou de post-compactage, est appliquée jusqu'à l'éjection des pièces. Cette pression permet de compenser les effets de retrait de la matière comme indiqué précédemment.

La pression de maintien représente généralement 70 à 80 % de la pression d'injection. Notons que lorsque le canal reliant la buse au moule est solidifié, il n'y a plus de compactage possible.

La Figure 23 présente un exemple d'enregistrement des pressions hydraulique, dans la buse et dans la cavité d'un moule en fonction du temps [19]. On peut noter la décroissance continue au cours du temps de la pression dans la cavité induite par le volume décroissant de polymère injecté dans cette phase et du caractère viscoélastique de ces matériaux.

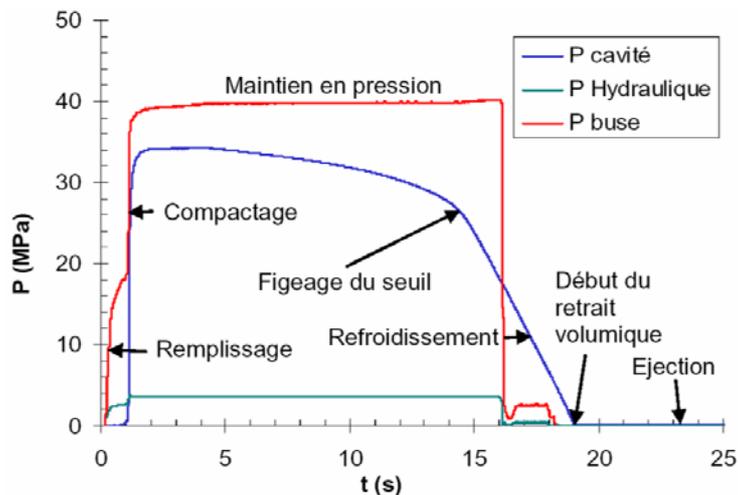


Figure 23 : Variations des pressions lors de l'injection de pièces plastiques, d'après [19]

II. 1. d) Le refroidissement

La dernière phase de ce procédé consiste à refroidir les pièces plastiques afin qu'une partie des pièces se solidifie et ne se déforme pas lors de la phase d'éjection. Cette phase est alors étroitement liée aux températures caractéristiques du polymère (T_g et T_f) et de ses propriétés thermiques, dont la diffusivité. Cette phase s'achève après éjection des pièces, *i.e.* à l'air libre.

II. 2. Morphologies induites par le procédé d'injection

Nous venons de voir que la solidification des polymères est un processus complexe, qui génère des champs de contraintes importantes et variables. Un tel procédé engendre donc une morphologie complexe des pièces dans leur épaisseur [16-19, 29, 43, 48, 53, 85-88]. Dans la littérature, une telle morphologie a été désignée par le terme « cœur-peau ». Selon les auteurs, le nombre de couches distinctes dans l'épaisseur des pièces injectées varie entre 2 et 6 [16-18, 29, 43, 48, 85, 86, 88, 89]. Cette divergence vient principalement du niveau de résolution de la technique d'analyse utilisée, mais également du niveau de discrimination choisi par les auteurs.

Les études les plus récentes ont montré que nous pouvions aisément séparer 4 couches dans le cas de pièces injectées en PPI (Figure 24) [19]. Nous allons dans la suite de ce paragraphe nous attacher à décrire leurs caractéristiques.

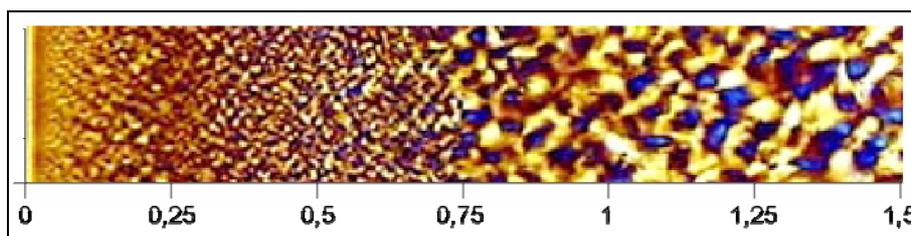


Figure 24 : Micrographie en lumière polarisée de la demi-épaisseur d'une plaque de 3 mm d'épaisseur injectée en PPI, d'après [19] (échelle en mm)

II. 2. a) La peau

La solidification de la pièce commence dès que le polymère entre en contact avec les parois du moule. Cette première couche se fige rapidement au contact du moule régulé en température. Mendoza [19] établit que les pressions et les taux de cisaillement restent modestes dans cette zone contrairement aux vitesses de refroidissement. La peau présenterait alors une faible orientation des chaînes, selon Mencik et Fitchmun [87]. D'autres auteurs [16, 86] estiment que la peau serait au contraire fortement orientée. Notons que ces derniers considèrent uniquement une structure bicouche cœur-peau.

L'effet de trempe du polymère provoquerait un taux de cristallinité moindre comparé à ceux des autres couches, ce que constatent de nombreux auteurs sur du PPI injecté [13, 48, 86, 90, 91]. Dans le cas du PPI, les épaisseurs mesurées seraient de quelques dizaines de microns [16, 19, 29, 85]. Il est possible d'y trouver de la phase β [18, 86].

A l'extrême surface de cette peau, certains auteurs [16, 19, 85] ont observé en microscopie optique en lumière polarisée une première couche transparente de quelques micromètres d'épaisseur. Kantz *et al.* [16] supposent la formation d'une zone transcristalline superficielle.

II. 2. b) La couche cisailée

Pendant la phase de remplissage du moule, les contraintes de cisaillement sont élevées à l'interface solide – liquide qui avance vers l'intérieur de la pièce. Les chaînes proches du front de solidification n'ont pas le temps de relaxer leur orientation, induite notamment lors de leur passage dans les seuils d'injection. La cristallisation du polymère est alors affectée par cette orientation. Cette couche est désignée dans la littérature par "zone cisailée". Elle est constituée d'après différents auteurs de fibrilles orientées dans le sens de l'écoulement (Figure 25) accompagnée d'une croissance épitaxiale de lamelles ou "kebab". Ces structures sont ainsi désignées par « shish-kebab », avec une orientation bimodale des lamelles, en a^* et c (*i.e.* avec leur axe a^* , respectivement leur axe c , dans la direction de l'écoulement (*cf.* Figure 11a)).

L'épaisseur de cette couche serait dans le cas du PPI de l'ordre de quelques centaines de microns. C'est également dans cette couche que l'on trouve généralement les taux de phase β les plus importants [16-19].

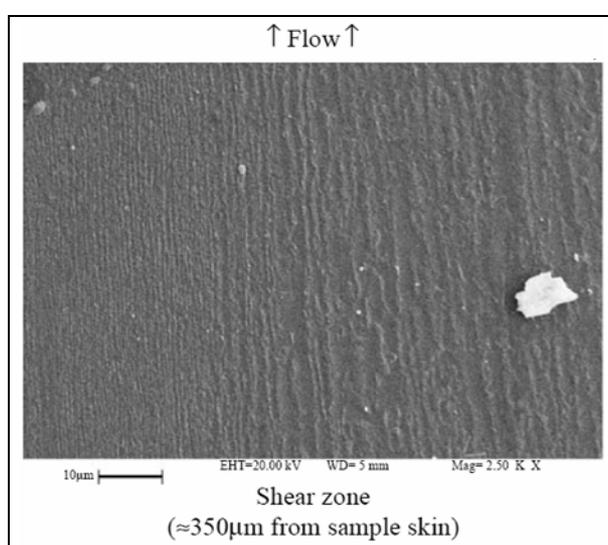


Figure 25 : Observation en MEB de la zone cisailée (on peut distinguer des fibrilles), d'après [29]

II. 2. c) La couche de post-remplissage

Une fois la cavité remplie, le front de matière s'arrête et les efforts de cisaillement commencent à diminuer. La pression dans la cavité du moule augmente jusqu'à la pression de maintien (Figure 22). Pour compenser le retrait dû à la solidification du PPI, une certaine quantité de polymère est ajoutée. Le polymère se solidifie ainsi sous de faibles efforts de cisaillement mais à haute pression. Ces conditions spécifiques de cristallisation expliquent la formation d'une troisième couche, que l'on désigne par "couche de post-remplissage". Mendoza [19] a montré que cette couche présente un second maximum dans l'orientation des entités cristallines. Selon cet auteur, cette orientation serait liée à la formation de structure également de type shish-kebabs, sur des pièces de 1 mm d'épaisseur, alors que pour des pièces plus épaisses, de 3 mm (Figure 24), des sphérolites orientés se développeraient dans cette couche.

II. 2. d) Le cœur

Bon nombre de travaux ont montré que les chaînes situées dans le cœur des pièces injectées ne conserveraient pas leur orientation préalable ; elles auraient le temps de relaxer celle-ci avant cristallisation. La cristallisation se fait alors en condition quasi-statique. Se forment alors des sphérolites, de dimension importante (plusieurs dizaines de microns) (Figure 26) [19, 29, 43, 85].

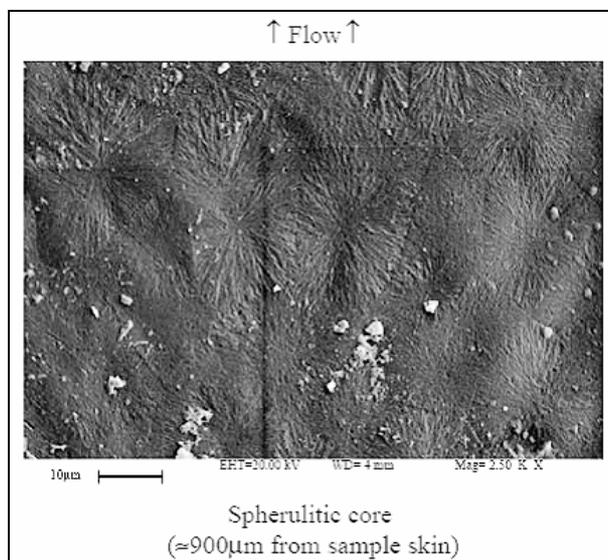


Figure 26 : Observation en MEB du cœur, d'après [29]

II. 2. e) Cristallinité des différentes couches

Des résultats contradictoires ont été publiés dans la littérature concernant l'évolution du taux de cristallinité des pièces injectées en fonction de leur profondeur. En effet, selon certains auteurs, ce paramètre augmenterait depuis la surface des pièces jusqu'à leur cœur [13, 86, 90, 91], avec un minimum marqué dans la peau [48]. Selon Kantz *et al.* [16], Trotignon et Verdu [17] ou Pantani *et al.* [29], cette tendance ne serait pas aussi marquée. Un maximum de cristallinité a enfin été relevé dans la couche cisailée pour une plaque de 1 mm d'épaisseur par Mendoza [19].

Au niveau des structures cristallines, la phase β a souvent été révélée dans les zones cristallisant sous écoulement [16-19], *i.e.* la peau et la couche cisailée. Selon Trotignon et Verdu [17], le maximum de cette phase ne se trouverait pas forcément dans la zone la plus orientée, mais pourrait être situé vers la surface lorsque l'on se situe à proximité du seuil d'injection. Un certain nombre d'auteurs ont également mis en évidence la présence de cette phase dans le cœur des pièces [16, 43, 89]. A titre d'exemple, Zipper *et al.* [18] ont observé la germination de cette phase en faible quantité dans le cœur des pièces injectées avec de faibles pressions. Fitchmun et Mencik [85] ont révélé la présence de sphérolites de phase β entre la couche de post-remplissage et le cœur. Cermak *et al.* [13] ont trouvé que cette phase se développerait dans toute l'épaisseur, avec un taux proche de 10 %. Enfin, certains auteurs n'ont décelé aucune phase β dans des pièces injectées [29, 88].

Il est surprenant de noter à ce stade de l'étude la divergence de résultats sur la présence ou non de phase β dans les pièces injectées en PPI. Différentes origines peuvent expliquer de telles variations : des différences de masses molaires, de tacticité, ou de conditions de mise en œuvre (en pression, en température ou en dimensions des seuils d'écoulement). Parmi toutes ces études, signalons celles de Kalay et Bevis [43] qui a montré que la phase β ne se formait pas si le taux de cisaillement était important. Un tel résultat a été acquis à l'aide d'éprouvettes mises en œuvre par

injection contrôlée en cisaillement (SCORIM : shear-controlled orientation injection-moulding). L'augmentation du taux de cisaillement (ou des pressions) aurait tendance à favoriser le développement de la phase γ .

Un certain nombre d'études se sont intéressées à comprendre les raisons du développement de la phase mésomorphe dans des pièces injectées en PPI. Housmans *et al.* [48] ont observé de la phase mésomorphe dans la peau de pièces injectées à l'aide d'un rhéomètre. Zipper *et al.* [18] ont confirmé ce résultat en notant la présence de cette phase dans les couches les plus externes, en quantité croissante avec la pression d'injection. Pantani *et al.* [29] supposent au contraire que la quantité de phase mésomorphe est constante dans toute la pièce, à hauteur de 10 % environ.

II. 2. f) Microstructure spécifique des zones orientées

Un grand nombre de travaux ont montré que la présence de structures de type "shish-kebabs" était conditionnée par des efforts de cisaillement importants [14, 15, 24, 47, 92] associés à des conditions critiques de refroidissement. Ces structures se formeraient en deux temps ; en premier lieu, l'alignement et/ou l'étirement des macromolécules dans le fondu formerait les "shish", agissant ensuite comme des germes (ou "row nuclei"). Une croissance épitaxiale de lamelles cristallines en kebabs apparaîtrait en second lieu.

L'orientation de ces structures est mixte : selon les axes c et a^* (Figure 27). L'orientation des lamelles selon l'axe c décrit des lamelles cristallines alignées avec leur axe c préférentiellement dans la direction de l'écoulement. De façon analogue, le terme d'orientation selon l'axe a^* signifie que les lamelles cristallines sont alignées avec leur axe a^* préférentiellement dans le sens de l'écoulement.

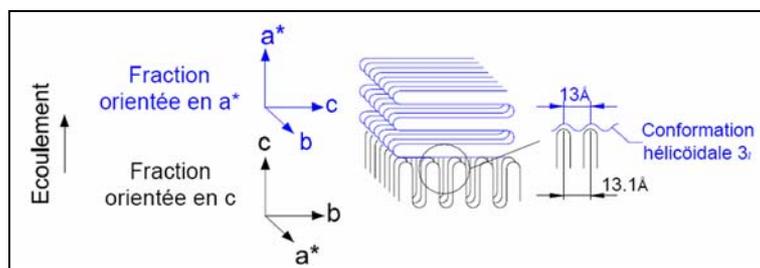


Figure 27 : Lien entre les fractions orientées en c et en a^* du PPI cristallisé sous contraintes, d'après [19]

Pour expliquer ce caractère bimodal, on considère qu'il y a une croissance épitaxiale de lamelles filles ou secondaires, qui cristallisent dans les espaces interlamellaires des kebabs. Ce résultat a été notamment mis en évidence par Fujiyama *et al.* [86]. Il est généralement établi que les lamelles primaires formant les kebabs sont orientées selon l'axe c , alors que les lamelles filles, moins parfaites et de plus petites dimensions, sont orientées selon l'axe a^* [53, 86-89]. Des mesures de diffraction des rayons X en 2D permettent de mettre en évidence ce caractère bimodal. La Figure 28 présente un schéma des différentes configurations possibles ([88]). Selon Clark et Spruiell [53], il est probable que le lien entre les deux structures (kebabs et lamelles filles) se fasse au sein de l'espace de 13 Å existant entre les plis de chaînes des lamelles de la fraction orientée en c , et celui entre deux tours de la conformation hélicoïdale 3_1 des chaînes de la fraction en a^* (Figure 27).

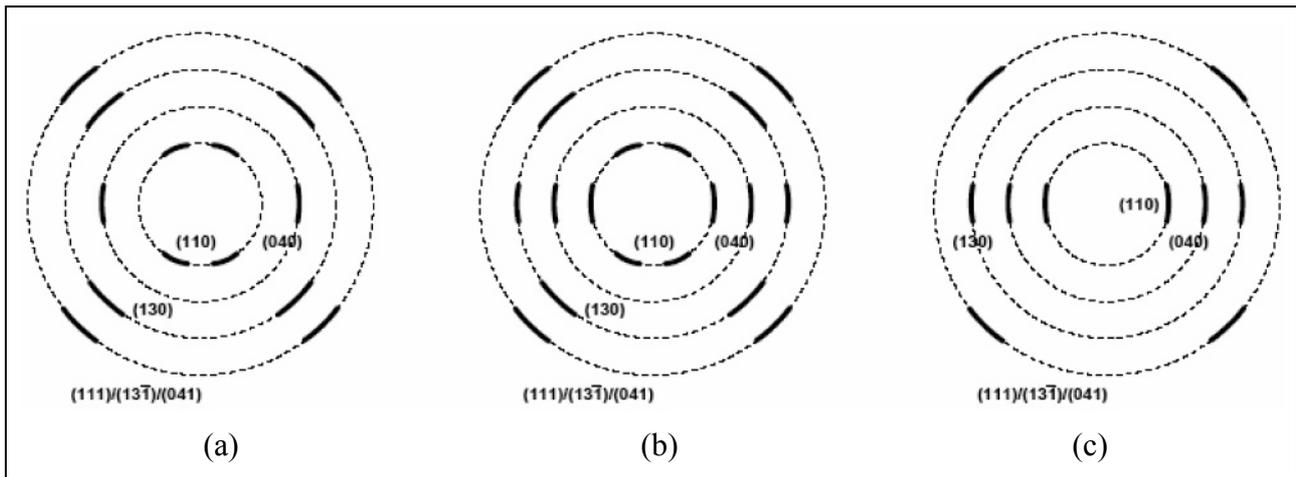


Figure 28 : Illustration schématique de mesures en DRX-2D sur du PPI. La direction de l'écoulement est verticale. L'orientation est (a) selon l'axe a^* majoritairement, (b) intermédiaire, (c) selon l'axe c majoritairement, d'après [88]

Les structures shish-kebabs ont été principalement observées dans la peau et la zone cisailée des pièces injectées. La Figure 29 présente le cliché de diffraction des rayons X en transmission obtenu par Housmans *et al.* [48] dans la couche cisailée. On distingue clairement une orientation intermédiaire, puisque le cercle associé au plan (130) présente 6 arcs.

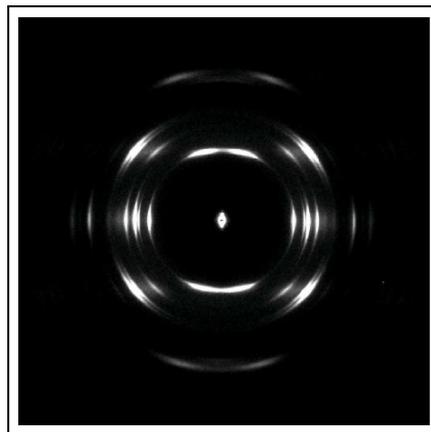


Figure 29 : Cliché de DRX-2D dans la zone cisailée, d'après [48]

Selon Kalay et Bevis [43], les shish-kebab seraient constitués aussi bien de phase γ que de phase α , résultat acquis à l'aide de mesures de DRX effectuées sur des pièces injectées par SCORIM, associées à des observations en microscopie électronique à transmission (Figure 30). *A contrario*, Zhang *et al.* [24] ont étudié la formation de shish-kebab *in situ*, en imposant un cisaillement de faible intensité. Ces auteurs ont noté la présence de phase β , se développant sur des "shish" préformés.

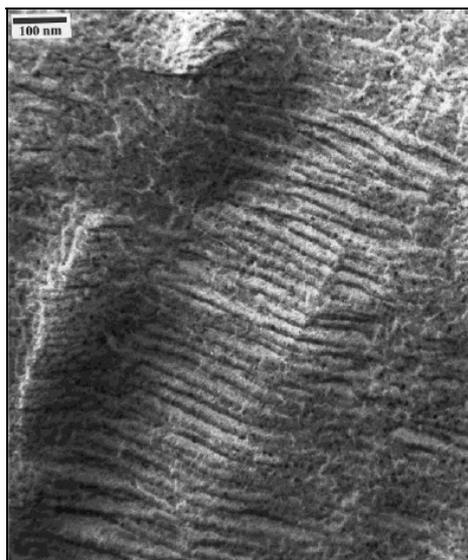


Figure 30 : Observation en MET d'une structure shish-kebab, d'après [43]

La formation de ces structures serait également fortement dépendante de la distribution des masses molaires du polymère. Duplay *et al.* [92] ont étudié la cristallisation sous cisaillement de trois séries de fibres de PPI industriels dont les distributions en masse molaire varient. Ils ont observé que la vitesse de croissance des entités cristallines est fortement accrue par le cisaillement (d'un facteur 10), pour les fortes masses. Ces auteurs montrent alors que l'augmentation de la masse molaire moyenne en poids, M_w , favoriserait la croissance de ces entités.

Stern *et al.* [93, 94] ont analysé l'influence de la masse molaire du PPI à indice de polymolécularité constant. Ces polymères ont été synthétisés à l'aide d'une nouvelle technique de polymérisation de type Ziegler-Natta utilisant de nouveaux catalyseurs, qui permet de contrôler leurs distributions de masses. Les masses molaires moyennes vont de 101 kg/mol à 1 600 kg/mol, pour un indice de polymolécularité proche de 7.

Les observations en microscopies optique et électronique sur les micropièces injectées de 400 μm d'épaisseur ont révélé que l'ensemble de ces polymères présentait des morphologies de type "cœur-peau" similaires à des pièces injectées classiques, excepté pour ceux présentant les plus fortes masses. Ces auteurs ont alors proposé un modèle décrivant la formation des structures orientées en fonction de la masse molaire (Figure 31). Deux comportements critiques ont alors été différenciés :

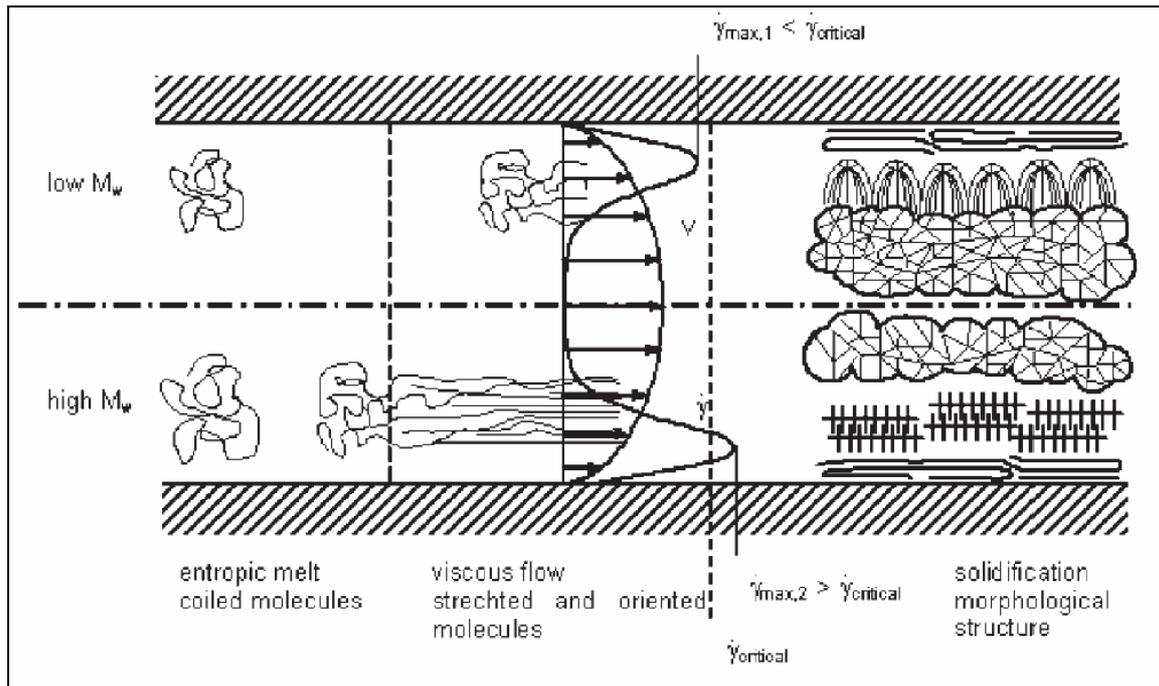


Figure 31 : Illustration schématique de la formation de différentes structures morphologiques dans des pièces microinjectées de polypropylène en fonction de la masse molaire (M_w), d'après [93]

1. Pour les polymères de faibles masses, les macromolécules ont globalement le temps de relaxer leur orientation induite par le procédé de mise en œuvre. La microstructure des pièces est alors composée d'une peau orientée de faible épaisseur, puis par des lamelles fines orientées (sans structure proprement dite de shish-kebab), et un cœur constitué de sphérolites.
2. Dans le cas des polymères de fortes masses, les chaînes ne disposeraient pas de suffisamment de temps pour relaxer leur orientation initiale. La microstructure est alors composée d'une peau orientée, d'épaisseur importante avec des structures de type shish-kebabs, et un cœur partiellement orienté.

La masse molaire limite entre ces deux comportements dépend du taux de cisaillement. Un taux de cisaillement critique a été estimé à l'aide de simulations, il correspond à environ $3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Les auteurs montrent par ailleurs que les propriétés mécaniques du PPI sont accrues en présence de structures "shish-kebabs", notamment dans le cas des polymères de masses élevées.

II. 3. Influence des conditions de mise en œuvre

Le procédé d'injection induit une structure multicouche complexe, dont les caractéristiques (épaisseur, taille des entités cristallines,...) dépendent des paramètres utilisés lors de la mise en œuvre. Nous allons ainsi décrire dans cette partie les influences respectives de ces conditions, à savoir la température de la matière, la température du moule, la vitesse d'injection, la pression de maintien, et la distance par rapport au seuil d'injection.

II. 3. a) Influence de la température de la matière

La température de la matière est un paramètre clé lors de l'injection des polyoléfines car elle va directement affecter la viscosité du polymère. Des températures élevées favoriseront les phénomènes de relaxation des chaînes, effaçant ainsi l'orientation initiale des macromolécules. Pour des températures de matière croissantes, de nombreux auteurs ont ainsi observé des diminutions des épaisseurs des couches orientées, *i.e.* la peau et de la couche cisailée [16, 85, 88, 95, 96]. Kantz *et al.* [16] considèrent que les lamelles cristallines sont plus orientées sur des pièces injectées à basse température (ici 190°C) que des pièces injectées à haute température (ici 275°C). Ce résultat tend à confirmer que l'augmentation de la température de la matière favoriserait les phénomènes de relaxation des chaînes effaçant leur orientation initiale.

En extrapolant l'épaisseur de la couche orientée (comprenant la peau et la zone cisailée) en fonction de la température de la matière, Kantz *et al.* [16] montrent ainsi que les pièces seraient totalement orientées dans leur épaisseur pour une température d'injection de 165°C.

La température de la matière affecterait également la nucléation et la croissance des phases cristallines dans le cas du PPI (cf. § I. 2. a). A partir d'éprouvettes injectées à des températures matière de 205°C et 240°C, Kalay et Bevis [43] estiment que la proportion de phase β est plus importante à haute température, tandis que les basses températures favoriseraient le développement de la phase γ . Ces auteurs ajoutent cependant qu'en absence de cisaillement (cas de pièces plus épaisses), la phase β s'initierait à des températures plus faibles.

II. 3. b) Influence de la température du moule

De façon analogue à la température matière, la température du moule est un paramètre clé dans la transformation des polyoléfines. Elle va en effet modifier le gradient thermique subi par le polymère, et notamment diminuer le temps de réalisation des objets. Ce paramètre va enfin affecter la structure des pièces dans leur épaisseur.

Cermak *et al* [13] ont étudié l'influence de la température du moule (comprise entre 40 et 120°C, correspondant respectivement à des gradients thermiques de 210 à 130°C) sur la morphologie des pièces injectées (Figure 29). Ces auteurs ont clairement montré que l'augmentation de la température du moule (ou la diminution du gradient thermique) a pour effet de diminuer l'épaisseur de la peau, passant de 260 à 180 μm . Ce résultat a été confirmé par Pantani *et al.* [29], qui expliquent que, pour des températures de moule élevées, les chaînes orientées lors de la mise en œuvre peuvent se relaxer plus rapidement. Cermak *et al.* ont également noté que la distribution en taille des sphérolites était plus large pour des gradients thermiques élevés ou des températures de moule faible (Figure 29).

Différents travaux ont révélé par ailleurs que les tailles des sphérolites dans le cœur des pièces étaient nettement plus importantes lorsque la température du moule était élevée [13, 29]. Les phénomènes de croissance seraient ainsi privilégiés, au détriment de la germination des entités cristallines.

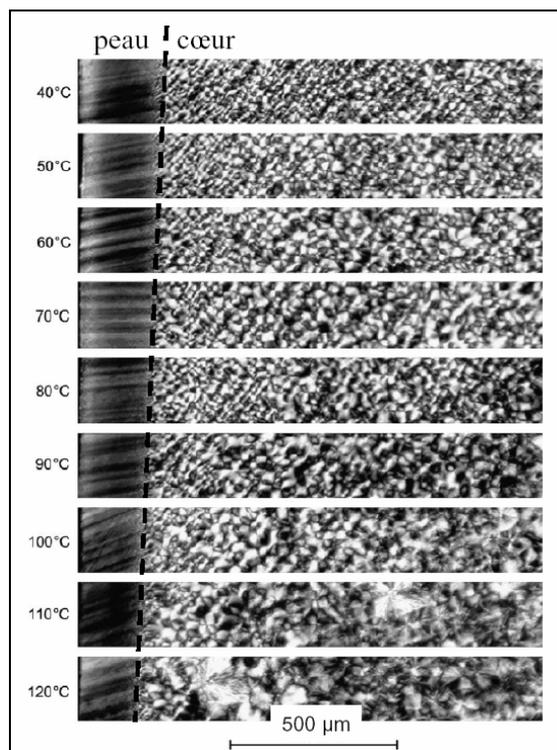


Figure 32 : Microstructures de PP injecté dans un moule régulé à différentes températures, d'après [13]

D'après Cermak *et al.*, l'augmentation de la température du moule n'affecterait pas le taux de cristallinité dans le cœur des pièces, contrairement à celui de la peau qui passerait de 42 à 53 % pour des températures de moule respectivement égales à 40 et 120°C. L'augmentation de ce paramètre affecterait également la proportion de la phase β dans la peau, résultat qui peut être relié à la vitesse de croissance maximum de la phase β entre 120°C et 135°C [9].

II. 3. c) Influence de la vitesse d'injection

Selon Trotignon *et al.* [97], le taux de cristallinité global ainsi que la quantité de phase β , estimés à partir de mesures en DRX, augmenteraient lorsque la vitesse d'injection passe de 50 à 210 mm/s.

Mendoza [19] (Figure 33), Fitchmun *et al.* [85], Choi *et al.* [98] et Pantani *et al.* [29] ont observé une réduction de l'épaisseur des couches cisillées par rapport à l'épaisseur globale de la pièce lorsque la vitesse d'injection augmente. Pantani *et al.* expliquent ce phénomène par le fait qu'une vitesse d'injection importante minimise les effets relaxationnels. En revanche, Mendoza trouve que les valeurs maximales de la fonction d'orientation moléculaire d'Hermans (qui correspondent aux zones les plus orientées), atteinte dans la couche cisillée, ne sont pas affectées par une augmentation de la vitesse d'injection dans la gamme étudiée.

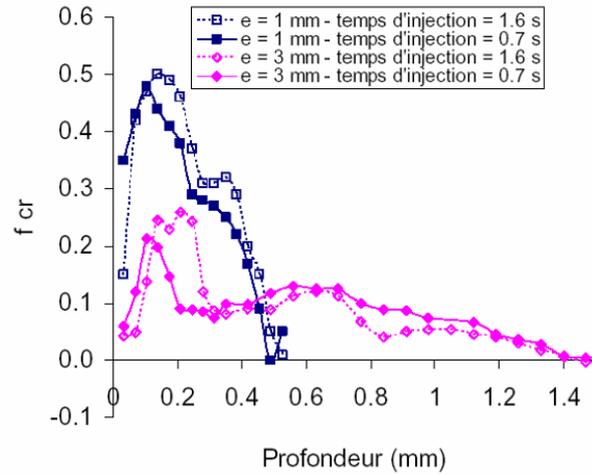


Figure 33 : Influence du temps d'injection et de l'épaisseur sur l'orientation de la phase cristalline à travers l'épaisseur, d'après [19] ; f_{cr} : fonction d'orientation moléculaire d'Hermans de la phase cristalline [99]

II. 3. d) Influence de la pression

Il faut en premier lieu préciser que les auteurs n'indiquent pas systématiquement dans leurs travaux si la pression considérée est la pression d'injection ou de maintien.

Trotignon *et al.* [97] notent que le taux de cristallinité et le taux de phase β , estimés à partir de mesures en DRX, sont globalement plus importants lorsque la pression augmente de 42 à 64 MPa. Trotignon et Verdu [17] estiment que la pression de maintien joue un rôle prépondérant sur la formation des structures se développant dans la couche cisailée. Pour comprendre l'influence de la pression sur le développement de ces structures, ces auteurs utilisent la première loi de Ehrenfest, reliant la température de transition vitreuse, T_g , aux variations de pression, dP , selon l'expression suivante :

$$\frac{dT_g}{dP} = \frac{T_g \cdot V_g \cdot \Delta\alpha}{\Delta C_p} \quad \text{Équation 2}$$

où V_g est le volume molaire à T_g ($\sim 50 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$), $\Delta\alpha$ et ΔC_p sont respectivement les variations d'expansion linéique et de capacité calorifique entre le liquide et l'état vitreux.

Ils déterminent ainsi la variation de T_g en fonction de la pression appliquée pendant la phase de maintien. Une augmentation soudaine de la pression conduit à une chute de T_g , caractéristique d'une augmentation de mobilité moléculaire des chaînes.

Cermak *et al.* [13] ont adopté une démarche expérimentale pour comprendre les conséquences microstructurales de l'augmentation de la pression de maintien (de 5 à 13 MPa). Ces auteurs n'ont cependant observé aucune modification significative de la microstructure suite au changement de ce paramètre, si ce n'est une faible diminution du taux de cristallinité (de quelques pourcents) dans la peau et le cœur. Ce résultat est cependant contradictoire avec les résultats précédents. Il a en effet été montré par différents auteurs que la pression appliquée pendant le processus d'injection favorise le développement de structures cristallines spécifiques du PPI. Zipper *et al.* [18] ou Kalay et Bevis [43] ont en effet observé, dans le cas de pièces injectées, la formation de la phase γ dans les zones orientées, notamment lorsque la pression d'injection (ou de maintien) est élevée, de l'ordre de

150 MPa (16 MPa) [18] ([43]), ou lorsque la vitesse d'injection est grande (temps d'injection de 0,43 s) [43].

II. 3. e) Influence de la distance par rapport au seuil d'injection

Trotignon *et al.* [97] ont analysé les changements de structures cristallines en fonction de la position du prélèvement des échantillons par rapport au seuil d'injection des pièces. Ils ont notamment montré, à partir de mesures en DRX, que le taux de cristallinité moyen est plus élevé à proximité du seuil d'injection. Selon Wenig et Herzog [89], il serait dû au fort taux de cisaillement dans cette zone.

Zipper *et al.* [18], Trotignon et Verdu [17] et Mendoza *et al.* [19, 91] ont montré que l'orientation moléculaire varie fortement en fonction de la distance au seuil d'injection. La Figure 34 présente les niveaux d'orientation moléculaire, en fonction de la distance au seuil d'injection [29, 91]. L'orientation serait maximum à proximité de l'entrée de la matière et plus faible lorsqu'on s'en éloigne. Les couches internes sont affectées par cette diminution d'orientation. Pantani *et al* [29] identifient notamment un deuxième maximum d'orientation moléculaire (déterminé par des mesures en spectrométrie infrarouge) dans l'épaisseur des pièces uniquement lorsque l'on est proche du seuil d'injection (échantillon P2 de la Figure 34a). Il serait attribué à l'écoulement de matière pendant le post-remplissage, limité dans les zones éloignées du seuil d'injection [100]. De plus, Mendoza *et al.* [91] observent que les maxima d'orientation sont plus étroits loin du seuil d'injection, ce qui laisse supposer que la couche cisailée est plus mince. Ce point a été validé par des micrographies prises en lumière polarisée.

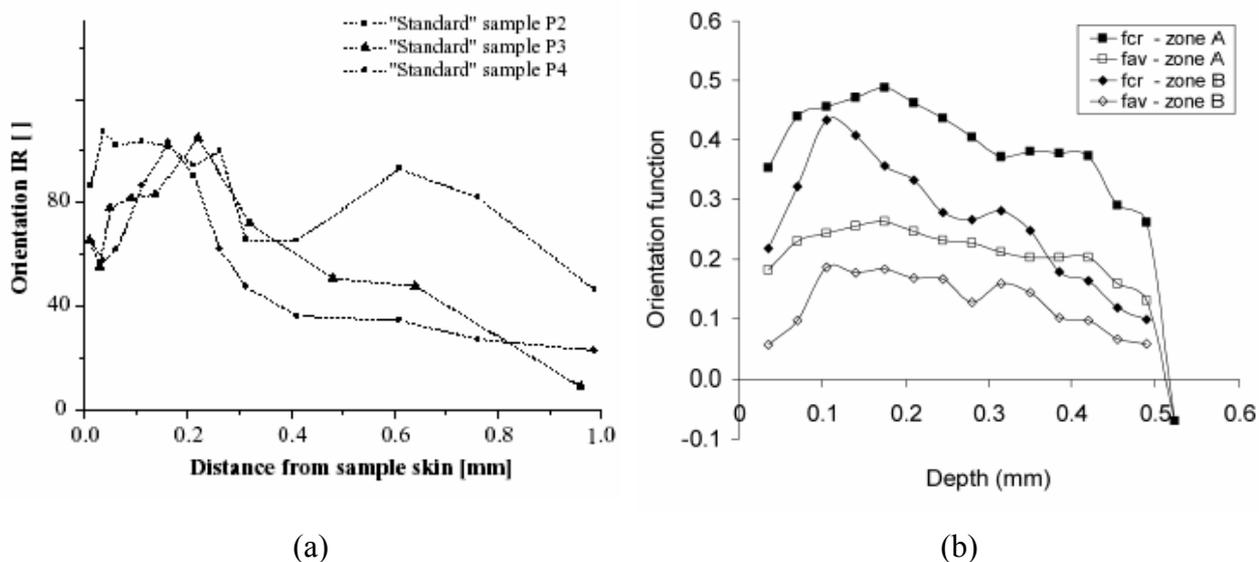


Figure 34 : Orientations moléculaires en fonction de la distance au seuil d'injection. (a) Résultats de Pantani *et al.* [29] ; P2 correspond à la position la plus proche du seuil, et P4 la plus éloignée ; (b) résultats de Mendoza *et al.* [91] zone A plus proche du seuil que zone B (f_{av} : fonction d'orientation de la zone amorphe)

III. Conclusion

Cet état de l'art a permis de mettre en évidence que l'injection de pièces en polypropylène isotactique (PPi) génère une microstructure complexe, compte tenu non seulement des différentes phases cristallines pouvant se développer dans ce polymère mais également des hétérogénéités de structures révélées dans l'épaisseur des pièces.

A l'échelle du nanomètre, les lamelles cristallines du PPi sont principalement constituées de la phase monoclinique ou α . En fonction des conditions de mise en œuvre, des phases additionnelles ont été révélées, à savoir la phase hexagonale ou β , γ et smectique.

En l'absence de contraintes, ces lamelles s'organisent à une échelle supérieure (de l'ordre du micron) sous forme de sphérolites. Ces sphérolites peuvent présenter des formes variées, fonction des conditions de cristallisation et des phases cristallines α , β ou γ en présence. Il a été clairement établi dans la littérature que les paramètres externes tels que des gradients thermiques, des taux de cisaillement importants ou simplement la présence d'une surface étrangère (paroi solide, charges) peuvent modifier la forme et les dimensions de ces structures cristallines. Il est alors nécessaire de connaître les conditions précises de cristallisation du polymère afin de prédire le type de structures cristallines résultantes.

Dans le cas de pièces injectées en PPi, il faut de plus considérer le fait que ce procédé génère non seulement des contraintes (élongationnelles et de cisaillement) importantes ainsi que des gradients thermiques élevés mais également que ces contraintes sont variables dans l'épaisseur de la pièce. De telles conditions sont à l'origine de la formation de plusieurs couches de structures distinctes dans l'épaisseur des pièces, généralement au nombre de quatre.

Ces couches ont été reliées aux différentes étapes du processus d'injection. La peau se forme dès les premiers instants sur la surface du moule. Elle est généralement la couche de plus faible épaisseur et de moindre cristallinité. La couche cisailée est ainsi nommée car elle est supposée subir le maximum des efforts de cisaillement. Elle présenterait une orientation moléculaire marquée. La phase β se développerait préférentiellement dans cette couche. La couche de post-remplissage subirait de très fortes pressions pendant la phase de maintien. Enfin, le cœur se formant en dernier présenterait des sphérolites de grandes dimensions, et un taux de cristallinité élevé, en lien avec une cristallisation du polymère proche d'une cristallisation en conditions statiques.

Les paramètres d'injection vont donc affecter la forme et les dimensions des entités cristallines dans les différentes couches. La température de la matière affecterait l'épaisseur des couches externes, c'est-à-dire la peau et la couche cisailée, ainsi que l'orientation moléculaire dans ces zones. La température du moule affecterait principalement le taux de cristallinité et l'épaisseur de la peau. La vitesse d'injection modifierait l'épaisseur de la couche cisailée. La pression utilisée lors de la mise en œuvre favoriserait la formation de phase γ dans le PPi. Enfin, la distance au seuil d'écoulement affecterait non seulement le taux de cristallinité du PPi mais également l'orientation moléculaire.

Par conséquent, l'établissement de relations entre résistance à la rayure et microstructure du PPI nécessite une étude approfondie de la structure de ce polymère à différentes échelles :

(i) à une échelle nanométrique associée à la formation des phases cristallines de ce polymère (α , β , γ ou smectique),

(ii) à une échelle mésoscopique, caractéristique de l'agencement de ces lamelles sous forme de sphérolites α , β , ou de structures singulières de type shish-kekabs.

Dans la suite de notre étude, nous focaliserons notre attention principalement sur les couches externes de ce polymère, et notamment les premiers microns, qui sont directement affectées par les rayures.

Références bibliographiques de la partie A

1. G. Natta, "Progress in five years of research in stereospecific polymerization", *SPE Journal* **vol.**, p. 373-382 (1959)
2. G. Natta, "Une nouvelle classe de polymères d' α -oléfines ayant une régularité de structure exceptionnelle", *Journal of Polymer Science* **vol. 16**, p. 143-154 (1955)
3. B. Wunderlich, *Crystal structure, Morphology, Defects*. éditions A. Press. Vol. 1. 1973, New York and London. 549.
4. B. Lotz, J.C. Wittmann, and A.J. Lovinger, "Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis", *Polymer* **vol. 37**, 22 p. 4979-4992 (1996)
5. C. Duval, "Polypropylènes (PP)" in *Les techniques de l'ingénieur*.
6. X. Zhang, Y. Zhao, Z. Wang, C. Zheng, X. Dong, Z. Su, P. Sun, D. Wang, C.C. Han, and D. Xu, "Morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene (iPP)/syndiotactic polypropylene (sPP) blends and fibers", *Polymer* **vol. 46**, p. 5956-5965 (2005)
7. A. Turner Jones, J.M. Aizlewood, and D.R. Beckett, "Crystalline forms of isotactic polypropylene", *Die Makromolekulare Chemie* **vol. 75**, p. 134-158 (1964)
8. M. Fugier, *Relation microstructure et propriétés mécaniques à différentes vitesses de déformation de films de polypropylène*, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I (1995)
9. T. Labour, *Microstructure et comportement mécanique du polypropylène chargé*, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (1999)
10. J. Karger-Kocsis and J. Varga, "Effects of β - α Transformation on the Static and Dynamic Tensile Behavior of Isotactic Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science* **vol. 62**, 2 p. 291-300 (1996)
11. S.C. Tjong, J.S. Shen, and R.K.Y. Li, "Mechanical Behavior of Injection Molded β -Crystalline Phase Polypropylene", *Polymer Engineering and Science* **vol. 36**, 1 p. 100-105 (1996)
12. T. Sterzynski, P. Calo, M. Lambla, and M. Thomas, "Trans- and dimethyl quinacridone nucleation of isotactic polypropylene", *Polymer Engineering and Science* **vol. 37**, 12 p. 1917-1927 (1997)
13. R. Cermak, M. Obadal, P. Ponizil, M. Polaskova, K. Stoklasa, and A. Lengalova, "Injection-moulded α - and β -polypropylenes: I. Structure vs. processing parameters", *European Polymer Journal* **vol. 41**, p. 1838-1845 (2005)
14. E. Koscher, *Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : aspects cinétiques et morphologiques*, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I (2002)
15. H. Dragaun, H. Hubeny, and H. Muschik, "Shear-Induced β -Form Crystallization in Isotactic Polypropylene", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **vol. 15**, 10 p. 1779-1789 (1977)
16. M.R. Kantz, H.D. Newman, and F.H. Stigale, "The Skin-Core Morphology and Structure-property Relationships in Injection-Molded Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science* **vol. 16**, p. 1249-1260 (1972)
17. J.P. Trotignon and J. Verdu, "Skin-core structure-fatigue behavior relationships for injection-molded parts of polypropylene. I. influence of molecular weight and injection conditions on the morphology", *Journal of Applied Polymer Science* **vol. 34**, p. 1-18 (1987)
18. P. Zipper, A. Janosi, W. Geymayer, E. Ingolic, and E. Fleischmann, "Comparative X-Ray Scattering, Microscopical, and Mechanical Studies on Rectangular Plates Injection Molded From Different Types of Isotactic Polypropylene", *Polymer Engineering and Science* **vol. 36**, 4 p. 467-482 (1996)

19. R. Mendoza, *Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers (2005)
20. Y. Shangguan, Y. Song, M. Peng, B. Li, and Z. Q., "Formation of β -crystal from nonisothermal crystallization of compression-molded isotactic polypropylene melt", *European Polymer Journal* **vol. 41**, p. 1766-1771 (2005)
21. F.J. Padden and H.D. Keith, "Crystallization in thin films of isotactic polypropylene", *Journal of Applied Physics* **vol. 37**, 11 p. 4013-4020 (1966)
22. J. Varga, "Supermolecular structure of isotactic polypropylene", *Journal of Materials Science* **vol. 27**, p. 2557-2579 (1992)
23. B. Peron, A. Lowe, and C. Baillie, "The effect of transcrystallinity on the interfacial characteristics of polypropylene/alumina single fibre composites", *Composites Part A* **vol. 27**, p. 839-845 (1996)
24. C. Zhang, H. Hu, D. Wang, S. Yan, and C.C. Han, "In situ optical microscope study of the shear-induced crystallization of isotactic polypropylene", *Polymer* **vol. 46**, p. 8157-8161 (2005)
25. M. Boyanova, F.J. Balta Calleja, and S. Fakirov, "New aspects of the β - α polymorphic transition in plastically deformed isotactic polypropylene studied by microindentation hardness", *Journal of Materials Science* **vol. 41**, p. 5504-5509 (2006)
26. A.J. Lovinger, J.O. Chua, and C.C. Gryte, "Studies on the α and β Forms of Isotactic Polypropylene by crystallization in a temperature gradient", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **vol. 15**, p. 641-656 (1977)
27. A. Weidinger and P.H. Hermans, "On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from X-Ray Diffraction", *Die Makromolekulare Chemie* **vol. 50**, p. 98-115 (1961)
28. F. Dubouloz-Monnet, *Etude des relations entre microstructure, morphologie et propriétés mécaniques de composites comélés à matrice poly(propylène) renforcée par des fibres de verre unidirectionnelles*, Thèse de Doctorat, Université de Savoie (2003)
29. R. Pantani, I. Coccorullo, V. Speranza, and G. Titomanlio, "Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers", *Progress in Polymer Science* **vol. 30**, p. 1185-1222 (2005)
30. W. Ullmann and J.H. Wendorff, "Studies on the monoclinic and hexagonal modifications of isotactic polypropylene", *Progr. Colloid and Polymer Sci.* **vol. 66**, p. 25-33 (1979)
31. S. Brückner, S.V. Meille, P. Sozzani, and G. Torri, "Gamma isotactic polypropylene: a MAS ^{13}C NMR study of a crystalline polymer with non parallel chains", *Makromol. Chem. - Rapid Communication* **vol. 11**, p. 55-60 (1990)
32. V. Vittoria, "Crystallinity of isotactic polypropylene films annealed from the quenched state", *Journal of Materials Science* **vol. 27**, p. 4350-4354 (1992)
33. K. Mezghani and P.J. Phillips, "The γ -phase of high molecular weight isotactic polypropylene: III. The equilibrium meltinf point and the phase diagram", *Polymer* **vol. 39**, 16 p. 3735-3744 (1998)
34. E. Perez, D. Zucchi, M.C. Sacchi, F. Forlini, and A. Bello, "Obtaining the γ phase in isotactic polypropylene: effect of catalyst system and crystallization conditions", *Polymer* **vol. 40**, p. 675-681 (1999)
35. D.M. Gezovich and P.H. Geil, "Morphology of quenched polypropylene", *Polymer Engineering and Science* **vol. 8**, 3 p. 202-209 (1968)
36. S. Piccarolo, "Morphological changes in isotactic polypropylene as a function of cooling rate", *Journal of Macromolecular Science. Part. B Physics* **vol. 31**, 4 p. 501-511 (1992)
37. R. Séguéla, E. Staniek, B. Escaig, and B. Fillon, "Plastic deformation of polypropylene in relation to crystalline structure", *Journal of Applied Polymer Science* **vol. 71**, p. 1873-1885 (1999)

38. V. La Carrubba, V. Brucato, and S. Piccarolo, "Isotactic Polypropylene Solidification Under Pressure and High Cooling Rates. A Master Curve Approach", *Polymer Engineering and Science* **vol. 40**, 11 p. 2430-2441 (2000)
39. I. Coccorullo, R. Pantani, and G. Titomanlio, "Crystallization kinetics and solidified structure in iPP under high cooling rates", *Polymer* **vol. 44**, p. 307-318 (2003)
40. D. Tranchida and S. Piccarolo, "Relating morphology to nanoscale mechanical properties: from crystalline to mesomorphic iPP", *Polymer* **vol. 46**, p. 4032-4040 (2005)
41. J. Brandrup, E.H. Immergut, and E.A. Grulke, *Polymer Handbook*. 1999, New York: John Wiley and sons, Inc. 27-33.
42. B. Lotz, S. Graff, and J.C. Wittmann, "Crystal morphology of the γ (triclinic) phase of isotactic polypropylene and its relation to the α phase", *Journal of Polymer Science: Phys.* **vol. 24**, p. 2017-2032 (1986)
43. G. Kalay and M.J. Bevis, "Processing and Physical Property Relationships in Injection-molded Isotactic Polypropylene. 2. Morphology and Crystallinity", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **vol. 35**, p. 265-291 (1997)
44. S. Piccarolo, S. Alessi, V. Brucato, and G. Titomanlio, "Crystallisation behaviour at high cooling rates of two polypropylenes" in *Crystallisation of polymers*, M. Dosière, Editor. 1993, Kluwer Academic Publisher. p. 475-480.
45. A. Peterlin, "Molecular model of drawing polyethylene and polypropylene", *Journal of Materials Science* **vol. 6**, p. 490-508 (1971)
46. D.R. Norton and A. Keller, "The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene", *Polymer* **vol. 26**, p. 704-716 (1985)
47. C. Zhang, H. Hu, X. Wang, Y. Yao, X. Dong, D. Wang, Z. Wang, and C.C. Han, "Formation of cylindrite structures in shear-induced crystallization of isotactic polypropylene at low shear rate", *Polymer* **vol. 48**, p. 1105-1115 (2007)
48. J.-W. Housmans, "Structure-property relations in molded, nucleated isotactic polypropylene", *Polymer* **vol.**, p. (Accepté)
49. H.D. Keith, F.J. Padden, N.M. Walter, and W. H.W., "Evidence for a second crystal form of polypropylene", *Journal of Applied Physics* **vol. 30**, p. 1485-1488 (1959)
50. G. Castelein, G. Coulon, and C. G'Sell, "Polymers Under Mechanical Stress: Deformation of the Nanostructure of Isotactic Polypropylene Revealed by Scanning Force Microscopy", *Polymer Engineering and Science* **vol. 37**, 10 p. 1694-1701 (1997)
51. C. G'sell and J.-M. Haudin, *Introduction à la mécanique des polymères*. éditions M. INPL, GFP, APOLLOR, FIRTECH. 1995.
52. A. Keller and M.J. Machin, "Oriented Crystallization in Polymers", *Journal of Macromolecular Science. Part. B Physics* **vol. 1**, p. 41-91 (1967)
53. E.S. Clark and J.E. Spruiell, "Unlimited flex life in the molded-in hinge in polypropylene: a structural hypothesis", *Polymer Engineering and Science* **vol. 16**, 3 p. 176-181 (1976)
54. R.H. Somani, L. Yang, and B.S. Hsiao, "Effects of high molecular weight species on shear-induced orientation and crystallization of isotactic polypropylene", *Polymer* **vol. 47**, 15 p. 5657-5668 (2006)
55. A.J. Lovinger and C.C. Gryte, "Model of the shape of polymer spherulites formed in a temperature gradient", *Journal of Applied Physics* **vol. 47**, 5 p. 1999-2004 (1976)
56. B. Fillon, *Germination provoquée des polymères : cas du polypropylène isotactique*, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur (1989)
57. J. Rault, *Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins*. 2002, Toulouse.
58. E. Assouline, S. Pohl, R. Fulchiron, J.F. Gérard, A. Lustiger, H.D. Wagner, and G. Marom, "The kinetics of alpha and beta transcrystallization in fibre-reinforced polypropylene", *Polymer* **vol. 41**, p. 7843-7854 (2000)
59. S. Etienne and L. David, *Introduction à la physique des polymères*. 2002: Dunod. 312.

60. D.R. Fitchmun and S. Newman, "Surface crystallization of polypropylene", *Journal of polymer Science: Part A* **vol. 8**, p. 1545-1564 (1970)
61. B. Pukanszky, K. Belina, A. Rockenbauer, and F.H.J. Maurer, "Effect of nucleation, filler anisotropy and orientation on the properties of PP composites", *Composites* **vol. 25**, 3 p. 205-214 (1994)
62. M. Denac, V. Musil, I. Smit, and F. Ranogajec, "Effects of talc and gamma irradiation on mechanical properties and morphology of isotactic polypropylene/talc composites", *Polymer Degradation and Stability* **vol. 82**, p. 263-270 (2003)
63. C. Deshmane, Q. Yuan, R.S. Perkins, and M. R.D.K., "On striking variation in impact toughness of polyethylene–clay and polypropylene–clay nanocomposite systems: The effect of clay–polymer interaction", *Materials Science and Engineering A* **vol. 458**, p. 150-157 (2007)
64. N. Ljungberg, J.Y. Cavallé, and L. Heux, "Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers", *Polymer* **vol. 47**, p. 6285-6292 (2006)
65. Y. Li, Q.F. Fang, Z.G. Yi, and K. Zheng, "A study of internal friction in polypropylene (PP) filled with nanometer-scale CaCO₃ particles", *Materials Science and Engineering A* **vol. 370**, p. 268-272 (2004)
66. M. Mucha, J. Marszalek, and A. Fidrych, "Crystallization of isotactic polypropylene containing carbon black as a filler", *Polymer* **vol. 41**, p. 4137-4142 (2000)
67. J.-C. Huang, "Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends", *Advances in Polymer Technology* **vol. 21**, 4 p. 299-313 (2002)
68. J. Feng, J. Li, and C.-M. Chan, "Distribution of Carbon Black in Semicrystalline Polypropylene Studied by Transmission Electron Microscopy", *Journal of Applied Polymer Science* **vol. 85**, p. 358-365 (2002)
69. T. Labour, C. Gauthier, R. Séguéla, G. Vigier, Y. Bomal, and G. Orange, "Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO₃-filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation", *Polymer* **vol. 42**, 16 p. 7127-7135 (2001)
70. A. Kiss, E. Fekete, and B. Pukanszky, "Aggregation of CaCO₃ particles in PP composites: Effect of surface coating", *Composites Science and Technology* **vol. 67**, p. 1574-1583 (2007)
71. Z. Demjen and B. Pukanszky, "Effect of surface coverage of silane treated CaCO₃ on the tensile properties of polypropylene composites", *Polymer Composites* **vol. 18**, 6 p. 741-747 (1997)
72. Z. Demjen, B. Pukanszky, and J. Nagy, "Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated CaCO₃ composites", *Composites Part A* **vol. 29A**, p. 323-329 (1998)
73. J. Hartikainen, P. Hine, J.S. Szabo, M. Lindner, and T. Harmia, "Polypropylene hybrid composites reinforced with long glass fibres and particulate filler", *Composites Science and Technology* **vol. 65**, p. 257-267 (2005)
74. A.A. Duswalt and W.W. Cox, "A thermal study of β -form polypropylene", *Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry* **vol. 11**, p. 1154-1158 (1970)
75. F. Dubouloz-Monnet, P. Mélé, and N.D. Alberola, "Glass fibre aggregates: consequences on the dynamic mechanical properties of polypropylene matrix composites", *Composites Science and Technology* **vol. 65**, 3-4 p. 437-443 (2005)
76. J. Arranz-Andrés, B. Pena, R. Benavente, E. Pérez, and M.L. Cerrada, "Influence of isotacticity and molecular weight on the properties of metallocenic isotactic polypropylene", *European Polymer Journal* **vol. 43**, p. 2357-2370 (2007)
77. E. Passaglia, "Mechanical and dielectric relaxation of crystalline polymers in relation to degree of crystallinity and morphology", *S.P.E. Transactions* **vol. 4**, 3 p. 169-177 (1964)

78. E. Passaglia and G.M. Martin, "Dependance of mechanical relaxation on morphology in isotactic polypropylene", *Journal Research of the national Bureau of Standards. A. Phys. and Chem.* **vol. 68A**, 5 p. 519-527 (1964)
79. C. Jourdan, J.Y. Cavallé, and J. Perez, "Mechanical relaxations in polypropylene: a new experimental and theoretical approach", *Journal of Polymer Science, Part B* **vol. 27**, p. 2361-2384 (1989)
80. R.H. Boyd, "Relaxation processes in crystalline polymers: experimental behaviour - a review", *Polymer* **vol. 26**, p. 323-347 (1985)
81. N.G. McCrum, "A study of internal friction in copolymers of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene", *Makromol. Chem.* **vol. 34**, p. 50-66 (1959)
82. C. Grein, C.J.G. Plummer, H.H. Kausch, Y. Germain, and P. Béguilin, "Influence of β nucleation on the mechanical properties of isotactic polypropylene and rubber modified isotactic polypropylene", *Polymer* **vol. 43**, p. 3279-3293 (2002)
83. J.-F. Pichon, *Injection des matières plastiques*. 2001, Paris: Dunod.
84. Z. Tadmor, "Molecular Orientation in Injection Molding", *Journal of Applied Polymer Science* **vol. 18**, p. 1753-1772 (1974)
85. D.R. Fitchmun and Z. Mencik, "Morphology of injection-molded polypropylene", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **vol. 11**, p. 951-971 (1973)
86. M. Fujiyama, T. Wakino, and Y. Kawasaki, "Structure of skin layer in injection-molded polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science* **vol. 35**, p. 29-49 (1988)
87. Z. Mencik and D.R. Fitchmun, "Texture of injection-molded polypropylene", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **vol. 11**, p. 973-989 (1973)
88. B.A.G. Schrauwen, L.C.A. v. Breemen, A.B. Spoelstra, L.E. Govaert, G.W.M. Peters, and H.E.H. Meijer, "Structure, Deformation, and Failure of Flow-Oriented Semicrystalline Polymers", *Macromolecules* **vol. 37**, p. 8618-8633 (2004)
89. W. Wenig and F. Herzog, "Injection molding of polypropylene: X-Ray investigation of the skin-core morphology", *Journal of Applied Polymer Science* **vol. 50**, p. 2163-2171 (1993)
90. J.C. Viana, A.M. Cunha, and N. Billon, "The thermomechanical environment and the microstructure of an injection moulded polypropylene copolymer", *Polymer* **vol. 43**, p. 4185-4196 (2002)
91. R. Mendoza, G. Régnier, W. Seiler, and J.L. Lebrun, "Spatial distribution of molecular orientation in injection molded iPP: influence of processing conditions", *Polymer* **vol. 44**, p. 3363-3373 (2003)
92. C. Duplay, B. Monasse, J.M. Haudin, and J.-L. Costa, "Shear-induced crystallization of polypropylene: Influence of molecular weight", *Journal of Materials Science* **vol. 35**, p. 6093-6103 (2000)
93. C. Stern, A.R. Frick, G. Weickert, G.H. Michler, and S. Henning, "Processing, Morphology, and Mechanical Properties of Liquid Pool Polypropylene with Different Molecular Weights", *Macromolecular Materials and Engineering* **vol. 290**, p. 621-635 (2005)
94. C. Stern, *On the performance of polypropylene / between synthesis and end-use properties*, Thèse de Doctorat, University of Twente (2005)
95. M. Fujiyama, "Structures and properties of injection moldings of β -crystal nucleator-added polypropylenes. Part 1 Effect of β -crystal nucleator content", *International Polymer Processing* **vol. 10**, 2 p. 172-178 (1995)
96. J.C. Viana, "Development of the skin layer in injection moulding: phenomenological model", *Polymer* **vol. 45**, p. 993-1005 (2004)
97. J.P. Trotignon, J.L. Lebrun, and J. Verdu, "Crystalline polymorphism and orientation in injection-moulded polypropylene", *Plastics and Rubber Processing and Applications* **vol. 2**, p. 247-251 (1982)

98. D. Choi and J.L. White, "Comparison of Structure Development in Injection Molding of Isotactic and Syndiotactic Polypropylenes", *Polymer Engineering and Science* **vol. 42**, 8 p. 1642-1656 (2002)
99. R.J. Samuels, *Structured polymer properties*. éditions Wiley. 1974, New York.
100. R. Pantani, A. Sorrentino, V. Speranza, and G. Titomanlio, "Molecular orientation in injection molding: experiments and analysis", *Rheologica Acta* **vol. 43**, 2 p. 109-118 (2004)

Partie B : Rayure et caractérisation sclérométrique

Cette partie bibliographique aborde d'abord succinctement le comportement à la rayure des matériaux en général, pour aboutir à la morphologie de rayure et la caractérisation sclérométrique des polymères en particulier. Plusieurs aspects mécaniques et tribologiques seront présentés.

Afin dans un second temps de simuler la problématique industrielle, la rayure est décrite dans un premier temps par sa morphologie, en termes de dimensions et de mécanismes de déformation. Nous aborderons également la perception visuelle de la rayure, notion importante lorsque les rayures dégradent les propriétés esthétiques des matériaux.

Outre les dimensions de rayure, il est nécessaire de sélectionner les conditions d'essais, en particulier la déformation et la vitesse de déformation, deux paramètres très influents sur le comportement à la rayure des polymères. Une fois ces conditions identifiées, les tests sclérométriques permettent de définir des paramètres, tels que la dureté à la rayure, pour quantifier la résistance à la rayure des matériaux.

Un autre paramètre, propre au matériau et relié à sa limite ductile – fragile, sera également présenté dans cette partie. Son origine sera détaillée, puisqu'il sera utilisé dans la suite de ce travail.

Enfin, nous présenterons deux études de cas. La première concerne le comportement à la rayure spécifique des couches minces. La seconde s'intéresse aux solutions proposées dans la littérature pour définir et améliorer le comportement à la rayure des polyoléfines spécifiquement.

I.	Comportement des matériaux à la rayure	49
I. 1.	<i>Morphologie d'une rayure</i>	49
I. 1. a)	Dimensions de rayure	49
I. 1. b)	Perception visuelle de la rayure.....	50
I. 2.	<i>Régimes de déformation.....</i>	51
I. 2. a)	Description.....	51
I. 2. b)	Comportement visco-élastoplastique.....	52
I. 2. c)	Comportement fragile.....	56
II.	Caractérisation sclérométrique.....	59
II. 1.	<i>Spécificités du comportement mécanique des polymères</i>	59
II. 2.	<i>Déformation et vitesse de déformation</i>	60
II. 2. a)	Déformation.....	60
II. 2. b)	Importance de la vitesse de déformation	61
II. 3.	<i>Coefficient de frottement.....</i>	61
II. 4.	<i>Dureté à la rayure.....</i>	63
II. 5.	<i>Transition comportement élastique – comportement plastique</i>	64
II. 6.	<i>Transition ductile – fragile</i>	65
II. 6. a)	Approche choisie	65
II. 6. b)	Autres approches	67
II. 7.	<i>Rayage des couches minces</i>	69
III.	Cas des polyoléfines.....	70
III. 1.	<i>Comportement à la rayure.....</i>	70
III. 2.	<i>Influence de la microstructure</i>	72
IV.	Conclusion	76

I. Comportement des matériaux à la rayure

La rayure peut être considérée comme un mécanisme d'abrasion de matière. L'usure abrasive intervient lorsqu'un matériau subit des déformations et/ou un enlèvement de matière par l'action de particules dures sur sa surface. Ces particules peuvent être les aspérités d'une surface antagoniste rugueuse, ou des particules dures emprisonnées entre deux surfaces glissant l'une contre l'autre. L'usure abrasive est l'un des modes d'usure les plus fréquents et les plus sévères. Elle conduit à des défauts de surface qui peuvent provoquer une dégradation des propriétés optiques, mécaniques ou esthétiques des pièces sollicitées, et ainsi leur faire perdre leurs fonctions principales.

Le comportement d'un matériau à la rayure peut être décrit à plusieurs niveaux. Dans un premier temps, la morphologie de la rayure peut être analysée par ses dimensions. Ensuite, lorsqu'une rayure est néfaste pour les propriétés esthétiques d'une pièce, on peut chercher à quantifier sa perception visuelle. Enfin, les mécanismes de déformation engendrés dans la trace peuvent être observés et analysés. Nous verrons plus précisément les cas de rayures présentant un comportement visco-élastoplastique et celles associées à un comportement fragile. Cela va nous permettre par la suite (§ II. 6) de définir une transition entre un comportement ductile et un comportement fragile, à partir d'une approche originale, qui sera utilisée dans ce travail.

I. 1. Morphologie d'une rayure

I. 1. a) Dimensions de rayure

Prenons le cas de matériaux élastoplastiques (par exemple des métaux), rayés par une aspérité unique. Pendant le rayage d'une surface, on observe généralement la création d'une trace ou sillon, avec des bourrelets qui peuvent se former de part et d'autre du corps rayant, sur les côtés et en avant de la rayure. La morphologie résiduelle traduit la déformation plastique qui prend place pendant le rayage. La Figure 1 illustre la morphologie résiduelle classique d'une rayure ductile. Elle décrit également les différents paramètres morphologiques définis par Jardret *et al.* [1]. La topographie du sillon donne accès à la largeur du contact a , ce qui permet d'estimer l'aire de contact projetée dans le plan vertical, A . Nous verrons au § II. 4 l'utilité de déterminer ce paramètre.

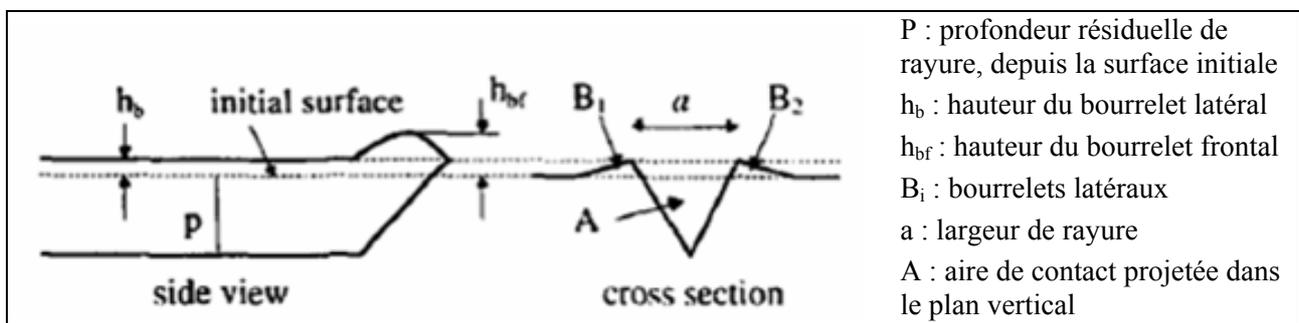


Figure 1 : Morphologie résiduelle d'une rayure et définition des différents paramètres morphologiques, d'après [1]

La mesure des hauteurs et largeur de rayure ne sont pas triviales. La première difficulté est la présence de bourrelets, en front de rayure et latéralement. Ensuite, dans le cas où des fissures se propagent jusqu'à l'enlèvement de matière, les dimensions du contact ne sont plus mesurables.

D'autre part, il ne faut pas perdre de vue que ce sont des mesures *post-mortem*. La profondeur atteinte pendant le rayage peut être très différente de la profondeur mesurée, selon les propriétés élastiques du matériau. En revanche, la largeur de rayure rémanente est très proche, voire identique.

I. 1. b) Perception visuelle de la rayure

Dans certains secteurs industriels, comme l'automobile ou l'emballage, les défauts de surface tels que les rayures peuvent altérer les propriétés esthétiques des produits. Il est alors judicieux de décrire, voire de quantifier, la perception visuelle de la rayure.

Afin d'estimer la visibilité d'une rayure de manière quantitative, de nombreuses approches ont été développées ces dernières années. Généralement, la lumière réfléchie d'une rayure éclairée par une lumière perpendiculaire à la surface, ou faisant un angle connu avec la surface [2], est quantifiée, le plus souvent en niveaux de gris, par des logiciels de traitement d'images. La réflexion de la lumière peut être séparée en deux composantes. La réflexion diffuse est responsable de la perception de la couleur et de l'intensité de la lumière. On peut ainsi identifier des changements liés au mode de déformation de la rayure, et le phénomène de "stress whitening", qui correspond à un blanchiment du matériau par les contraintes qu'il a subi. La réflexion spéculaire, quant à elle, est responsable de la brillance de la surface. Les changements de rugosité et de topographie influent sur cette réflexion.

Certains travaux cherchent à développer cette approche dans le but de corréler des critères géométriques, comme les dimensions de rayure, à la perception visuelle d'une rayure. A partir de simulations numériques de rayures, Hutchings *et al.* [3] ont fait varier les largeurs et longueurs de rayure ainsi que le niveau de gris mesuré. Ils ont mis en évidence la définition d'une visibilité instrumentale V_i , dépendante de l'aire de la rayure A_r définie comme le produit de la largeur par la longueur de rayure, et de la variation ΔG du niveau de gris avec une zone hors rayure : $V_i = \int \Delta G^{2,5} dA_r$. Cet outil de quantification de la visibilité de rayure a été validé sur des rayures réelles réalisées sur des polyoléfines. Ces auteurs montrent qu'une rayure peut être plus visible avec des dimensions de rayure moindres. Nous pouvons citer en particulier le cas d'une rayure de nature fragile : elle sera plus visible (répartition hétérogène de défauts sur la surface), et pourra poser des problèmes lorsque la qualité esthétique des pièces est un critère important [4].

Une autre nature de défauts, souvent caractérisée par sa visibilité, est le "mar". Il s'agit d'une multitude de micro-rayures très peu espacées, qui apparaissent en particulier sur les revêtements de peinture automobile. A l'échelle de l'œil humain, ces micro-rayures donnent une apparence moins brillante au revêtement. Notons qu'il existe des outils pour quantifier la brillance, tels que des brillance-mètres. Il s'agit de mesurer des différences d'intensité lumineuse en fonction de l'angle entre le faisceau émis et le faisceau réfléchi.

Cette partie a permis de montrer qu'il existait des morphologies de rayure distinctes. Nous allons nous attacher dans la suite à décrire les différents régimes de déformation, dont dépendent les diverses morphologies de rayure.

I. 2. Régimes de déformation

I. 2. a) Description

D'une manière générale, la réponse d'un matériau à une sollicitation abrasive varie selon les conditions de sollicitation. La matière peut se déformer élastiquement : cette déformation n'engendre pas d'endommagement permanent à la surface du matériau. Il n'y a pas de rayure apparente. Elle peut se déformer plastiquement lorsque la pression qu'elle subit devient supérieure à sa limite d'écoulement, c'est-à-dire son seuil de plasticité. Cette déformation peut engendrer une modification permanente de la morphologie de la surface et même le détachement de copeaux à la surface, ce qui occasionne une perte de matière. Enfin, la matière peut céder brutalement sous la charge qu'elle subit par initiation et propagation de fissures dans le matériau. Ce type de déformation est souvent rapide et discontinu.

Ces trois types de déformation peuvent intervenir séparément ou simultanément dans un processus d'abrasion. Plus précisément, si on modélise l'objet rayant par une aspérité unique, de forme conique, ces déformations peuvent intervenir séparément ou simultanément suivant l'angle α du cône, comme présenté dans le Tableau 1 [5].

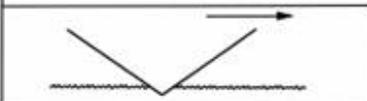
Response (Pictorial)	Generic	α
	Elastic	180°
	Ironing	150°
	Ductile Ploughing	120°
	Ductile Machining + Cracking	90°
		60°
	Brittle Machining	30°
		0°

Tableau 1 : Influence de l'angle α d'un indenteur conique sur les mécanismes de déformation lors du rayage de polycarbonate, d'après [5] (plus α est petit, plus l'angle de l'indenteur est aigu)

D'après les descriptions détaillées des différents mécanismes de déformation définis antérieurement par Briscoe *et al.* [6], on retrouve successivement, avec la diminution de l'angle du cône (et donc une augmentation de la sévérité de la déformation induite) :

- ✓ De la déformation purement élastique, observée pour les plus grands angles ;
- ✓ Du lissage ("ironing") : pour de grands angles d'indenteur, il n'y a pas de déformation permanente, excepté un effet de lissage des aspérités déjà présentes. La rugosité diminue ;

- ✓ Du labourage ductile ("ductile ploughing") : la déformation plastique est importante, l'écoulement est ductile autour de l'indenteur, des bourrelets peuvent se former ;
- ✓ De la rayure fragile, qui peut être accompagnée d'un écoulement plastique partiel, dépendant des conditions de contact (vitesse) et de l'état de lubrification de la surface ;
- ✓ De l'usinage ("machining") : la déformation est totalement fragile, avec formation de copeaux.

On peut identifier un angle critique où apparaît une transition entre un comportement ductile et un comportement fragile. Le Tableau 1 présente le cas d'un polycarbonate, matériau polymère amorphe, vitreux à température ambiante. Le même type d'évolution du comportement en fonction de l'angle de l'indenteur (et donc de la déformation moyenne appliquée) serait observé pour de nombreux matériaux. Néanmoins, la valeur d'angle du cône à la transition ductile – fragile dépend du matériau. Pour les métaux, ces différents mécanismes interviennent mais ils sont moins influencés par le taux de déformation.

Dans la suite, nous décrivons les spécificités du comportement à la rayure des matériaux à caractère visco-élastoplastique puis fragile.

I. 2. b) Comportement visco-élastoplastique

Le comportement visco-élastoplastique (cas des polymères semi-cristallins à T_g inférieure à l'ambiante) est complexe. Pour le décrire, nous allons d'abord préciser le comportement à la rayure dans le cas plastique et dans le cas élastique, puis les effets visqueux seront abordés.

✓ **Domaine plastique**

La déformation plastique d'un matériau est liée directement à son seuil d'écoulement plastique, et à sa capacité à s'écouler de manière plastique avant rupture. Le comportement ductile engendré par la rayure peut se caractériser par trois modes de déformation principalement. Le matériau peut se déformer par un mécanisme de densification dans la trace, par la formation de bourrelets (Figure 2), et enfin par de la coupe. Nous allons nous intéresser en particulier à la formation de bourrelets, puisque c'est un comportement prédominant dans l'usure abrasive des polyoléfines. Des bourrelets se forment par déplacement de la matière de la zone indentée vers l'extérieur de la trace, latéralement et en front de rayure. Pour des matériaux dont la composante plastique est très importante, la hauteur des bourrelets peut même dépasser largement la profondeur de rayure.

Enfin, la déformation plastique d'un matériau, une fois le seuil de plasticité franchi, caractérise sa dureté. Ce point sera développé dans le paragraphe II. 4.

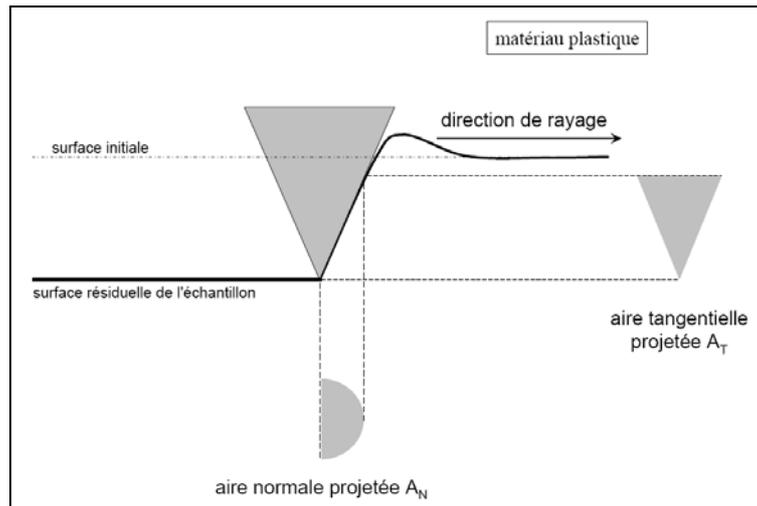


Figure 2 : Représentation schématique de la déformation de la surface pendant le rayage, cas purement plastique. Schéma inspiré de [7]

✓ **Domaine élastique**

L'élasticité se caractérise par une déformation réversible. Une rayure sur un matériau parfaitement élastique ne laisse donc aucune trace rémanente (Figure 3).

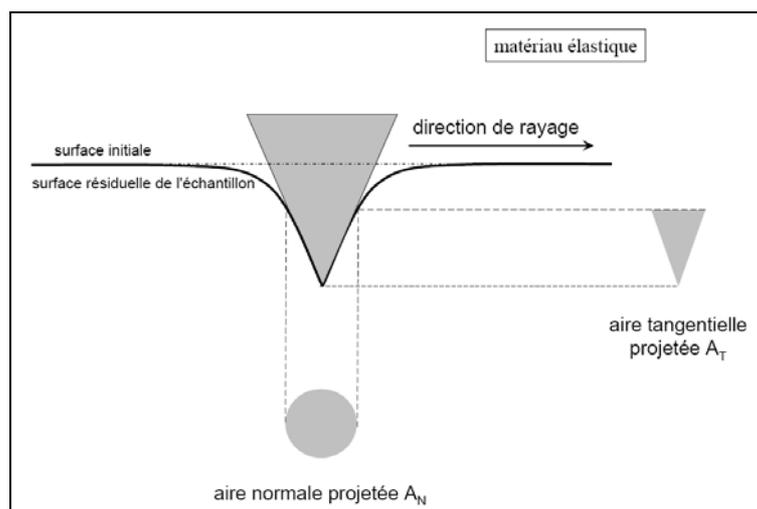


Figure 3 : Représentation schématique de la déformation de la surface pendant le rayage, cas élastique. Schéma inspiré de [7]

✓ **Comportement visco-élastoplastique**

Une rayure peut être vue comme une indentation suivie d'un déplacement tangentiel. L'indentation est l'action de faire pénétrer un indenteur, de diverses géométries (sphère, cylindre, cône, tétraèdre) dans la matière. Dans un essai d'indentation, la déformation est symétrique autour de l'échantillon. En revanche, lors d'un test de rayage, la sollicitation imposée par l'indenteur n'est plus uniforme, sauf dans le cas d'une déformation purement élastique (Figure 3). L'indenteur est soutenu par la matière uniquement à l'avant dans le cas de matériaux purement plastiques (Figure 2), puisqu'à l'arrière, la matière s'est totalement déformée derrière l'indenteur, laissant un large sillon. Il est soutenu en partie à l'arrière de la rayure dans le cas de matériaux visco-élastoplastiques (Figure 4), et cette partie est plus ou moins importante selon les propriétés élastiques et visqueuses

(retard dans la recouvrance élastique, en pointillés verts sur la Figure 4) du matériau. Les aires projetées, normales et tangentielles, qui en résultent sont également présentées sur la Figure 4. Ce comportement singulier et complexe en rayure complique les mesures d'aire de contact à employer pour caractériser le rayage.

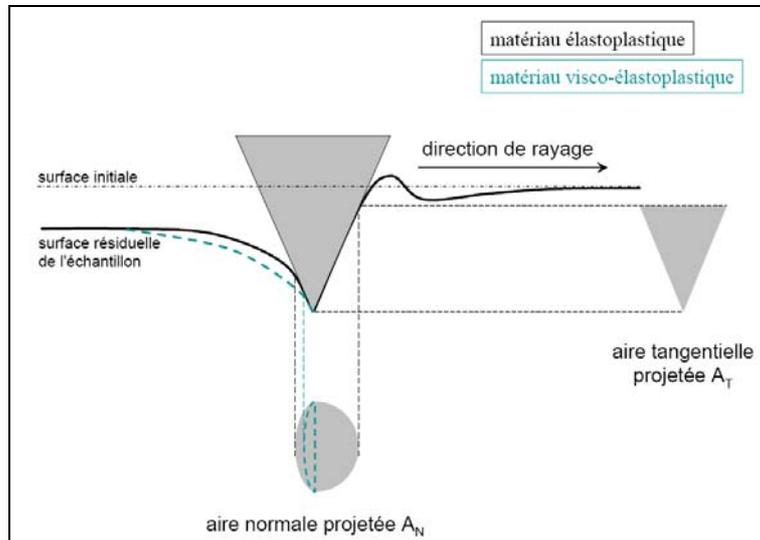


Figure 4 : Représentation schématique de la déformation de la surface pendant le rayage, cas visco-élastoplastique. Schéma inspiré de [7]

Pour un matériau élastoplastique, la déformation plastique induite par l'indenteur est accompagnée d'une recouvrance élastique dans la trace. Elle peut être estimée par le demi angle dans la trace (α'), plus grand que le demi angle de l'indenteur (α) (Figure 5). L'aire de contact résiduelle est alors différente de l'aire de contact sous charge. Ce comportement est valable aussi bien en indentation qu'en rayure. Les solutions proposées pour prendre en compte ce retour élastique sont présentées dans le paragraphe II. 4.

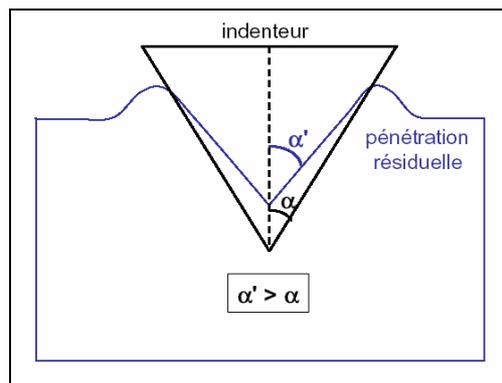


Figure 5 : Recouvrance élastique, vue de profil. Schéma valable en indentation et en rayure

✓ Transitions

Nous allons maintenant nous intéresser aux transitions entre ces différents comportements. Afin de caractériser les déformations occasionnées lors d'un test d'indentation sur un matériau élastoplastique, Loubet [8] a proposé un modèle dans lequel la pénétration de l'indenteur (étape de charge) est gouvernée principalement par la plasticité, tandis que le retour de la matière dans l'étape de décharge est dû essentiellement à l'élasticité du matériau. On admet qu'une zone hémisphérique

autour de l'indenteur est déformée plastiquement, et que la composante élastique ne se manifeste qu'en dehors de ce champ de déformation plastique (Figure 6).

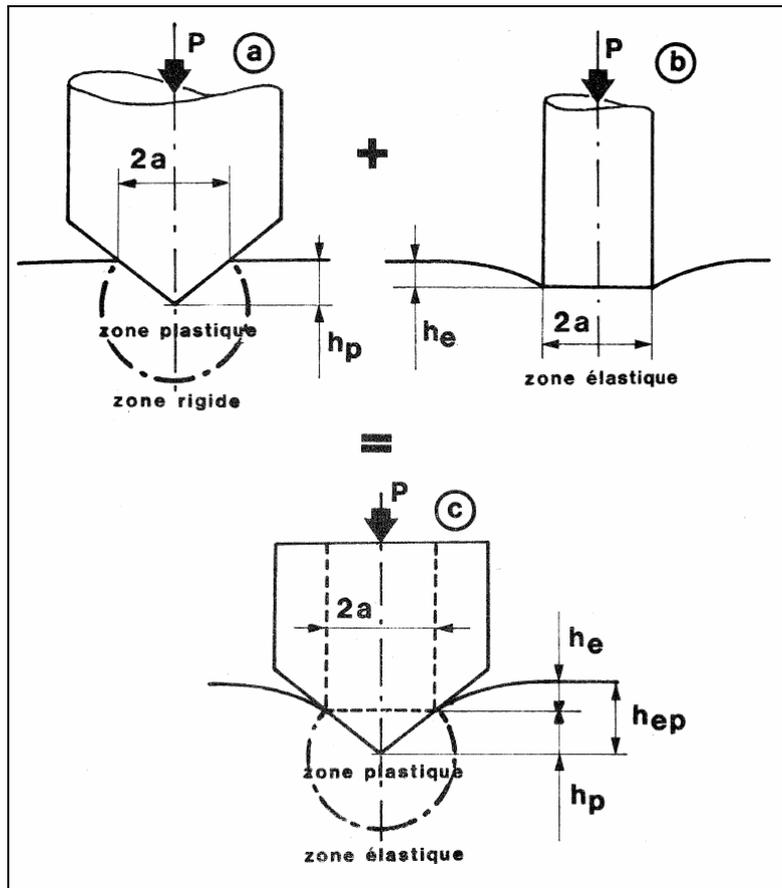


Figure 6 : Modèle d'indentation d'un matériau élastoplastique ; (c) considéré comme la superposition d'un contact plastique (a) et d'un contact élastique (b), d'après [8]

En indentation comme en rayure, le mode de déformation principal est la compression, sous la pointe en indentation ou en avant de la rayure en rayage. Ainsi, la réponse du matériau à une sollicitation de type indentation peut être évaluée en fonction du rapport p_m/σ_y , avec p_m la pression moyenne de contact, ou pression moyenne sous charge, communément appelée dureté. A partir de travaux d'indentation sur les métaux dans les années 1950, Tabor [9, 10] a montré que la pression moyenne ou la dureté est proportionnelle au seuil de plasticité en compression, par la relation suivante :

$$p_m \sim 3 \cdot \sigma_y$$

Johnson [11] et Tabor [10] ont montré en 1970 qu'on pouvait définir 3 domaines de déformation en fonction de p_m/σ_y . La Figure 7 présente ces 3 domaines en fonction de $E/\sigma_y \tan \theta$, avec θ le demi angle de l'indenteur. Cette courbe est valable aussi bien pour des indenteurs coniques que pyramidaux ou sphériques (dans ce cas, $\tan \theta$ est remplacé par a/R , avec a le rayon de contact et R le rayon de la sphère).

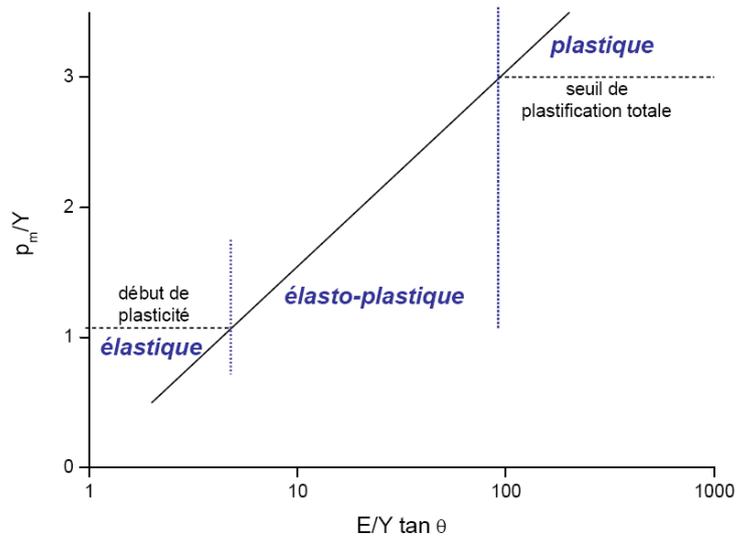


Figure 7 : Evolution du rapport pression sur seuil d'écoulement plastique avec le rapport $E/\sigma_y \tan \theta$, qui prend en compte la géométrie de l'indenteur, d'après [10, 11]

- ✓ Pour $p_m/\sigma_y < 1,1$: la réponse est purement élastique (équation de Hertz).
- ✓ Pour $1,1 < p_m/\sigma_y < 3$: la réponse est élastoplastique. Plus p_m/σ_y augmente, plus le comportement est plastique.
- ✓ Pour $p_m/\sigma_y \sim 3$: la réponse est parfaitement plastique, le seuil de plastification totale est atteint.

Dans les polymères rigides contrairement aux métaux, Briscoe [12] observe que la plastification totale apparaîtrait pour des pressions moyennes de l'ordre de 1,8 à 2 fois le seuil d'écoulement plastique plutôt que 3 fois : $p_m \sim 1,8 \cdot \sigma_y$. Briscoe estime ce résultat à partir de la largeur de rayure *post-mortem* d'un essai de rayage, où il suppose que le contact est un demi-disque frontal. Lafaye [13] établit que les valeurs de Briscoe sont légèrement surestimées. Les valeurs recalculées de Lafaye aboutissent au seuil de plastification totale suivant :

$$p_m \sim 1,65 \cdot \sigma_y$$

Cependant, le facteur de proportionnalité serait plus élevé dans le cas de matériaux polymères visco-élastoplastiques tels que le PPI. A titre d'exemple, Flores *et al.* [14] évaluent expérimentalement un facteur de proportionnalité de l'ordre de 2,7, à partir de mesures de microdureté couplées à des essais de traction.

I. 2. c) Comportement fragile

Les matériaux fragiles peuvent se fracturer sous une sollicitation abrasive. Pendant son rayage, le matériau est principalement en compression à l'avant de la rayure, et en traction à l'arrière de la rayure. La Figure 8 présente les différents champs de contraintes occasionnées lors du rayage d'un matériau fragile, autour d'une aspérité unique. Les contraintes en traction sont les plus critiques, elles peuvent engendrer un comportement fragile par formation et propagation de fissures. Localement, il est possible qu'il y ait des efforts de traction à l'avant, on peut alors observer la formation de copeaux.

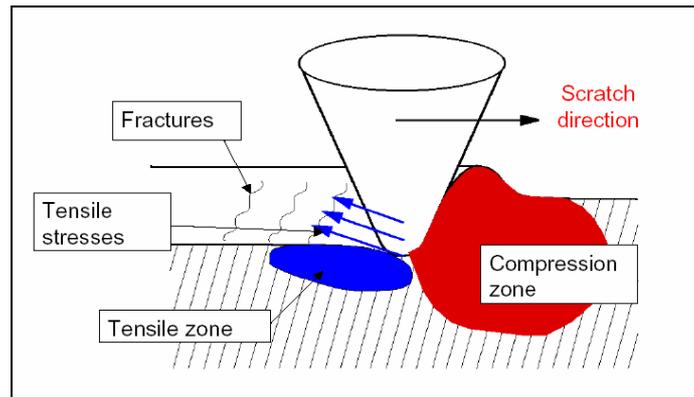


Figure 8 : Illustration de la distribution des contraintes localisées autour du contact lors d'un test de rayage, d'après [15]

Les travaux de Chateauminois *et al.* [16] concernent le comportement à la fissuration de films de polystyrène (PS) sur du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), à l'aide d'une sphère. Les auteurs ont décrit l'évolution des mécanismes de déformation de ces matériaux en fonction du rapport a/R (*i.e.* le rayon de l'aire de contact projetée sur le rayon de la sphère), proportionnel à la déformation moyenne imposée au matériau. Lorsque a/R est inférieur à 0,2, le comportement est principalement viscoélastique, il n'y a pas de trace résiduelle. Quand a/R dépasse 0,2, la déformation devient viscoplastique, avec la formation d'un bourrelet frontal. Des fissures apparaissent dans la zone de pression frontale. Le mécanisme de formation et de propagation des fissures a été défini, il est illustré sur la Figure 9. Les fissures se forment lorsque la contrainte en traction atteint sa valeur maximale, elles sont localisées à l'arrière du contact, dans une région délimitée par un angle de 45° par rapport à la direction de glissement. Elles sont initiées à la périphérie et se propagent vers le centre. Les auteurs observent que l'espace entre les fissures est régulier. Ils suggèrent que les fissures sont formées par un processus de décharge/recharge de contraintes : une fois qu'une fissure est générée, les contraintes dans le film se relâchent dans l'environnement proche de la fissure. Ainsi, à partir de la distance entre les fissures, notée L_c , les auteurs ont déterminé le facteur d'intensité de contraintes critique par : $K_{IC} = \sigma_0 \sqrt{L_c/\pi}$ avec σ_0 la contrainte en traction hors de la fissure. A partir de résultats expérimentaux et simulés, les auteurs retrouvent, à partir de la distance entre fissures mesurée, les valeurs de facteur d'intensité de contrainte proches de la ténacité du PS. Ainsi, la longueur entre fissures successives peut être corrélée à la résistance à la fissuration d'un revêtement polymère, à partir d'une estimation des contraintes en traction.

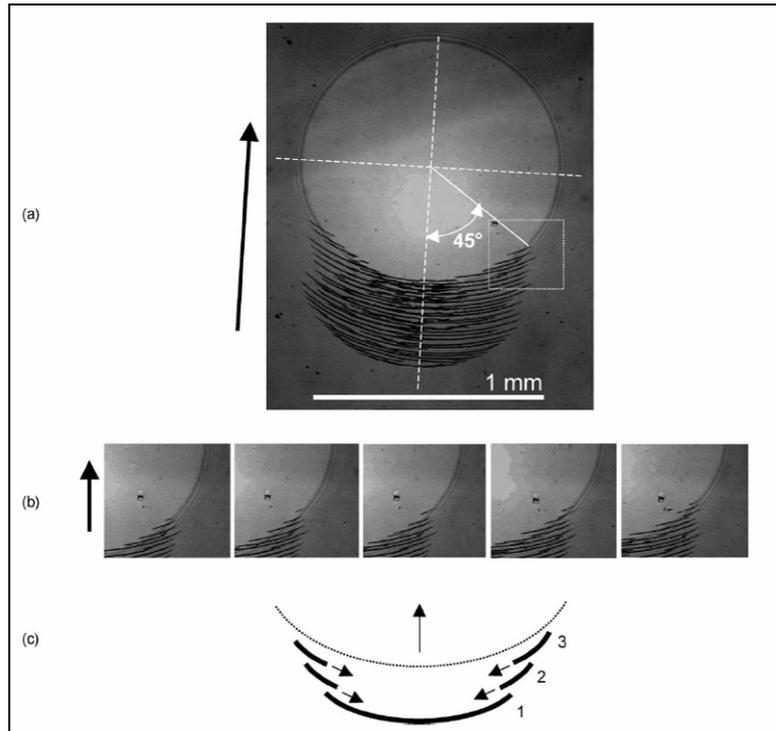


Figure 9 : Observation in-situ de la propagation des fissures, pour une déformation a/R de 0,032. (a) vue générale, (b) détails du contact : formation et propagation des fissures à l'arrière du contact, (c) description schématique (la fissure 2 apparaît après la fissure 1), d'après [16]

Un autre phénomène périodique peut apparaître dans une fissure : le phénomène de type "stick-slip" (Figure 10). Il s'agit d'un phénomène saccadé, avec alternance d'adhérence ("stick") et de glissement ("slip") de l'indenteur sur le matériau. Dans le cas du stick-slip, les efforts sont accumulés à l'avant de la rayure, contrairement à la fissuration qui prend naissance à l'arrière du contact.

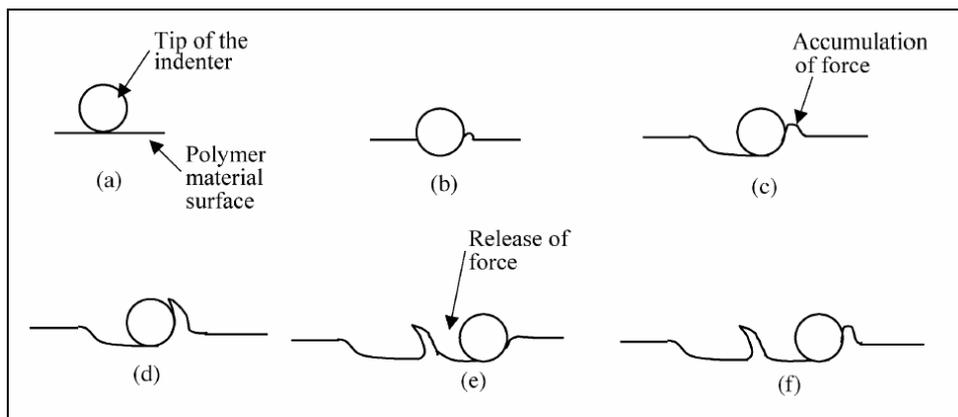


Figure 10 : Description schématique du processus de rayure périodique ("stick-slip"), d'après [17]

II. Caractérisation sclérométrique

Lorsqu'une rayure se forme à la surface d'un matériau, une expertise de la pièce endommagée peut permettre d'identifier la nature de la sollicitation, le mode de déformation, etc. L'étape suivante est de simuler cette rayure, par des tests sclérométriques. Les tests sclérométriques sont employés pour reproduire une rayure dans des conditions similaires, puis modifier les conditions de sollicitation, dans le but de prédire le comportement à la rayure du matériau, dans une plus large gamme de sollicitations. Néanmoins, il est important de signaler que peu de normes existent pour définir des essais sclérométriques. Chaque test répond en premier lieu à une problématique posée. Il est donc difficile de corréliser entre elles les données bibliographiques.

Nous nous intéressons en particulier au cas des polymères. Nous présenterons donc tout d'abord les spécificités du comportement mécanique de tels matériaux. D'autre part, il est nécessaire de définir la déformation et la vitesse de déformation lors d'un essai sclérométrique, puisque le comportement à la rayure d'un polymère est dépendant de ces paramètres d'essais. Les tests sclérométriques permettent alors de définir et suivre l'évolution de plusieurs paramètres. Nous verrons d'abord que certains auteurs étudient l'évolution du coefficient de frottement pendant le rayage. Puis nous développerons la notion de dureté de rayage, un paramètre clé fortement employé dans la littérature. Enfin, nous détaillerons le comportement élastoplastique pour finir sur différentes approches de la transition ductile – fragile.

II. 1. Spécificités du comportement mécanique des polymères

Les matériaux polymères ont des caractéristiques très différentes des métaux ou des céramiques.

D'un point de vue mécanique, il est possible de les différencier par l'estimation du rapport E/σ_y , où E est le module d'Young et σ_y la contrainte au seuil d'écoulement. A température ambiante, les valeurs du paramètre E/σ_y pour les polymères, comprises entre 10 et 25, sont très inférieures aux valeurs obtenues pour les métaux (50 à 500) (les valeurs sont intermédiaires pour les céramiques, comprises entre 25 et 50) [18]. Une des grandes différences entre les polymères semi-cristallins et les métaux ou céramiques, sollicités à $T_g < T < T_f$, est le fait que les polymères ont une capacité à se déformer avant rupture remarquable. D'autre part, les polymères présentent un grand nombre de mécanismes de déformation avec une variation faible des conditions d'essais, telles que la déformation, la vitesse de déformation ou la température.

Les matériaux polymères ont des propriétés rhéologiques spécifiques. Ils ont la capacité de relaxer les différentes contraintes, dans un temps plus ou moins important. Ils sont également thermo-dépendants : leurs propriétés mécaniques varient fortement avec une très faible variation de températures, notamment dans le cas des polymères amorphes lorsque la température est proche de leur température de transition vitreuse. Enfin, il existe pour les polymères une équivalence temps-température pour des températures comprises entre T_g et $T_g + 100$ [19, 20]. Augmenter la température revient à diminuer la fréquence de sollicitation (ce qui équivaut à des essais plus longs). C'est à partir de cette équivalence temps-température que Bertrand-Lambotte [4] a montré que les vernis de finition automobile, sous certaines conditions, étaient capables de cicatriser.

II. 2. Déformation et vitesse de déformation

Que ce soit en indentation ou en rayure, la déformation et la vitesse de déformation sont parmi les conditions d'essai les plus influentes sur les mesures. Les polymères sont en effet fortement sensibles à de faibles variations de déformation, et les propriétés mécaniques résultantes sont dépendantes de la vitesse de sollicitation. Ce paragraphe a pour but de définir le niveau de déformation que nous utiliserons aussi bien en indentation qu'en rayage, ainsi que l'influence de la vitesse de déformation en rayage.

II. 2. a) Déformation

La déformation ε est une grandeur sans dimension qui exprime l'étendue de l'enfoncement de l'indenteur. Elle est relative à la notion de volume frontière entre une zone déformée élastiquement et une zone déformée plastiquement [21]. Mais les champs de déformations développées sous l'indenteur sont complexes et on parlera de déformation moyenne. Cette déformation moyenne est un scalaire permettant de quantifier le champ de déformations générées. L'évaluation de la déformation lors de tests sclérométriques est délicate, et il n'existe pas de relations fiables et universelles. Toutefois, en indentation, le taux de déformation a pu être directement corrélé à la géométrie de l'indenteur, pour un matériau élastique/parfaitement plastique [9, 22]. A partir de données empiriques et de ses propres calculs, Odoni [21] récapitule les estimations des déformations relatives pour différents types d'indenteur dans le Tableau 2. L'angle ψ est l'angle entre la hauteur du tétraèdre et une face, l'angle θ est le demi-angle interne équivalent à un cône, a est la largeur de contact et R le rayon de la sphère.

Indenteur	Angle ψ	Angle θ	Déformation	Littérature [9, 22]
sphère	/	/	0,2 a/R	0,2 a/R
cône 60°	/	60°	0,144 cotan θ = 8,3 %	/
Berkovich	65,3°	70,3°	0,194 cotan θ = 6,9 %	0,2 cotan θ
"cube corner"	35,3°	42,3°	0,123 cotan θ = 13,6 %	/
Vickers	68°	70,3°	0,246 cotan θ = 8,8 %	0,25 cotan θ

Tableau 2 : Valeurs de déformation relative en fonction de la géométrie d'indenteur. Comparaison avec les formules issues de la littérature, d'après [21]

Odoni remarque qu'il est toutefois surprenant de trouver que le préfacteur de cotan θ soit dépendant de l'angle de l'indenteur ; en général ce préfacteur est associé au rapport E/σ_y , distinguant le matériau [10, 11]. Ces valeurs de déformation sont également utilisées pour la rayure des matériaux élastoplastiques, et leur utilisation est élargie au cas des matériaux visco-élastoplastiques. Il ne faut cependant pas perdre de vue qu'il s'agit uniquement d'une estimation de la déformation moyenne.

II. 2. b) Importance de la vitesse de déformation

En rayure, la vitesse de déformation, $\dot{\epsilon}$, est estimée à partir de la vitesse de rayage v et de la largeur de rayure L : $\dot{\epsilon} = \frac{v}{L}$.

Dans le cas des matériaux polymères lorsque leur comportement visco-élastique est marqué, la vitesse de sollicitation influe sur les dimensions de l'aire de contact, au même titre que la température dans le contact (échauffement local). Briscoe *et al.* [23] ont remarqué que de par la faible conductivité thermique des polymères, l'échauffement local qui se produit pendant le rayage est moins dissipé vers le cœur lorsque la vitesse de rayage augmente. Cet échauffement local de la matière réduit les contraintes de cisaillement, le contact est considéré comme lubrifié par une couche interfaciale plus souple. La déformation de la matière est alors principalement ductile. Sur des matériaux massifs amorphes tels que du PMMA, Gauthier et Schirrer [24] ont montré expérimentalement le passage du contact réversible (élastique) à irréversible (élastoplastique) en fonction de la vitesse de glissement. Pour ce type de matériaux, des simulations expérimentales et numériques conduisent aux mêmes résultats [25]. A partir de simulations sur un matériau de type visco-élastoplastique, en utilisant une sphère de 10 μm de rayon, pour un enfoncement contrôlé de 3 μm , Kermouche [25] montre qu'à faible vitesse de rayure (entre 10^{-2} et 10^{-4} mm/s), le bourrelet frontal et le coefficient de frottement sont maximum, alors que la surface de contact à l'arrière est minimale. On retrouve le comportement d'un matériau élastoplastique. En revanche, pour des vitesses de rayage très élevées (de 10^2 à 10^3 mm/s), il n'y a pas de bourrelet frontal, le coefficient de frottement est quasiment nul, et la surface de contact à l'arrière de l'indenteur est très proche de la surface de contact à l'avant de l'indenteur. On retrouve le comportement d'un solide élastique.

La vitesse de déformation a donc une influence majeure sur le comportement d'un polymère sollicité en rayure. Cette influence est quantifiée notamment à partir de lois de type Norton-Hoff (*cf.* chapitre III) ou de type G'Sell-Jonas (*cf.* § II. 6. b)).

II. 3. Coefficient de frottement

Classiquement, les tribologues mesurent le coefficient de frottement à partir d'essais de frottement, dans lesquels ils cherchent à éviter les phénomènes de labourage. Cela n'empêche pas que de plus en plus d'auteurs s'intéressent à l'évolution du coefficient de frottement pendant des essais de rayage.

Rappelons que le frottement est défini comme le phénomène qui s'oppose au mouvement relatif de deux surfaces. Il est considéré comme la principale cause d'usure et de dissipation d'énergie dans les systèmes en mouvement. On définit le coefficient de frottement apparent μ comme la force tangentielle divisée par la force normale : $\mu = \frac{F_T}{F_N}$. Un modèle simple décrit la

force tangentielle comme la somme de deux termes : un terme d'adhésion et un terme de déformation plastique [26]. Il est possible de définir le coefficient de frottement apparent à partir d'essais de rayage. Pour cela, la force appliquée F_N est contrôlée pendant l'essai, et on mesure la force tangentielle résultante F_T .

Lors d'essais sclérométriques, on peut parfois observer un changement de texture à l'intérieur du sillon. Cette différence de texture entre la trace et l'extérieur s'explique par le

frottement de l'indenteur sur le matériau et par l'écoulement plastique autour de l'indenteur, donc finalement par la force tangentielle.

Il est aussi possible de relier l'évolution du coefficient de frottement avec les mécanismes de déformation du matériau sollicité en rayage. En effet, de nombreux travaux présentent l'évolution du coefficient de frottement en fonction de l'angle d'attaque de l'indenteur (ou de la déformation) [5, 16, 27] ou en fonction de la charge appliquée [28-30]. Un exemple est présenté sur la Figure 11, à partir d'essais de rayage réalisés sur du polycarbonate à l'aide de cônes de différents angles, pour une charge de 1,8 N et une vitesse de 0,0026 mm/s. Sur cet exemple, pour des faibles déformations, le comportement élastique est prédominant, et le coefficient de frottement reste faible. Puis le coefficient augmente, lorsque la déformation plastique est initiée. Enfin, le comportement fragile apparaît aux coefficients de frottement les plus élevés.

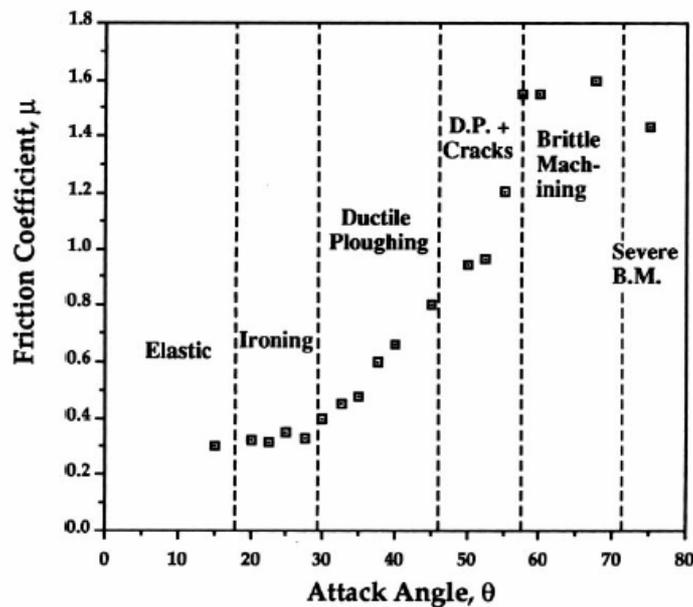


Figure 11 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de l'angle d'attaque de l'indenteur, associé à la déformation moyenne. Cas d'un polycarbonate, d'après [5]

A titre d'exemple, citons les travaux de Ducret *et al.* [27] qui se penchent sur l'influence de multi-aspérités, dans le but de mieux comprendre l'action abrasive de la glace sur les skis. Ils emploient la même approche que les auteurs cités précédemment. Pour cela, ils déterminent un angle d'attaque moyen, pour deux papiers abrasifs, à partir d'une analyse fine de leur topographie. Dans ce cas précis, le coefficient de frottement varie en fonction de la force normale appliquée, ce que les auteurs n'ont pas observé lors d'essais avec un indenteur (une seule aspérité).

II. 4. Dureté à la rayure

Les premières mesures de dureté étaient des mesures de dureté à la rayure, avec l'échelle de Mohs. Cette échelle, établie au début du XIX^{ème} siècle, caractérise la dureté relative de dix matériaux minéraux : le matériau le plus dur raye un matériau plus mou que lui. Aujourd'hui, la dureté est plutôt mesurée par des méthodes d'indentation : on applique une charge sur le matériau par l'intermédiaire d'une pointe ou d'une bille puis on mesure les dimensions de l'empreinte résiduelle [9]. C'est le cas pour des mesures standardisées, telles que la dureté Brinell ou la dureté Vickers.

En indentation, la dureté est définie comme la résistance à la pénétration. Elle s'exprime alors par le rapport entre la force normale et une aire de contact avec la surface du matériau. On peut utiliser l'aire de contact réelle, ou l'aire de contact projetée. Dans notre cas, nous déterminons l'aire de contact projetée. Dans une expérience de rayage cette fois-ci, on peut aussi définir la dureté à la rayure comme la résistance à la pénétration dans le matériau. Par analogie avec la dureté en indentation définie par $H_I = \frac{F_N}{A_N}$, on peut écrire la dureté à la rayure comme : $H_R = \frac{F_T}{A_T}$, avec les indices N et T caractérisant respectivement les forces et aires de contact projetées normales et tangentielles (voir description sur la Figure 12).

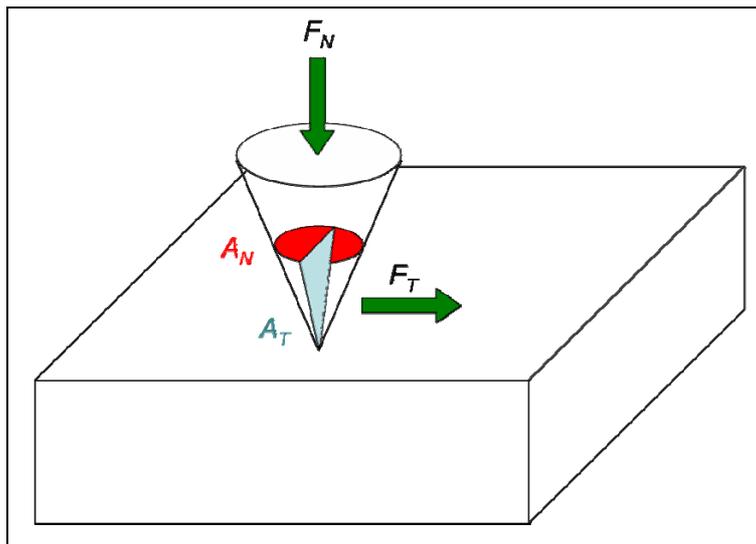


Figure 12 : Schéma représentant les forces normale et tangentielle, ainsi que les aires de contact projetées normale et tangentielle dans le cas d'une rayure réalisée avec un indenteur conique, d'après [21]

Cette définition de la dureté à la rayure par analogie avec la dureté classique n'est pas la seule envisageable. De nombreux auteurs ont proposé leur propre définition. Jardret [31] a remarqué que les différences entre les nombreuses définitions proposées dans la littérature sont essentiellement dues à la définition de la surface de contact, qui dépend du comportement du matériau autour de l'indenteur. En effet, pour un même matériau, la présence d'un bourrelet augmente les aires de contact projetées par rapport à l'absence de bourrelet, et les déformations élastiques les sous-estiment. D'autre part, les propriétés viscoélastiques de certains matériaux peuvent modifier l'aire de contact, puisqu'une partie importante de matière peut être en contact ou non à l'arrière de l'indenteur [32] (Figure 4). La définition proposée par Briscoe *et al.* [6] prend en compte cette dépendance de la forme de l'aire de contact avec le comportement du matériau, par le

biais d'un facteur correctif : $H_S = q \cdot \frac{4 \cdot F_N}{\pi a^2}$ avec a la largeur de rayure, et q un facteur pris égal à 1 dans le cas de matériaux rigides élastiques, 2 dans le cas de matériaux plastiques et $1 < q < 2$ pour des matériaux visco-élastoplastiques.

Odoni [21] a montré sur du PMMA que les valeurs de dureté à la rayure obtenues en utilisant l'expression $H_R = \frac{F_T}{A_T}$ sont comparables aux valeurs obtenues par nanoindentation, à vitesse de déformation comparable. Il faut remarquer que cette définition est aussi celle adoptée par Tabor dans ses premiers travaux sur la résistance à l'abrasion [9]. C'est cette définition que nous utiliserons par la suite. D'autre part, A_T est défini à partir de la largeur de rayure et de l'angle du cône, afin de se placer dans les conditions de contact.

II. 5. Transition comportement élastique – comportement plastique

De manière similaire au modèle de Loubet en indentation (*cf.* Figure 6), Gauthier et Schirrer [24] proposent un modèle de déformation élastoplastique en rayure (Figure 13). Ce modèle considère la déformation comme la superposition de deux termes : un terme purement élastique et un terme purement plastique.

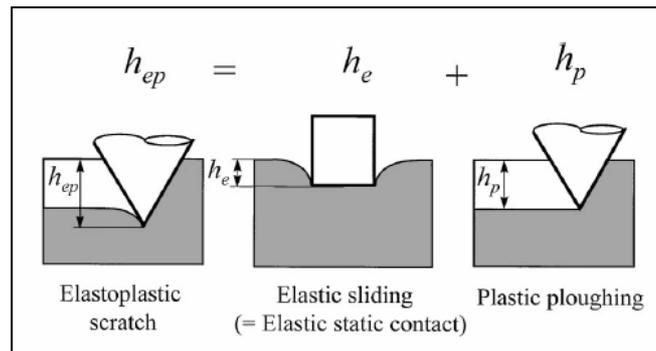


Figure 13 : Modèle de Gauthier et Schirrer [24]

Les observations *in situ* de rayures de Gauthier *et al.* [13, 33] permettent de décrire le retour élastique, mesuré par l'aire frontale sur l'aire dorsale a_f/a_r (Figure 14a). Ainsi, la courbe de a_f/a_r en fonction de la déformation moyenne (prise égale à $0,2 a/R$) permet de mettre en évidence expérimentalement les limites entre les comportements élastique et plastique, avec une zone intermédiaire qui présente un comportement élastoplastique (Figure 14b).

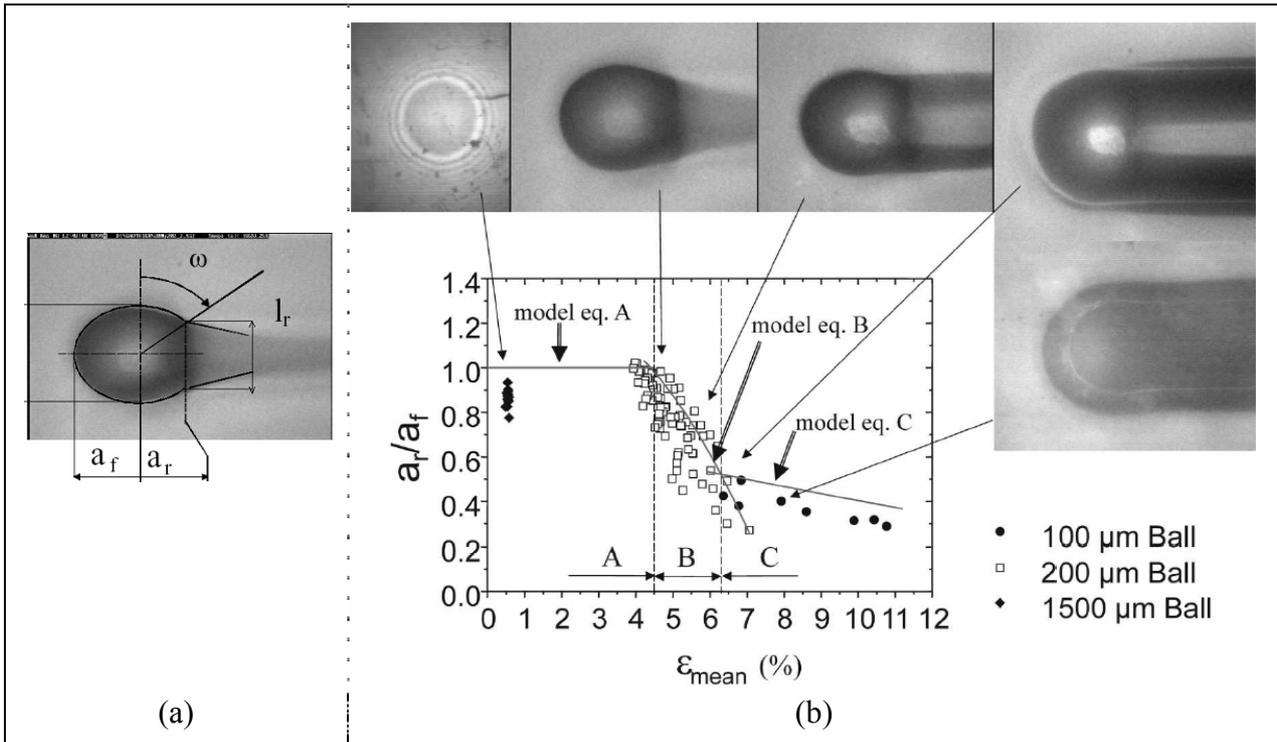


Figure 14 : (a) Définition de l'aire frontale a_f et de l'aire dorsale a_r [13], (b) Evolution du rapport a_r/a_f en fonction de la déformation moyenne. A : domaine élastique, B : domaine elastoplastique, C : domaine plastique, d'après [33]

D'autre part, Felder *et al.* [34] évaluent que le volume déformé plastiquement est de plus grande dimension en rayure qu'en indentation, avec un facteur de l'ordre de 1,7, sur des polymères amorphes à l'état vitreux.

II. 6. Transition ductile – fragile

Nous avons vu que la perception visuelle des rayures ductiles et fragiles est différente. Nous verrons que leur capacité à cicatriser l'est aussi. Cette partie a donc pour but de présenter différentes approches pour décrire la transition ductile – fragile des matériaux. En particulier, nous détaillerons l'approche que nous avons choisie d'utiliser dans la suite de ce travail pour caractériser le comportement à la rayure.

II. 6. a) Approche choisie

Une étude spécifique à la tenue à la rayure de vernis de finition automobile a été menée par Bertrand-Lambotte [4]. Les matériaux utilisés sont principalement des polymères de type copolymères statistiques acrylate/styrène, vitreux à température ambiante. Pour cette application, ils sont thermodurcissables. Une approche originale a été menée dans cette étude pour caractériser la limite entre des rayures ductiles et des rayures fragiles. En effet, ce travail montre que dans le cas de ces vernis de finition automobile, des rayures ductiles ont la possibilité de cicatriser, à une température proche de la température de transition vitreuse (T_g), alors que les rayures fragiles sont irréversibles. De plus, les rayures fragiles présentent de nombreux défauts de surface et sont plus visibles que les rayures ductiles.

L'analyse menée est la suivante. Considérons une fissure de longueur c dans un échantillon de matière, d'épaisseur e , soumis à une contrainte de traction σ_t . L'énergie élastique E_{el} emmagasinée par le matériau vaut $\frac{1}{2} \sigma_t \cdot \varepsilon \cdot V$ où ε est la déformation du matériau et V le volume de matière déformée, proportionnel à $e \cdot c^2$. Dans le cas d'un matériau obéissant à la loi de Hooke (cas des petites déformations), $\sigma_t = E \cdot \varepsilon$. Si la fissure croît de Δc , la variation de l'énergie élastique, $\frac{\Delta E_{el}}{\Delta c}$, est proportionnelle à $\frac{\sigma_t^2}{E} \cdot e \cdot c$. L'aire des nouvelles surfaces créées vaut $(e \cdot \Delta c)$. D'autre part, l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure ΔE_{prop} vaut $G_c \cdot (e \cdot \Delta c)$. La fissure se propage si l'énergie élastique stockée est suffisante pour assurer la propagation de la fissure, c'est-à-dire si $\Delta E_{el} \geq \Delta E_{prop}$. En regroupant les constantes de proportionnalité dans α , il devient : $\alpha \cdot \frac{\sigma_t^2}{E} \cdot e \cdot c \cdot \Delta c \geq G_c \cdot e \cdot \Delta c$, et en prenant $\alpha = 1$ pour simplifier les calculs, on obtient un critère en énergie de rupture : $\frac{\sigma_t^2 \cdot c}{E} \geq G_c$.

Il reste à définir la contrainte de traction σ_t , responsable de l'ouverture de la fissure, dans un essai de rayure. Elle se situe à l'arrière du contact entre l'indenteur et le matériau. Pour des valeurs de contrainte de traction supérieures à la limite élastique (ce que l'on considère pour étudier la transition ductile – fragile), σ_t est fonction de la dureté (fonction elle-même de la vitesse de déformation) et de la déformation ε . On a $\sigma_t \propto H \cdot \varepsilon$. Le critère en énergie de rupture $\frac{\sigma_t^2 \cdot c}{E} \geq G_c$ peut donc s'écrire $\frac{H^2}{E} \cdot \varepsilon^2 \cdot c \geq G_c$. Dans cette expression, les contributions du matériau (H^2/E) et de la géométrie de l'indenteur via la déformation moyenne (ε) sont séparées. L'étude de la transition entre rayures ductiles et rayures fragiles passe donc par l'étude des propriétés viscoélastoplastiques du matériau en fonction de la déformation.

L'influence de la déformation est obtenue par l'utilisation de 3 indenteurs : un indenteur Berkovich ($\varepsilon = 7\%$), un indenteur "cube corner" (90° entre arêtes) ($\varepsilon = 14\%$), et un indenteur sphérique de $10 \mu\text{m}$ de rayon ($\varepsilon \propto a/R$). Avec l'indenteur Berkovich, la rayure est ductile quelle que soit la charge appliquée, avec l'indenteur "cube corner", la rayure est fragile dès quelques mN de charge. Avec la sphère, 3 aspects de rayure différents sont observés : la rayure est d'abord ductile, puis apparaissent des fissures en forme de chevrons de part et d'autre de la rayure, et finalement des déchirures plus importantes apparaissent dans la rayure.

Pour compléter cette approche, un deuxième critère a été défini, il s'agit d'un critère de dimension. Une fissure dans un matériau polymère se propage sous l'effet d'une contrainte en traction à condition que la taille de l'échantillon considérée soit supérieure à deux fois la taille de la zone plastifiée en tête de fissure. Cette notion de taille critique a été décrite pour la première fois par Puttick [35]. L'influence de la dimension de la rayure reprend cette idée. Nous ne détaillons pas ici les calculs pour obtenir ce critère.

La Figure 15 résume les résultats obtenus par Bertand-Lambotte. Il s'agit d'une cartographie qui sépare les domaines ductiles et fragiles, selon les deux critères décrits ci-dessus, représentés chacun sur un axe. L'axe vertical représente le critère en énergie de rupture : les rayures fragiles apparaissent lorsque $\frac{H^2}{E} \cdot c \geq G_c$ (pour un indenteur donné), et l'axe vertical représente le critère de dimension.

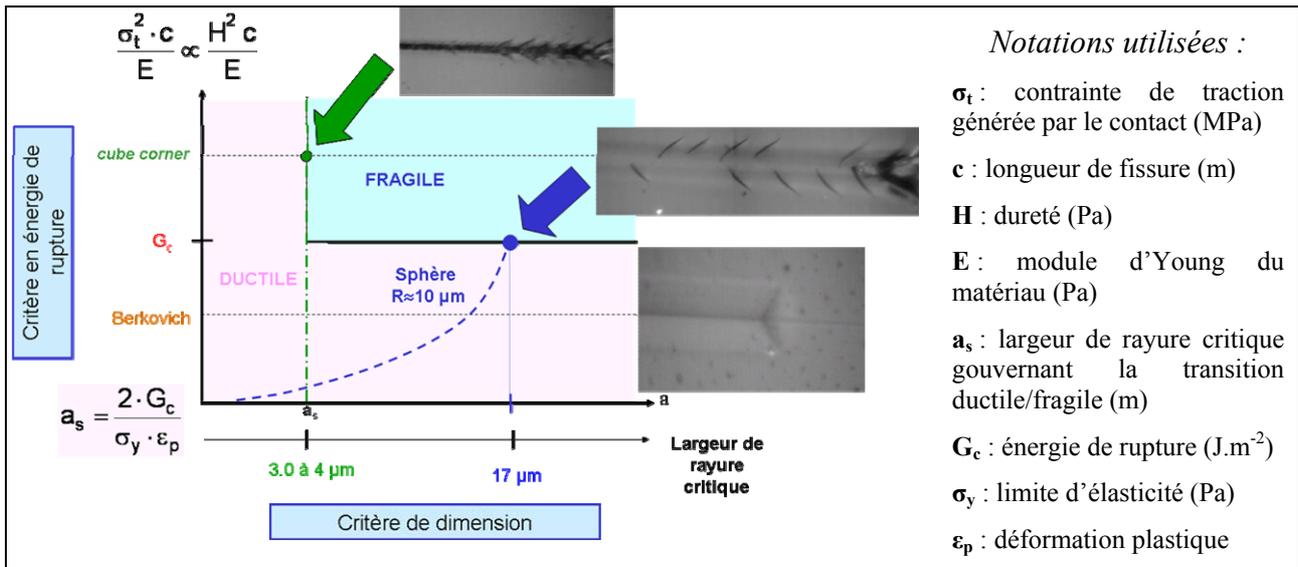


Figure 15 : Analyse de la transition ductile/fragile suivant un critère énergétique et un critère de dimension. Différents essais de rayure, réalisés avec des indenteurs de géométrie différentes, sont représentés (graphe pour une température donnée), d'après [4]

A partir de cette approche, la résistance à la rayure de matériaux peut être classée à l'aide du paramètre H^2/E , exprimé en J/m^3 . Ce paramètre est représentatif de l'énergie par unité de volume disponible pour fissurer le matériau. Il vient que **des faibles valeurs de H^2/E favoriseront un comportement ductile**. Ainsi, il est possible de comparer quantitativement des matériaux présentant des résistances à la rayure différentes, par ce paramètre pour une déformation donnée (un indenteur), représentatif des propriétés visco-élastoplastiques du matériau. Cependant, ce paramètre ne prend pas en compte directement les effets de la vitesse de sollicitation. Elle intervient toutefois dans la détermination de H , qui dépend de $\dot{\epsilon}$.

II. 6. b) Autres approches

D'autres auteurs ont tenté de quantifier la limite entre comportement ductile et fragile en rayage. L'estimation de la résistance à la rayure peut être évaluée à partir d'une charge critique pour laquelle la fracture apparaît [36], ou par la charge pour laquelle la rayure devient visible [30], ou encore à partir de la charge critique de décollement d'une couche mince [37]. Toutefois, une charge critique n'est pas une propriété intrinsèque du matériau et dépend de la géométrie de l'indenteur utilisé et des conditions de l'expérience. De même, les travaux de Briscoe [5, 6] présentés dans le § I. 2. a) sont fonction de l'angle du cône, c'est-à-dire de la déformation appliquée. Dans ces différents exemples, on tient compte uniquement des conditions d'essai, et non des propriétés du matériau.

Pour Mathia et Lamy [38], la transition entre rayure ductile et rayure fragile sur des céramiques et des matériaux polymères intervient à partir d'une taille critique de rayure, en accord avec les travaux de Puttick *et al.* [35]. La profondeur de rayure critique est fonction d'une part des propriétés du matériau, par le rapport H/K_c , et d'autre part, de la vitesse de rayage. L'indice de fragilité H/K_c défini par Mathia et Lamy, avec H la dureté (mesure de la résistance à la déformation), et K_c la ténacité (mesure de la résistance à la fracture), est utilisé comme un facteur qui gouverne la détermination de la nature ductile ou fragile d'un matériau soumis à un contact

glissant. Avec la définition de la ténacité $K_c = \sqrt{G_c \cdot E}$, l'indice de fragilité peut s'écrire $\frac{H^2}{E} \cdot \frac{1}{G_c}$, on retrouve le paramètre H^2/E pour définir la limite ductile – fragile.

Il est possible d'évaluer les propriétés viscoplastiques des matériaux, à partir de l'évolution de la dureté en fonction de la vitesse de déformation. En effet, Bertrand-Lambotte [4] et Roche [37] ont observé que la dureté de couches minces polymères suivait une loi puissance de type Norton-Hoff : $H \propto \dot{\varepsilon}^{1/n}$ où n est appelé l'indice de viscoplasticité. Si $1/n \approx 1$ (lorsque n tend vers 1), le matériau possède un comportement visqueux et si $1/n$ tend vers 0 ($n \gg 1$), le matériau possède un comportement plastique. Ces auteurs déduisent que la résistance à la rayure semble accrue lorsque n est le plus petit. Toutefois, cet indice caractérise uniquement les propriétés viscoplastiques, il ne prend pas en compte les propriétés élastiques.

Bucaille *et al.* [39, 40] orientent leurs travaux sur la limite entre domaine élastique et domaine plastique. Cette transition est bien connue puisqu'un matériau passe d'un comportement élastique à un comportement plastique lorsque son seuil d'écoulement plastique est dépassé. Pour cela, des études sont orientées vers la capacité de durcissement structural de polymères [34, 40]. Dans ces travaux, la capacité à se plastifier de deux polymères amorphes, vitreux à température ambiante, est évaluée par des courbes contrainte-déformation à partir d'essais de compression. Des simulations numériques permettent de déterminer que l'écoulement du matériau autour de l'indenteur est dépendant du durcissement structural du polymère. Les auteurs [40] définissent pour cela une loi de comportement simplifiée [41] d'après la loi de G'Sell et Jonas : $\sigma = K \cdot \dot{\varepsilon}^m \cdot e^{h \cdot \varepsilon^2}$ où ε et $\dot{\varepsilon}$ sont respectivement la déformation et la vitesse de déformation, K est la consistance (c'est-à-dire la limite d'élasticité à 1 s^{-1}), h le coefficient de plastification, et m la sensibilité à la vitesse de déformation. L'intérêt de cette loi est d'évaluer la modification du rapport σ_y/E , caractéristique du matériau, en fonction de la vitesse et de la déformation. Dans cette expression, l'effet de plastification est donné par $e^{h \cdot \varepsilon^2}$ et ne dépend pas de la vitesse de déformation.

Pour des faibles déformations ($a/R < 0,2$), le comportement des deux polymères est viscoélastique, c'est avant tout l'allongement au seuil de plasticité qui gouverne le comportement du matériau sous l'indenteur, c'est-à-dire le rapport σ_y/E . En revanche, pour des déformations plus importantes ($a/R > 0,45$), le comportement est décrit comme viscoplastique, il apparaît que le durcissement structural est un paramètre supplémentaire fondamental. Il ressort de ces travaux que plus le matériau est capable de plastifier, plus il sera résistant à la rayure, car la déformation plastique finale sera moins importante. Felder *et al.* [34] concluent de surcroît que l'existence du durcissement structural favorise le mode d'écoulement par labourage au détriment du mode de coupe avec formation de copeaux. Toutefois, le point faible de cette approche est que l'aspect de durcissement structural néglige l'aspect de fragilité des matériaux durcis.

Dans la suite de ce travail, pour caractériser la résistance à la rayure, nous nous intéresserons à la transition entre la plasticité et la fragilité. En effet, si l'on considère la forte capacité des polymères à se déformer de manière ductile avant fissure, il devient difficile d'obtenir un comportement principalement élastique : étudier la limite élastique – plastique n'aurait alors pas de sens. En revanche, tant qu'on reste dans le cas d'une rayure ductile, le matériau a théoriquement la capacité de combler la rayure, par effet du temps ou de la température. Nos travaux sont donc focalisés sur la viscoplasticité des polymères. Finalement, nous adoptons la même approche que Briscoe [7], à savoir qu'une surface résistante à la rayure signifie une surface résistante à la fragilité.

II. 7. Rayage des couches minces

Il existe d'autres critères pour caractériser le comportement à la rayure de matériaux, en particulier dans le cas de couches minces.

Roche [37] a étudié des films de polyacrylate d'environ 10 μm , obtenus par photopolymérisation UV, et fortement réticulés. Ces films sont appliqués sur des substrats durs et rigides, tels que du polycarbonate (PC), de l'aluminium, de l'acier, du verre et du verre graissé. La résistance à la rayure de l'ensemble film-substrat peut être caractérisée par un seuil de perte d'adhérence, puisqu'un des principaux mécanismes de dégradation du système est la délamination du film. Ce seuil est déterminé pour une charge critique ou pour une profondeur de pénétration critique, au niveau de la première délamination, pour une épaisseur de couche donnée. Ces deux valeurs prennent donc en compte l'épaisseur du film. Les résultats obtenus pour chaque critère sont en accord l'un avec l'autre. Mathia *et al.* [32] mettent un bémol sur l'utilisation d'une charge critique pour caractériser la résistance à la rayure de films minces. Dans le cas de revêtements rigides sur des métaux, la charge critique pour laquelle la fracture est initiée est bien corrélée avec les niveaux de contrainte appliquée à l'interface par la rayure, responsables de la délamination du revêtement. En revanche, dans le cas de films polymères, le lien entre cette charge critique et les contraintes responsables du processus de fracture n'est pas établi clairement. En effet, la dureté et la géométrie de l'indenteur affecteraient particulièrement la charge critique de première fracture.

Pour s'affranchir de la géométrie de l'indenteur, Jardret et Oliver [15] proposent comme paramètre de résistance à la rayure la déformation caractéristique à la fracture. Elle est basée sur la profondeur de pénétration et les dimensions du contact au point de première fracture. L'indépendance de cette déformation caractéristique à la fracture avec la géométrie de l'indenteur est vérifiée sur du PMMA, à partir de rayures avec des indenteurs coniques. De plus, ces résultats sont en accord avec le comportement à la fracture du PMMA sous traction uniaxiale.

Kermouche [25] a étendu son approche de modélisation de la rayure des polymères aux cas des couches minces [42]. Le cas d'un substrat visco-élastoplastique, comme un polymère, sur un film élastique rigide, est étudié par simulation numérique. Kermouche *et al.* mettent en avant l'influence de la vitesse de rayage. Lorsque la vitesse de rayage augmente, la déformation élastique augmente alors que la déformation plastique diminue. Ce phénomène présent dans le cas du substrat seul, est également constaté dans le cas du film rigide sur substrat visco-élastoplastique. Toutefois, dans ce dernier cas, la déformation du substrat est moins sévère car le film dur agit comme couche protectrice. Ils remarquent en particulier que les contraintes de traction maximales ne sont pas situées aux abords de l'arête de l'indenteur, mais juste sous la pointe de l'indenteur, près de l'interface entre le film et le substrat, surtout dans le cas de vitesses de rayure faibles pour lesquelles ils constatent que les contraintes en traction sont plus importantes. Une explication possible est que la région juste sous l'interface doit accommoder la déformation plastique du substrat qui apparaît surtout à des faibles vitesses. Enfin, le comportement à l'interface film/substrat est très dépendant de la vitesse de rayage. Pour les vitesses de rayage les plus importantes, des contraintes de cisaillement maximales sont associées à de la délamination. Il existe une vitesse critique où apparaissent des contraintes normales, relatives à du décollement ("debonding").

III. Cas des polyoléfines

III. 1. Comportement à la rayure

Bien que les polyoléfines soient des polymères largement utilisés à grande échelle dans de nombreuses industries, comme l'automobile ou l'emballage, peu d'études à l'heure actuelle cherchent à comprendre leur comportement à la rayure. On pourrait l'expliquer par le caractère hétérogène de ces matériaux semi-cristallins, et donc la complexité de la compréhension de leurs mécanismes de déformation, à une échelle inférieure à l'échelle macroscopique. Ainsi, il est plus fréquent de trouver des études traitant de l'amélioration de la résistance à la rayure par le biais d'études comparatives entre matériaux. Quelques travaux se sont tout de même intéressés à la compréhension des mécanismes de rayage dans cette classe de polymère.

Briscoe *et al.* [6, 23] ont étudié la dureté de rayage et les modes de déformation d'un PE de masse molaire très élevée (ou UHMWPE : Ultra High Molecular Weight PE), et de polymères amorphes, à savoir du PC et du PMMA. Tous les échantillons sont des matériaux commerciaux, sous forme de plaques épaisses (12 mm), mais la méthode de mise en œuvre n'est pas spécifiée. Les rayures sont produites à l'aide d'indenteurs coniques, d'angle au sommet de 30 à 150° et pour des charges normales de 0,5 à 5 N. Les résultats sur le PE sont présentés sur la Figure 16, sous forme de cartographie. Dans cet exemple, la vitesse de rayage est de 0,004 mm/s. Les mécanismes de déformation sont présentés à la fois en fonction de la déformation appliquée au matériau (déterminée à partir de l'angle du cône), et de la charge appliquée.

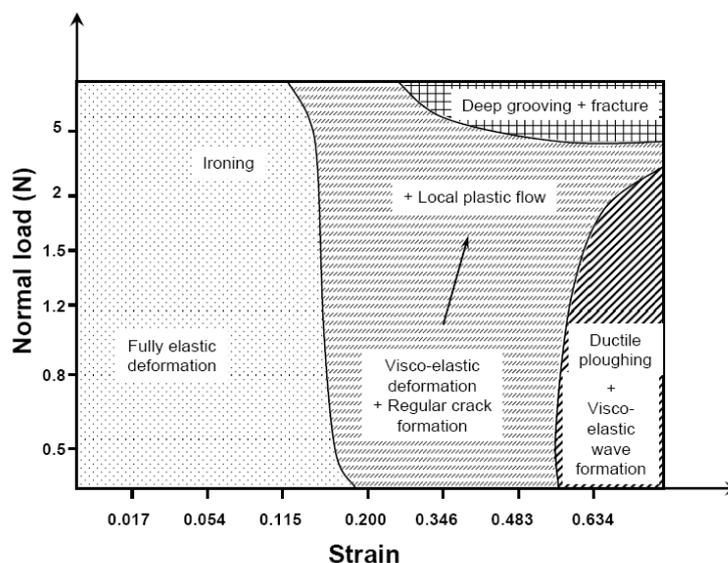


Figure 16 : Cartographie des modes de déformation du PE, en fonction de la déformation et de la charge normale appliquée pendant un essai de rayage, d'après [23]

Les propriétés mécaniques du PE dépendent fortement de la déformation ϵ et de la vitesse de déformation. Le type de cartographie présentée sur la Figure 16 complète les observations des différents comportements mécaniques en fonction de la déformation observés dans le Tableau 1, avec l'influence de la force normale.

- ✓ Pour $\epsilon < 0,2$: Quelle que soit la force normale appliquée, le comportement est purement élastique ("lissage")

- ✓ Pour $\varepsilon > 0,2$: Formation de fissures régulières. L'amplitude de l'écoulement plastique augmente avec l'augmentation de la force normale
- ✓ Aux plus grandes valeurs de ε : Apparition de vagues viscoélastiques et de labourage. La fracture intervient uniquement avec les forces normales les plus élevées, avec la formation de micro-fissures qui s'étendent.

Le mécanisme de labourage ductile reste un mode de déformation dominant, excepté aux très grandes déformations. D'autre part, les auteurs observent que lorsque la vitesse de rayage est augmentée, la densité de fissures est plus faible. Ils supposent que la densité de fissures diminue par un effet d'échauffement local, induit par le frottement sur la surface de l'échantillon.

Tanniru *et al.* [17] ont observé plus spécifiquement la morphologie des rayures. Ils ont réalisé des tests de rayage à partir de cylindres et un système de balancier, à des charges de 20 à 60 N. Ils ont montré que la surface endommagée du PE injecté se présentait sous forme de rayures paraboliques, périodiques. Les auteurs attribuent ce type de déformation à du stick-slip (*cf.* Figure 10). A plus petite échelle, ils observent la présence d'arêtes perpendiculaires à la direction de rayage, qu'ils attribuent à de la relaxation de contraintes.

Dans le cas du PP, Wong *et al.* [28] observent également des traces paraboliques. Ces auteurs supposent que ce type de déformation serait le résultat de bandes de cisaillement formées près de la surface de la rayure. Le rayage des pièces est obtenu à charge croissante, de 5 à 50 N, et la pointe utilisée est une sphère de diamètre 1 mm. Ils ont défini la dureté de rayage à partir de la pente de la courbe de la charge en fonction de l'aire normale projetée (Figure 17). Cette définition permet de prendre en considération non pas une seule mesure, mais de moyenner la valeur de dureté sur un ensemble de résultats. Elle permet également d'observer graphiquement des différences de dureté entre les matériaux.

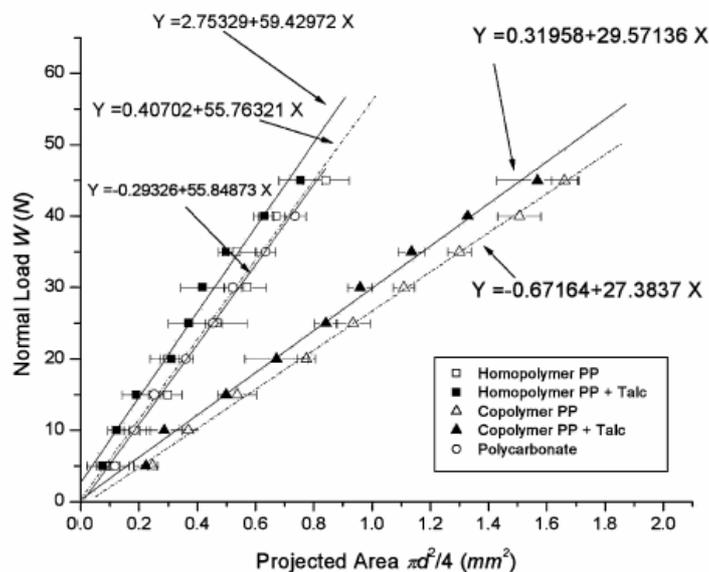


Figure 17 : Méthode graphique de détermination de la dureté de rayage

III. 2. Influence de la microstructure

Quelques auteurs ont essayé de corréler le comportement à la rayure de polyoléfines avec certains paramètres structuraux, tels que le taux de cristallinité, l'épaisseur des lamelles cristallines ou la longueur des chaînes macromoléculaires.

Un PE de masse molaire élevée (UHMWPE) a été retenu pour comprendre le comportement à l'usure dans le cas d'une utilisation dans le domaine biomédical, pour réaliser notamment des prothèses [29]. Afin d'étudier l'influence de la cristallinité du matériau, deux échantillons ont été préparés : un échantillon recuit (atteignant un taux de cristallinité de 55 %) et un échantillon trempé (avec un taux de cristallinité de 46 %), tous deux prélevés dans un tube extrudé. Une observation par AFM de la surface de ces pièces montre que les lamelles cristallines sont plus épaisses et plus visibles dans le matériau le plus cristallin (Figure 18). A partir de différents types de test de rayage (indenteur sphérique ou conique, charge croissante ou charge constante en fatigue, pour un test de 1000 cycles), les auteurs observent que les dimensions de rayure sont plus faibles dans le cas du PE le plus cristallin. D'autre part, des mesures du coefficient de frottement par ces mêmes tests mais également à l'échelle nanométrique, à partir d'observations par AFM, indiquent que le coefficient de frottement est aussi plus faible pour ce matériau. Les auteurs associent ce résultat à l'augmentation du module et de la dureté de ce matériau, mesurés à l'échelle nanométrique, qu'ils corrélerent avec l'épaississement des lamelles cristallines. Toutefois, les taux de cristallinité sont déterminés en DSC sur des épaisseurs de matière inférieures à 500 μm . Ils ont observé un taux de cristallinité équivalent dans la couche intermédiaire et dans le cœur. On peut donc se demander si le taux de cristallinité est bien celui de la surface sollicitée lors des essais. Les auteurs constatent que les résultats obtenus à partir du rayage par AFM de la surface dans deux régions différentes de l'échantillon le plus cristallin sont différents. Dans la première région, les dimensions des rayures sont inférieures à celles du PE le moins cristallin, alors que dans la deuxième région les dimensions sont équivalentes. Ils observent dans cette deuxième région des lamelles cristallines plus fines que dans la première région. Ils mettent alors en cause la préparation de leurs échantillons : le traitement thermique de recuit n'induirait pas une structure lamellaire homogène dans la pièce. Enfin, les conditions opératoires sont mal définies. Par exemple, on ne connaît pas l'angle du cône utilisé. On peut néanmoins supposer que l'angle est petit puisque les auteurs observent un mode de coupe par formation de rubans sur le polymère le moins cristallin. Ainsi, ces travaux mettent en évidence la difficulté d'obtenir des résultats reproductibles sur ce type de matériaux.

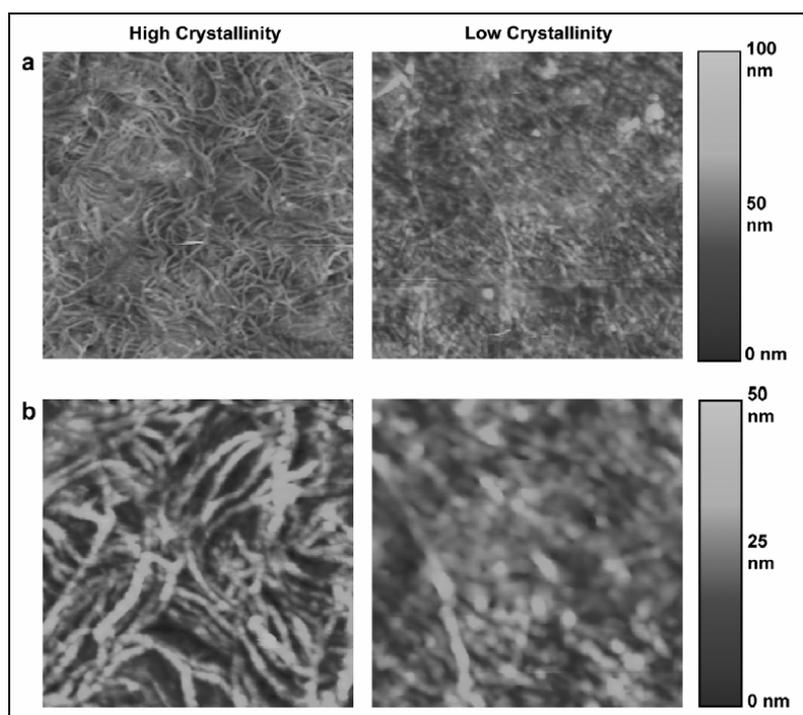


Figure 18 : Observations en AFM des lamelles cristallines en surface des 2 échantillons. Dimensions des images (a) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (b) $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, d'après [29]

Dasari, Hadal, Misra et Rohrmann [43, 44] ont quant à eux étudié le comportement à la rayure de PP de différents indices de fluidité (ou MFI), caractéristiques de différentes longueurs de chaînes, et l'ont comparé à celui d'un copolymère poly(propylène-éthylène) (EP). Ces différents échantillons sont mis en œuvre par injection. Les conditions de rayage sont une vitesse de 2 mm/s, une charge de 7 N et un indenteur conique d'angle au sommet de 120° avec extrémité sphérique de rayon de courbure de $5 \mu\text{m}$. Le comportement à la rayure est estimé par 3 paramètres dimensionnels : la largeur de rayure, la profondeur de rayure et la rugosité dans la trace, déterminées à partir d'observations AFM. A longueur de chaîne identique, ils observent des caractéristiques dans la trace différentes entre le PP et l'EP (Figure 19). Le copolymère se déforme en forme de paraboles avec des microvides, l'écoulement plastique est privilégié par la formation de ces microvides, le comportement est apparenté à du stick-slip (Figure 19a). En revanche, le PP présente des zigzags (Figure 19b), sa résistance à la rayure serait plus grande (dimensions des paramètres dimensionnels inférieures). Les auteurs [44] estiment que ce comportement serait dû à un module et un seuil d'écoulement plastique plus importants dans le cas du PP, qui induiraient une

recouvrance élastique h_e supérieure, déterminée à partir de l'expression : $h_e = \frac{F_N \cdot (1 - \nu^2)}{2 \cdot E \cdot L}$, avec

F_N la force normale appliquée pendant le test de rayage, ν et E le coefficient de Poisson et le module élastique du matériau, et L la largeur de rayure.

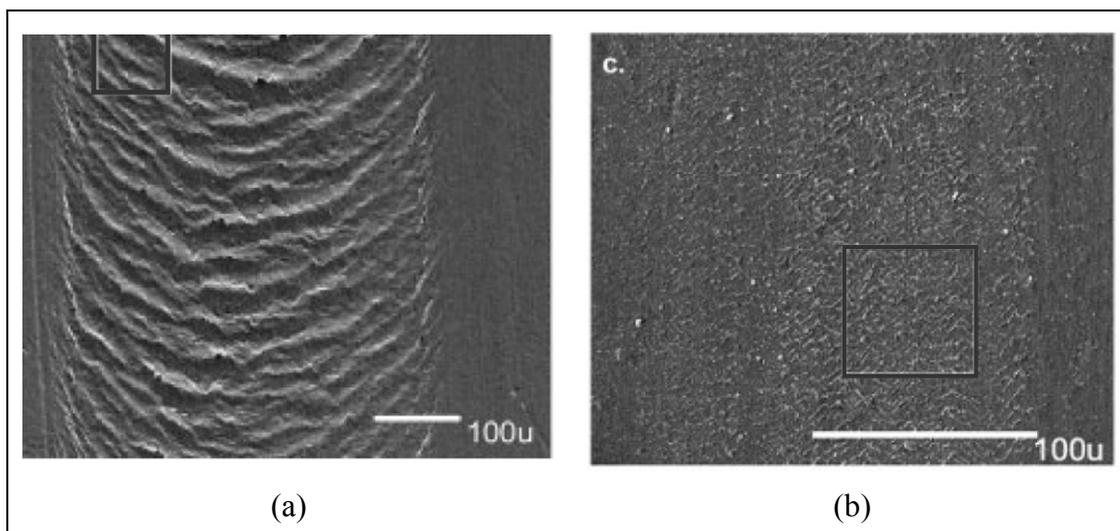


Figure 19 : Observations au MEB des zones déformées en rayage (a) du EP (longues chaînes), et (b) du PP (longues chaînes également), d'après [43]

Dasari *et al.* [43] quantifie la résistance à la rayure en fonction du taux de cristallinité et de la longueur des chaînes du PP. A partir de mesures en AFM des dimensions de rayures, ils évaluent une meilleure résistance à l'abrasion pour les chaînes courtes, car elles auraient plus de facilité à se relaxer après la sollicitation mécanique. On peut à ce stade se poser la question de savoir si les résultats sont liés uniquement à la longueur des chaînes ou à la variation de cristallinité qui en découle ? Cet article ne permet pas de répondre à cette question.

Les travaux de Moghbelli *et al.* [30] concernent exclusivement le PP. Ils sont orientés sur l'influence de la masse molaire (\overline{M}_w de 305 000 et 416 000 g/mol) et du taux de cristallinité en surface de pièces injectées en PP sur le comportement à la rayure. Le taux de cristallinité est ici fonction de traitements thermiques après injection des pièces, une trempe (taux de cristallinité les plus faibles : 37 et 39 %) et un recuit (taux de cristallinité les plus élevés : 43 et 45 %). Il est déterminé par DSC pour des épaisseurs dans la pièce inférieures à 100 μm (pour une épaisseur totale de la pièce de 1 mm). Les auteurs caractérisent la résistance à la rayure à partir d'essais à charge croissante, de 1 à 50 N, à une vitesse de 100 mm/s, à l'aide d'une sphère de diamètre 1 mm. Ils définissent alors la charge critique pour laquelle la rayure devient visible, estimée par échelle de gris à partir d'un traitement d'images. Des observations en microscopie optique en lumière polarisée sur la tranche des pièces rayées permettent de distinguer la peau. Il n'est pas surprenant de trouver la peau des pièces recuites plus fine, avec une épaisseur d'environ 30 à 50 μm , contre 100 μm environ pour les pièces trempées. La Figure 20 montre la région dans laquelle la fissure devient visible (Figure 20a), et la transition entre la déformation de type "écaille de poisson" et le labourage (Figure 20b), et ce pour le matériau de masse molaire et cristallinité les plus faibles (L_Q), et le matériau de masse molaire et cristallinité les plus élevées (H_A). Aux valeurs de charge critique pour lesquelles la rayure devient visible, le défaut en écaille de poisson est plus marqué pour les échantillons recuits et de masse molaire élevée, car les charges appliquées sont plus grandes. Les auteurs associent ce résultat à une plus grande ductilité dans ces matériaux. Cela peut paraître surprenant, car un recuit sur du PP favoriserait la formation de structures sphérolitiques de plus grandes dimensions et des lamelles cristallines d'épaisseur et de perfection supérieures, structure connue pour avoir un caractère plus fragile en particulier dans les zones intersphérolitiques.

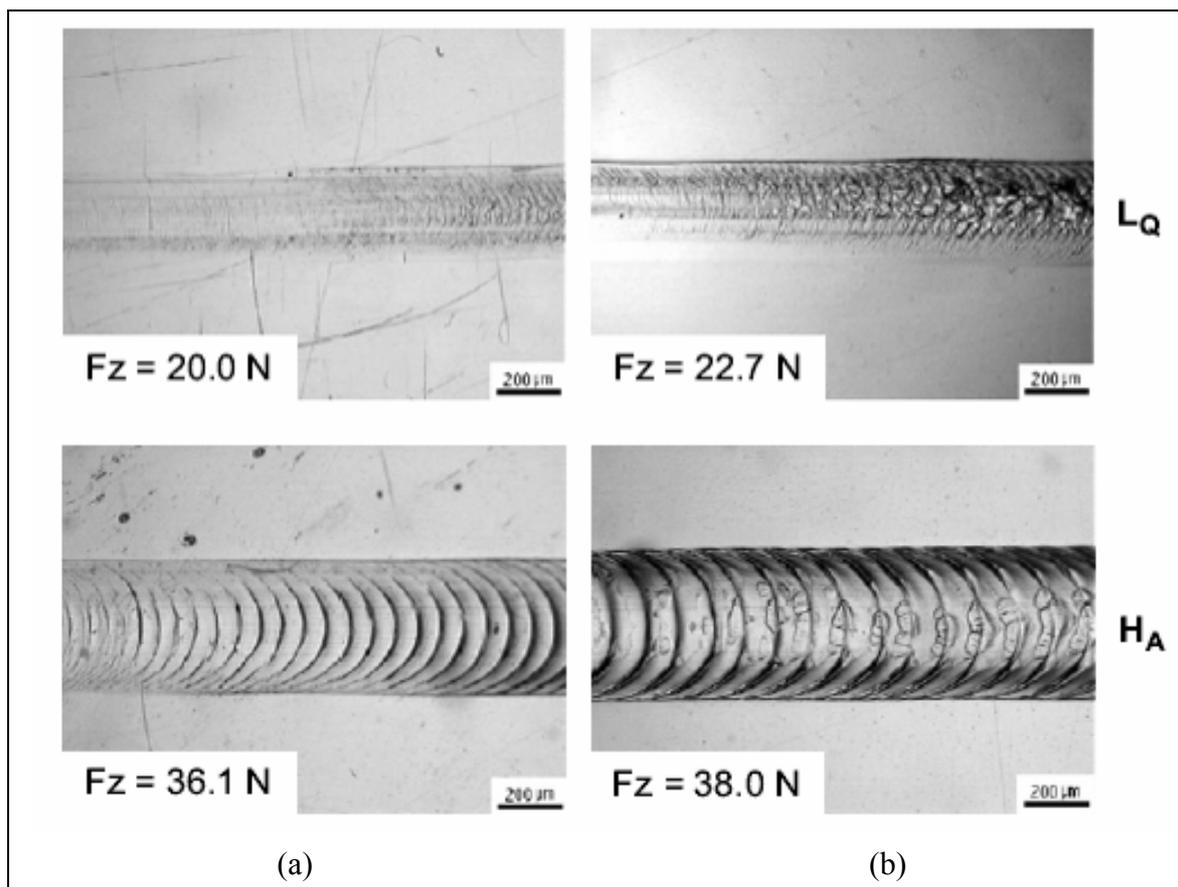


Figure 20 : Observations en microscopie des transitions observées. (a) zone où la rayure devient visible ; (b) transition entre la déformation en écaille de poisson et le labourage, d'après [30]

D'après les valeurs des charges critiques, la résistance à la rayure serait plus importante pour le PP de masse molaire et cristallinité élevées. Mais l'apparition de la visibilité de la rayure et la transition entre les modes de déformation sont moins visibles sur le PP de masse molaire et cristallinité plus faibles.

Toute la problématique du travail de thèse peut être perçue à travers cet article. Le matériau est-il plus résistant à la rayure s'il peut supporter des charges plus élevées avant de se déformer, au risque de se déformer de manière fragile, ou si la déformation est moins visible ? Ainsi, la définition du matériau le plus résistant à la rayure n'est pas triviale. A nouveau, on met en évidence que caractériser la résistance à la rayure d'une surface n'est judicieuse qu'à partir de la définition de paramètres, dans la mesure du possible, propres au matériau. Définir une charge critique n'est possible qu'en précisant les conditions d'essai, dont elle dépend fortement.

De plus, pour comprendre le lien entre le comportement à la rayure et la microstructure cristalline des polyoléfinés injectés, il manque quelques précisions dans les données microstructurales de ces différentes études. Tanniru *et al.* [17] mesurent les taux de cristallinité, l'épaisseur des lamelles cristallines et les diamètres sphérolitiques, mais on ne sait pas si ce sont des mesures dans la peau. Kanaga Karupiah *et al.* [29] déterminent des taux de cristallinité sur des épaisseurs inférieures à 500 μm, ce qui n'est peut-être pas représentatif de la structure présente en surface. Moghbelli *et al.* [30] évaluent les taux de cristallinité sur une épaisseur inférieure à 100 μm, les épaisseurs de peau varient entre 30 et 100 μm. **Dans ces différents cas de figure, la structure cristalline de ces pièces injectées n'est pas analysée dans le détail, à l'échelle de la zone sollicitée par les rayures.** Un point est toutefois bien décrit. Tous les auteurs réalisent leurs

tests dans le sens de l'écoulement de la matière injectée, ce qui permet de ne pas avoir à considérer l'anisotropie occasionnée par ce procédé.

IV. Conclusion

Cette partie qui traite de la rayure et de la caractérisation sclérométrique a permis de mettre en évidence la complexité de la description et de la compréhension des phénomènes inhérents à ce type de sollicitation de surface. Des notions de tribologie et de mécanique ont été abordées.

Dans un premier temps, nous nous sommes focalisés sur la description d'une rayure, vue comme un défaut de surface. On a pu mettre en évidence la morphologie d'une rayure, et en particulier les différents régimes de déformation. Selon la sévérité croissante de la sollicitation, le matériau va se déformer élastiquement, la rayure est alors réversible, plastiquement, avec la formation de bourrelets, voire se déformer par fissuration jusqu'à l'enlèvement de matière.

La caractérisation sclérométrique permet de définir la limite entre ces divers mécanismes en fonction des conditions d'essai. Citons tout d'abord l'angle de l'indenteur, qui impose la déformation moyenne occasionnée au matériau. On peut considérer également la vitesse de déformation, qui associe deux paramètres d'essai : la charge appliquée et la vitesse de rayage. Selon la nature du matériau, les limites entre les régimes de déformation seront décalées. Il faut bien rappeler que le comportement à la rayure d'un matériau est dépendant, certes du matériau lui-même, mais également et très fortement des conditions d'essais, qui peuvent être très divergentes d'un auteur à un autre. D'autre part, bien que les mesures de coefficient de frottement ne soient pas à l'origine réalisées dans ce but, il est possible d'observer les limites entre les différents régimes de déformation à partir du coefficient de frottement mesuré pendant le rayage de la surface.

La caractérisation sclérométrique peut aussi passer par la recherche de paramètres quantifiables pour évaluer et comparer la résistance à la rayure de différents matériaux. Citons la dureté à la rayure, qui est largement employée. Toutefois, il n'existe pas une définition unique de cette dureté. Les différences dans les définitions de dureté de rayage sont dues en particulier à la difficulté de déterminer une aire de contact, spécialement dans le cas de matériaux viscoélastoplastiques comme les polymères. En effet, les problèmes sous-jacents sont la recouvrance élastique dans la trace, la présence de bourrelets, et l'hétérogénéité de la déformation dans le cas de fissuration.

Parmi les paramètres employés pour caractériser la résistance à la rayure de matériaux, nous avons décrit un paramètre original, qui présente l'avantage d'être propre au matériau. Ce paramètre a été développé pour l'étude de la limite entre un comportement ductile et un comportement fragile. Le rapport H^2/E peut être déterminé en indentation, sur les surfaces rayées ou supposées se rayer. Contrairement aux idées reçues, ce n'est pas forcément le matériau le plus dur qui sera le plus résistant à la rayure. Dans cette approche, nous définirons un matériau plus résistant à la rayure par un rapport H^2/E plus faible, c'est-à-dire un matériau plus résistant à la fragilité.

Rappelons que ce travail de thèse concerne le polypropylène isotactique. Malheureusement, peu d'auteurs se penchent de manière poussée sur la compréhension du comportement à la rayure de ces matériaux, probablement à cause de leur complexité naturelle. En effet, il ne faut pas oublier la microstructure spécifique du PP, matériau polymère, semi-cristallin, mis en œuvre par injection donc microstructuré, comme a pu le montrer la partie A de ce chapitre. Les études déjà réalisées sur le PP et présentées précédemment s'intéressent pas ou peu à la structure du matériau. Il n'est donc pas possible à l'heure actuelle de faire un bilan complet sur les relations entre microstructure et résistance à la rayure du PP. Cette étude aura donc pour but d'enrichir nos connaissances sur ces domaines.

Dans le cas de matériaux polymères semi-cristallins tels que les polyoléfines, il est plus fréquent de trouver dans la littérature des tentatives empiriques pour améliorer la résistance à la rayure. Elle passe généralement par le renforcement du matériau. Pour se faire, soit le matériau est choisi ou rendu plus cristallin, soit on lui ajoute des charges renforçantes. Ce dernier cas sera d'ailleurs détaillé dans le chapitre IV. Dans ces deux cas, on a plutôt tendance à créer des déformations à caractère fragile. Or, un matériau fragile n'est pas nécessairement ce qui est recherché. Cette discussion sera développée dans le quatrième chapitre, avec l'appui de nos propres expérimentations.

Références bibliographiques de la partie B

1. V. Jardret, H. Zahouani, J.L. Loubet, and T.G. Mathia, "Understanding and quantification of elastic and plastic deformation during a scratch test", *Wear* **vol. 218**, p. 8-14 (1998)
2. P. Rangarajan, M. Sinha, V. Watkins, and K. Harding, "Scratch Visibility of Polymers Measured Using Optical Imaging", *Polymer Engineering and Science* **vol. 43**, p. 749-758 (2003)
3. I.M. Hutchings, P.Z. Wang, and G.C. Parry, "An optical method for assessing scratch damage in bulk materials and coatings", *Surface and Coatings Technology* **vol. 165**, p. 186-193 (2003)
4. P. Bertrand-Lambotte, *Sur les mécanismes de rayure des vernis de finition automobile*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (2001)
5. B.J. Briscoe, "Isolated contact stress deformations of polymers: the basis for interpreting polymer tribology", *Tribology International* **vol. 31**, 1-3 p. 121-126 (1998)
6. B.J. Briscoe, P.D. Evans, E. Pelillo, and S. Sinha, "Scratching maps for polymers", *Wear* **vol. 200**, p. 137-147 (1996)
7. B.J. Briscoe and S.K. Sinha, "Scratch Resistance and Localised Damage Characteristics of Polymer Surfaces – a Review", **34**, p. 989-1002 (2003)
8. J.L. Loubet, *Etude des courbes d'indentation - Cas du poinçon conique et de la pyramide Vickers*, Thèse de Doctorat, Claude Bernard-Lyon I (1983)
9. D. Tabor, *The hardness of metals*. éditions. 1951, Oxford: Clarendon Press.
10. D. Tabor, "The hardness of solids", *Review of Physics in Technology* **vol. 1**, p. 145-179 (1970)
11. K.L. Johnson, "The correlation of indentation experiments", *J. of Mech. Phys. Solids* **vol. 18**, p. 115-126 (1970)
12. B.J. Briscoe and K.S. Sebastian, "The elastoplastic response of poly(methyl methacrylate) to indentation", *Proceedings of the Royal Society of London series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **vol. 452**, p. 439-457 (1996)
13. S. Lafaye, *Propriétés mécaniques de friction et de déformation des surfaces de polymères solides*, Thèse de Doctorat, Louis Pasteur Strasbourg I (2002)
14. A. Flores, J. Aurrekoetxea, R. Gensler, H.H. Kausch, and F.J. Balta Calleja, "Microhardness-structure correlation of iPP/EPR blends: influence of molecular weight and EPR particle content", *Colloid Polymere Science* **vol. 276**, p. 786-793 (1998)
15. V. Jardret and W.C. Oliver, "Viscoelastic behavior of polymer films during scratch test: a quantitative analysis", *Materials Research Society Symposium Proceedings* **vol. 594**, p. 251-256 (2000)
16. A. Chateauinois, M.C. Baietto-Dubourgb, C. Gauthier, and R. Schirrer, "In situ analysis of the fragmentation of polystyrene films within sliding contacts", *Tribology International* **vol. 38**, p. 931-942 (2005)
17. M. Tanniru, R.D.K. Misra, K. Berbrand, and D. Murphy, "The determining role of calcium carbonate on surface deformation during scratching of calcium carbonate-reinforced polyethylene composites", *Materials Science and Engineering A* **vol. 404**, p. 208-220 (2005)
18. J.-M. Georges, *Frottement, usure et lubrification. La tribologie ou science des surfaces*. éditions CNRS Editions. Sciences et techniques de l'ingénieur. 2000: Eyrolles.
19. A.V. Tobolsky and R.D. Andrews, "Systems manifesting superposed elastic and viscous behavior", *Journal of Chemical Physics* **vol. 13**, p. 3-27 (1945)
20. N.W. Tschoegl, W.G. Knauss, and I. Emri, "The Effect of Temperature and Pressure on the Mechanical Properties of Thermo- and/or Piezorheologically Simple Polymeric Materials in

- Thermodynamic Equilibrium – A Critical Review", *Mechanics of Time-Dependent Materials* **vol. 6**, p. 53-99 (2002)
21. L. Odoni, *Propriétés mécaniques et effets d'échelle*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (1999)
 22. K.L. Johnson, *Contact Mechanics*. éditions. 1985: Cambridge University Press.
 23. B.J. Briscoe, E. Pelillo, and S.K. Sinha, "Scratch Hardness and Deformation Maps for Polycarbonate and Polyethylene", *Polymer Engineering and Science* **vol. 36**, 24 p. 2996-3005 (1996)
 24. C. Gauthier and R. Schirrer, "Time and temperature dependence of the scratch properties of poly(methylmethacrylate) surfaces", *Journal of Materials Science* **vol.**, 35 p. 2121-2130 (2000)
 25. G. Kermouche, *Contribution à la modélisation théorique et numérique des essais d'indentation et de rayure*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (2005)
 26. G. Zambelli and L. Vincent, *Matériaux et contact - une approche tribologique*. éditions. 1998.
 27. S. Ducret, C. Pailler-Mattéi, V. Jardret, R. Vargiolu, and H. Zahouani, "Friction characterisation of polymers abrasion (UHMWPE) during scratch tests: single and multi-asperity contact", *Wear* **vol. 255**, p. 1093-1100 (2003)
 28. M. Wong, A. Moyse, F. Lee, and H.J. Sue, "Study of surface damage of polypropylene under progressive loading", *Journal of Materials Science* **vol. 39**, p. 3293-3308 (2004)
 29. K.S. Kanaga Karuppiah, A.L. Bruck, S. Sundararajan, J. Wang, Z. Lin, Z.-H. Xu, and X. Li, "Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene as a function of polymer crystallinity", *Acta Biomaterialia* **vol. 4**, 5 p. 1401-1410 (2008)
 30. E. Moghbelli, R.L. Browning, W.-J. Boo, S.F. Hahn, L.J.E. Feick, and H.-J. Sue, "Effects of molecular weight and thermal history on scratch behavior of polypropylene thin sheets", *Tribology International* **vol. 41**, p. 425-433 (2008)
 31. V. Jardret, *Apport des techniques sclérométriques à la caractérisation des propriétés mécaniques ds surfaces*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (1996)
 32. T.G. Mathia, V. Verdret, and B. Lamy. *On the Applications of Sclero-Topometry for Measurement of Hardness, Toughness and Brittleness of Surfaces, Surface Coatings and the Interfaces*. dans *Mechanics and Tribology of Transport Systems*. 2003. Russia.
 33. C. Gauthier, S. Lafaye, and R. Schirrer, "Elastic recovery of a scratch in a polymeric surface: experiments and analysis", *Tribology International* **vol. 34**, p. 469-479 (2001)
 34. E. Felder, J.-L. Bucaille, and G. Hochstetter, "Influence de la rhéologie des polymères sur leur résistance à la rayure : étude expérimentale et par simulation numérique", *Annales de Chimie Science des Matériaux* **vol. 28**, 3 p. 15-28 (2003)
 35. K.E. Puttick, M.A. Shahid, and M.M. Hosseini, "Size effects in abrasion of brittle materials", *Journal of Physics D: Applied physics* **vol. 12**, p. 195-202 (1979)
 36. L. Lin, G.S. Blackman, and R.R. Matheson, "A new approach to characterize scratch and mar resistance of automotive coatings", *Progress in Organic Coatings* **vol. 40**, p. 85-91 (2000)
 37. S. Roche, *Propriétés viscoélastiques et plastiques par nanoindentation de couches minces polymères solides : étude en température et en pression*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (2004)
 38. T.G. Mathia and B. Lamy, "Sclerometric characterization of nearly brittle materials", *Wear* **vol. 108**, p. 385-399 (1986)
 39. J.L. Bucaille, E. Felder, and G. Hochstetter, "Mechanical analysis of the scratch test on elastic and perfectly plastic materials with the three-dimensional finite element modeling", *Wear* **vol. 249**, 5-6 p. 422-432 (2001)

40. J.L. Bucaille, C. Gauthier, E. Felder, and R. Schirrer, "The influence of strain hardening of polymers on the piling-up phenomenon in scratch tests: Experiments and numerical modelling", *Wear* **vol. 260**, 6-7 p. 803-814 (2006)
41. C. G'sell and J.-M. Haudin, *Introduction à la mécanique des polymères*. éditions, ed. M. INPL, GFP, APOLLOR, FIRTECH. 1995.
42. G. Kermouche, N. Aleksy, J.-L. Loubet, and J.M. Bergheau, "Finite element modeling of the scratch response of a coated time-dependant material", *Wear* **vol.**, p. (Accepté)
43. A. Dasari, J. Rohrmann, and R.D.K. Misra, "Micro- and Nanoscale Evaluation of Scratch Damage in Poly(propylene)s", *Macromolecular Materials and Engineering* **vol. 287**, 12 p. 889-903 (2002)
44. R.S. Hadal and R.D.K. Misra, "Scratch deformation behavior of thermoplastic materials with significant differences in ductility", *Materials Science and Engineering A* **vol. 398**, p. 252-261 (2005)

Partie C : Contexte de l'étude

Après avoir décrit la microstructure du PPI injecté, nous précisons dans cette partie le contexte de notre étude.

Ce chapitre a pour objectif de décrire les caractéristiques du polypropylène utilisé, et ses différentes conditions de mise en œuvre, puis, en nous appuyant sur une expertise réalisée sur des pièces endommagées, de définir les dimensions caractéristiques des rayures. Une attention particulière sera également portée aux conditions expérimentales de rayage, en définissant notamment la vitesse de déformation imposée aux pièces industrielles pendant cette sollicitation.

I.	Les matériaux étudiés.....	82
I. 1.	Le polypropylène isotactique	82
I. 2.	Les pièces injectées "standard"	84
I. 3.	Conditions d'injection	86
I. 4.	Plaques mises en œuvre par compression.....	87
I. 4. a)	Traitements thermiques.....	87
I. 4. b)	Phase β	88
I. 5.	Les PPI chargés	88
II.	Expertise de pièces industrielles (retour client).....	89
III.	Estimation de la vitesse de déformation en rayage.....	92
IV.	Conclusion.....	93

I. Les matériaux étudiés

L'objectif de ce travail consiste à apporter des éléments pour mieux appréhender les relations entre la microstructure d'un polymère semi-cristallin et sa résistance à la rayure. Parmi les différents polymères possibles, le polypropylène isotactique (PPi) sera étudié en raison de ses nombreuses applications industrielles. Les conditions d'injection ont été établies par notre partenaire industriel, Alcan Packaging. Afin de modifier la microstructure du PPi injecté, plusieurs voies ont été suivies. La première concerne la variation des conditions d'injection. En effet nous avons montré précédemment (partie A) que des conditions singulières de mise en œuvre affectent la structure finale des pièces. Cependant un tel procédé génère une structure complexe du PPi dans l'épaisseur des pièces. Une approche simplificatrice a donc aussi été envisagée, dans le but d'homogénéiser la structure du PPi. Elle consiste à supprimer les phénomènes de cristallisation sous écoulement, notamment en mettant en œuvre des plaques par compression, suivies par différents traitements thermiques. Cette approche devrait nous permettre de nous affranchir de la formation des structures désignées par "cœur-peau" des pièces injectées. Une autre voie explorée pour accroître la résistance à la rayure est le développement de la phase β ou l'addition de particules minérales (carbonate de calcium) ou organiques (noir de carbone) de différentes tailles.

Dans cette partie, nous détaillerons tous les types d'échantillons étudiés, en termes de nature et de conditions de mise en œuvre : du PPi injecté en faisant varier les conditions d'injection, des plaques compressées et traitées thermiquement, des plaques additivées avec des agents nucléants de la phase β ou des charges.

I. 1. Le polypropylène isotactique

Pour la réalisation de différents bouchons pour flacons, la société Alcan Packaging utilise principalement deux polymères : (i) un PPi homopolymère et (ii) un copolymère poly(propylène-éthylène) (EP). En accord avec notre partenaire, notre étude se focalisera uniquement sur le premier polymère afin de limiter le nombre de phases à prendre en considération dans nos analyses.

Le PPi étudié est un polypropylène homopolymère commercialisé par la société Borealis sous la référence HF 136MO. Ses principales caractéristiques sont rapportées dans le Tableau 1. Ce polymère est synthétisé par un procédé de type Ziegler-Natta. Un certain nombre d'additifs sont incorporés, comme 0,025 % d'antioxydants phénoliques (sous la dénomination Irganox 1010), 0,05 % de stabilisant (Irgafos 168) et 0,04 % de stéarate de calcium.

Nous avons constaté des écarts entre les masses molaires et le taux de cristallinité déterminés par le fournisseur ou à partir de nos propres mesures. Nous retiendrons principalement nos résultats, obtenus sur le même lot de PPi.

Propriétés (fiche constructeur)	Valeurs
<i>Propriétés morphologiques</i>	
Masse volumique	908 kg/m ³
MFI 230°C 2,16 kg	20 g/10 min
M _n (GPC) <i>(LCCP, Villeurbanne)</i>	50 kg/mol <i>(59 kg/mol)</i>
M _w (GPC) <i>(LCCP, Villeurbanne)</i>	263 kg/mol <i>(178 kg/mol)</i>
I _p (GPC) <i>(LCCP, Villeurbanne)</i>	5,3 <i>(3,0)</i>
Taux de PP isotactique	96 %
Taux de cristallinité (DSC) <i>(DSC, mesures LMOPS)</i>	51 % (réf. 209 J/g) <i>(65 % réf. 138 J/g)</i>
<i>Propriétés mécaniques</i>	
Dureté Rockwell (échelle R)	98
Résilience – Test Charpy 23°C	3,5 kJ/m ²
Taux d'allongement à la limite élastique	9 %
Contrainte d'allongement à la limite élastique	34 MPa
Module d'Young (traction, 1mm/min)	1500 MPa

Tableau 1 : Propriétés du PPI étudié. En italique et entre parenthèses, données mesurées indépendamment du fournisseur

La microstructure d'un polymère et ses propriétés mécaniques dépendent de sa masse molaire et de la tacticité [1, 2]. La Figure 1 présente le chromatogramme du PPI étudié ; les mesures ont été réalisées au laboratoire LCPP-CPE de Villeurbanne.

D'après la Figure 1, la distribution des masses molaires est relativement large (loi log normale) et non symétrique. La quantité de chaînes courtes est en effet supérieure aux chaînes de grandes tailles, résultat directement lié à la synthèse du PPI.

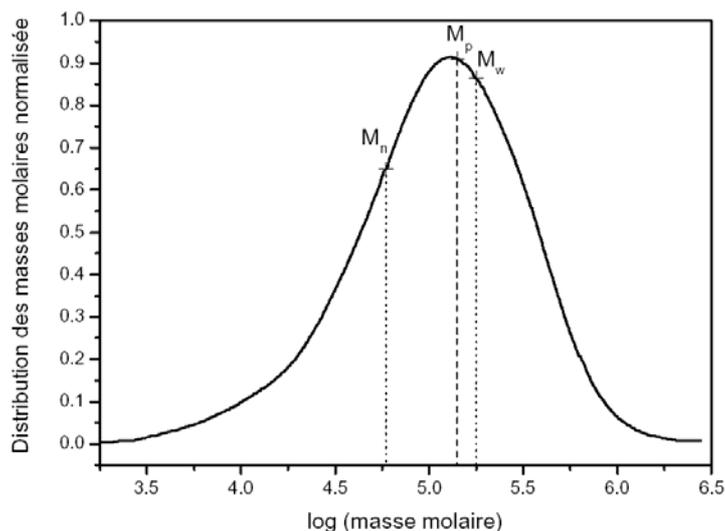


Figure 1 : Distribution des masses molaires normalisée du PPI (HF 136 MO de Borealis)

I. 2. Les pièces injectées "standard"

A partir de granulés du PPI, les pièces ont été injectées au centre de recherche d'Alcan Packaging (à Sainte-Ménéhould) sur une presse à injecter Engel® de force de fermeture de 800 kN. Le moule prototype utilisé est mono-empainte (Figure 2). Il a préalablement été nitruré afin d'éviter le dépôt de graisse ou silicone pour favoriser l'éjection des pièces. Ces additifs ont été exclus de notre étude car auraient pu polluer la surface de nos pièces. La Figure 2 présente la partie fixe du moule des bouchons à clapets étudiés. Le moule est régulé à une température de 20°C au niveau de la partie fixe, à l'aide de canaux chauds. Le diamètre du point d'injection est de l'ordre de 0,5 mm, il est situé sur la partie opposée de la surface d'étude, à savoir le capot supérieur (Figure 3).

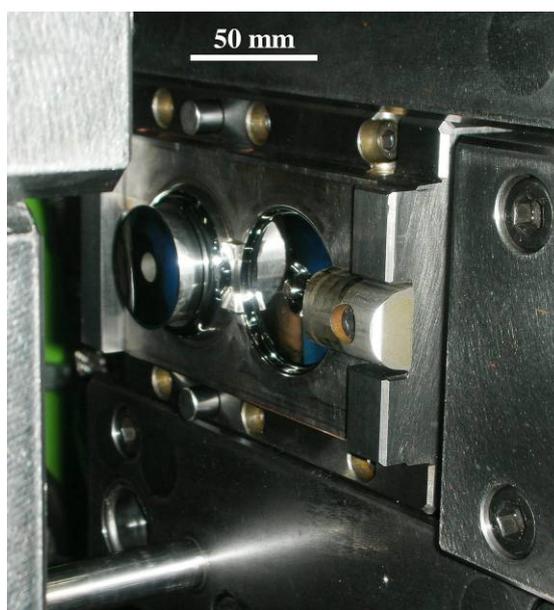


Figure 2 : Image de la partie fixe du moule

Une étude rhéologique préalable a été réalisée par Alcan Packaging à l'aide du logiciel Moldflow® pour notamment définir le nombre, la position optimale du point d'injection pour assurer un bon remplissage des empreintes. Cette étude repose sur la géométrie et les dimensions des bouchons à clapets ainsi que sur les données rhéologiques du PPI, dont les variations de viscosité en fonction du taux de cisaillement. La figure 3, fournie par notre partenaire industriel, indique non seulement la direction de l'écoulement de la matière (FD pour flow direction), considérée comme linéaire dans une partie de la pièce, mais permet également de se rendre compte du galbe prononcé du capot.

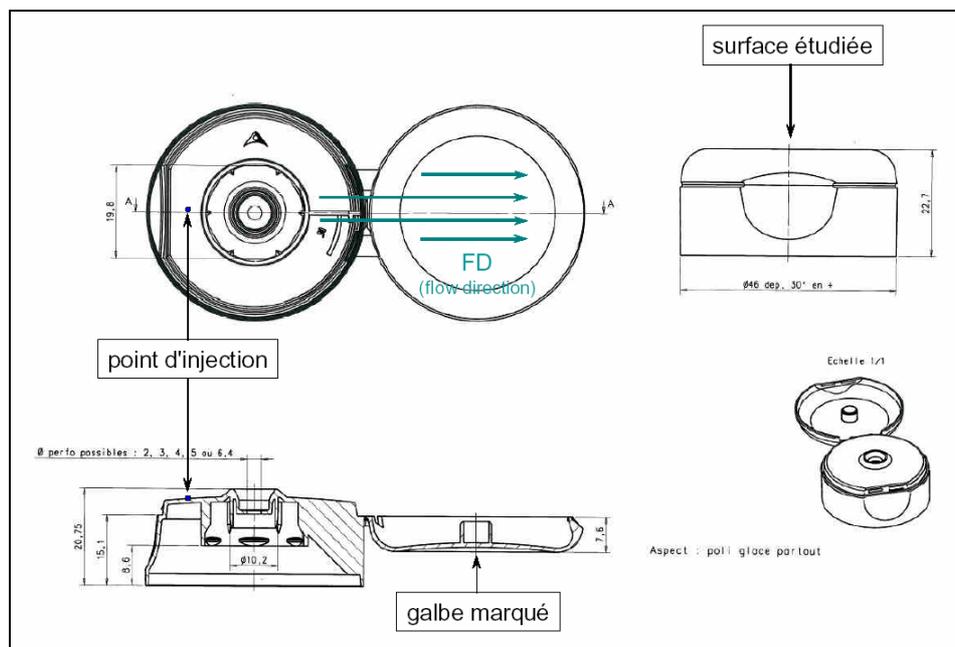


Figure 3 : Dessin de la pièce (DAO Alcan Packaging). Sont repérés la surface d'étude, le galbe de la pièce, le point d'injection et la direction de l'écoulement

Les différentes étapes de remplissage des empreintes sont simulées à l'aide du logiciel Moldflow®. A titre d'exemple, la température au front d'écoulement et la pression en fin de remplissage sont présentées sur la Figure 4.

D'après ces simulations, nous pouvons observer que la température au front de matière est uniforme dans la pièce. Elle est en fait uniquement dépendante de l'épaisseur de l'empreinte : ceci expliquant les températures inférieures de la matière située dans la charnière par rapport à l'embase ou au capot.

Ces simulations, utiles pour le dimensionnement et la prévision des écoulements dans des pièces de géométrie complexe, ne sont aujourd'hui pas capables de prédire des variations microstructurales dans l'épaisseur des pièces, sujet de notre étude. Nous nous sommes donc orientés vers une approche pragmatique pour sonder finement la structure du PPI injecté et révéler ainsi l'influence des flux d'écoulement sur la morphologie finale des pièces *post mortem*.

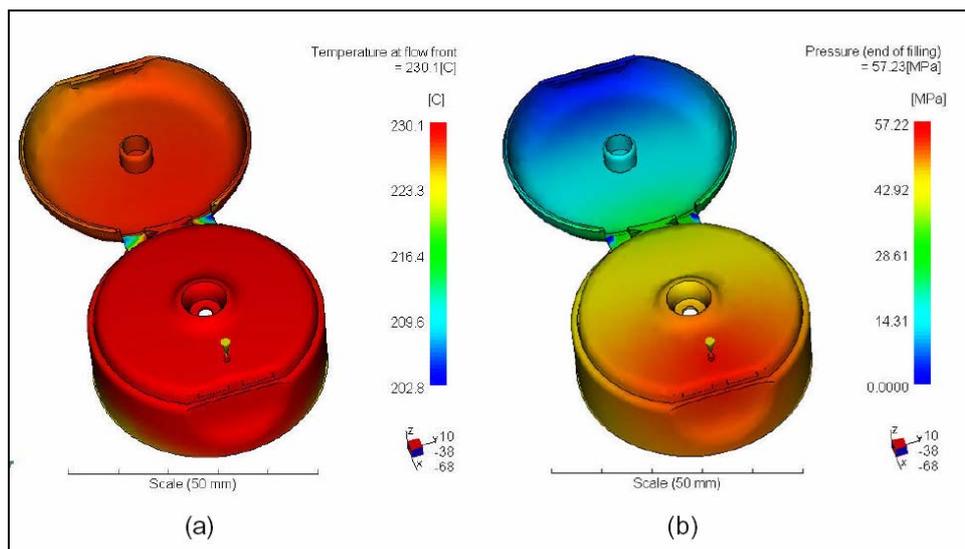


Figure 4 : Prédiction effectuée à l'aide du logiciel Moldflow® (a) de la température au front d'écoulement et (b) de la pression en fin de remplissage des bouchons à clapets

I. 3. Conditions d'injection

Les conditions de mise en œuvre optimisées du PPI sont rapportées dans le Tableau 2. Nous les désignerons dans la suite de cette étude par le terme conditions "standard".

<i>Conditions d'injection</i>	<i>Valeurs</i>
Température de la matière	240°C
Pression de compactage	2,2 MPa
Temps de refroidissement	5 s
Vitesse d'injection	58 mm/s

Tableau 2 : Paramètres de mise en œuvre "standard" utilisés pour l'injection des pièces

Une des pistes retenue pour modifier la microstructure du PPI a consisté à modifier ces conditions de mise en œuvre, en accord avec les résultats issus de la littérature (§ II.3. de la partie A), dont ceux acquis lors d'une étude précédente chez Alcan Packaging [3]. Cette dernière avait notamment mis en relief que les principaux paramètres affectant la structure du PPI sont :

- ✓ la température matière (la température du moule étant conservée constante ici),
- ✓ la pression de maintien,
- ✓ le temps de refroidissement,
- ✓ la vitesse d'injection.

Des conditions "haute" et "basse", par rapport aux conditions dites "standard", ont été retenues pour ces 4 paramètres, pour vérifier leur influence respective sur la structure et les propriétés du PPI injecté (Tableau 3).

<i>Désignation</i>	<i>Paramètres d'injection</i>
PPi	Paramètres standard
PP-220	Température matière 220°C
PP-260	Température matière 260°C
PP-p1	Pression de maintien 1 MPa
PP-p4	Pression de maintien 4 MPa
PP-3s	Temps de refroidissement 3s
PP-20s	Temps de refroidissement 20s
PP-v23	Vitesse d'injection 23 mm/s
PP-v80	Vitesse d'injection 80 mm/s

Tableau 3 : Variations des conditions d'injection par rapport aux conditions "standards" et désignations

I. 4. Plaques mises en œuvre par compression

Afin de s'affranchir du développement de structures de type « cœur-peau », liées au procédé d'injection, nous avons utilisé un second procédé de mise en œuvre du PPI, à savoir le moulage par compression. Ce procédé génère en effet des pressions de moulage importantes mais élimine les gradients de contraintes, dont le cisaillement, dans l'épaisseur des pièces ; l'objectif étant alors de disposer d'échantillons homogènes dans leur volume. Sur de telles plaques, des traitements thermiques (recuit, trempe,...) ont été alors entrepris afin de modifier le taux ou la taille des phases cristallines en présence.

I. 4. a) Traitements thermiques

Deux traitements thermiques ont été entrepris sur des plaques préalablement moulées par compression. Les plaques sont en effet réalisées par compression à chaud à l'aide d'une presse chauffante Rhonalp System RS 915®. Des granulés de PP HF136MO sont ainsi chauffés à 190°C sous une pression de 2000 kg pendant 10 minutes entre 2 plaques d'acier recouvertes d'un film de PET (Melinex 506® commercialisé par la société Dupont Teijin Films) et séparées par une entretoise de 1 mm d'épaisseur évidée pour former une plaque de 175 x 175 mm². Les plaques sont ensuite refroidies dans un bain d'eau à température ambiante, sous une masse de 20 kg. Cette configuration de refroidissement a été retenue parmi d'autres car permettait de disposer de plaques sans déformation ni gauchissement.

Deux traitements thermiques sont alors appliqués à ces plaques :

- ✓ **Une trempe :**
La plaque est maintenue à 200°C pendant 10 min. puis trempée dans de l'eau à environ 30°C.
- ✓ **Un recuit :**
La plaque est chauffée à 200°C, maintenue à cette température pendant 10 min, puis refroidie lentement dans l'étuve. L'ordre de grandeur de la vitesse moyenne de refroidissement est alors de 5°C/min.

I. 4. b) Phase β

Afin de favoriser le développement de la phase β , nous avons ajouté un agent nucléant, la γ -QA, selon deux protocoles expérimentaux décrits ci-dessous, puis réalisé les plaques par compression.

Le premier mode d'incorporation de l'agent nucléant a consisté à le solubiliser dans de l'éthanol puis le déposer en surface des films PET. Après évaporation du solvant, les plaques sont alors moulées selon le même protocole que celui décrit précédemment.

La seconde méthode est basée sur l'incorporation de cet agent par voie fondue. Nous avons ajouté différents taux de γ -QA dans du PPI, préalablement fondu dans un malaxeur Brabender®. Les conditions de mélange de ces deux éléments sont : une température de 190°C, une vitesse de rotation des pales de 20 tr/min puis 80 tr/min après 5 min jusqu'à stabilisation de la viscosité. Un taux massique de γ -QA introduit dans le polymère a été retenu dans cette étude : 10⁻³%, en accord avec les résultats issus de la littérature [4, 5]. Les plaques sont alors moulées par compression. Deux conditions de refroidissement des plaques ont alors été employées, d'une part une trempe dans un bain d'eau à une température d'environ 30°C, et d'autre part un refroidissement lent sous la presse.

Les notations et les valeurs de γ -QA introduites dans le PPI sont résumées dans le tableau 4.

<i>Notation</i>	<i>Taux de γ-QA (%m)</i>	<i>Refroidissement</i>
plaque 10⁻³T	10 ⁻³	trempe
plaque 10⁻³L	10 ⁻³	-5°C/min
plaque surfT	en surface	trempe

Tableau 4 : Notation et teneurs en γ -QA introduits dans les plaques mises en œuvre par compression

I. 5. Les PPI chargés

La seconde approche envisagée pour améliorer la résistance à la rayure de polymères consiste à ajouter des charges. D'après les résultats issus de la littérature, deux charges ressortent : le noir de carbone (NC) et le carbonate de calcium (CaCO₃) [3].

L'utilisation de NC comme charge renforçante n'est pourtant pas courante. Il est plus classique d'ajouter du NC dans des polymères pour ses propriétés colorantes, conductrices ou mécaniques. Néanmoins, les résultats issus de l'étude préalable entreprise par Laforest semblent prometteurs [3]. Cette charge est introduite dans du PPI à hauteur de 0,5 % massique. Ce taux serait suffisant pour modifier la résistance à la rayure de pièces injectées [3]. La pièce injectée sera notée par la suite PP-NC.

Un certain nombre d'études ont mis en relief l'intérêt d'introduire du carbonate de calcium dans différentes polyoléfinés, notamment pour améliorer leurs résistances à la rayure [6, 7]. Les taux introduits dans le PPI sont de 5 et 10 % massique. Les pièces seront notées PP-C5 et PP-C10 par la suite.

Les caractéristiques des deux charges retenues dans notre étude sont présentées dans le Tableau 5. La différence des taux d'introduction entre le NC et le CaCO₃ s'explique par les dimensions de ces charges. Le noir de carbone, se présentant sous forme d'agrégats primaires de particules élémentaires insécables, présente une surface spécifique très élevée. En revanche, le

CaCO₃ se présente sous la forme de particules élémentaires micrométriques. Un taux important de charges est alors requis pour affecter le comportement macroscopique des matrices organiques.

	NC	CaCO ₃
<i>nom commercial, fournisseur</i>	Black Pearls 800, Cabot corp.	Hydrocarb 95T, Melcoplast
<i>dimensions des particules élémentaires</i>	17 nm	0,8 µm (d 50)
<i>forme des particules</i>	Sous forme d'agrégats	microcristalline rhomboédrique
<i>surface spécifique</i>	210 m ² /g	10 m ² /g
<i>densité</i>	1,8	2,7
<i>traitement de surface</i>	non précisé	0,99 % (acide stéarique)

Tableau 5 : Caractéristiques des charges retenues

La mise en œuvre des pièces injectées de PPi chargés est similaire à celle utilisée dans le cas des pièces en PPi standard. Dans le cas du PP-NC, des granulés de mélange maître sont ajoutés aux granulés de PPi avant injection. Dans le cas des PP-C5 et PP-C10, un mélange de CaCO₃ et de PPi est d'abord préparé à l'aide d'une extrudeuse. Les granulés obtenus sont alors ajoutés à des granulés de PPi avant injection.

II. Expertise de pièces industrielles (retour client)

Afin de déterminer les conditions de rayage pour la suite de l'étude, il est nécessaire de définir les morphologies et dimensions de rayures rencontrées sur les pièces de notre partenaire industriel. Pour cela, une expertise de pièces plastiques a été réalisée sur la surface extérieure des capots de pièces présentant des défauts de différentes tailles et profondeurs. Les bouchons expertisés sont des pièces injectées en copolymère EP, contenant 10 % en volume de pigments bleus. Ces bouchons proviennent d'un retour client de pièces pour la cosmétique de luxe. Ce copolymère EP est préféré au PPi pour la production de certains types de bouchon, car la résistance de la charnière du bouchon est améliorée, notamment aux basses températures.

Le Tableau 6 présente une classification des défauts observés sur un échantillonnage de six bouchons, 2 considérés comme ayant des défauts "limites" (acceptables), 2 avec des défauts "mineurs" et 2 présentant des défauts "majeurs" par le client. Les observations ont été réalisées par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage (MEB) après métallisation des surfaces à l'or.

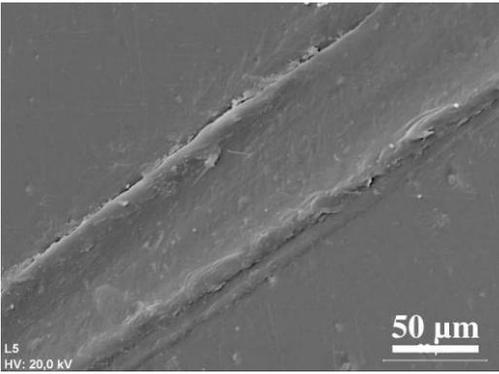
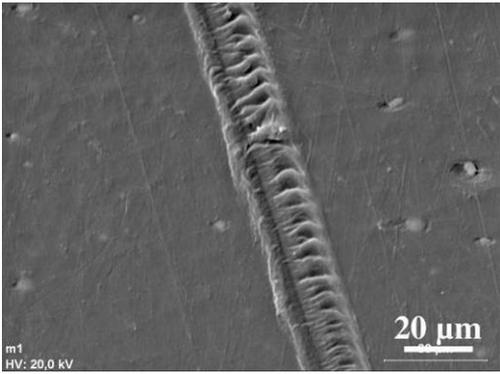
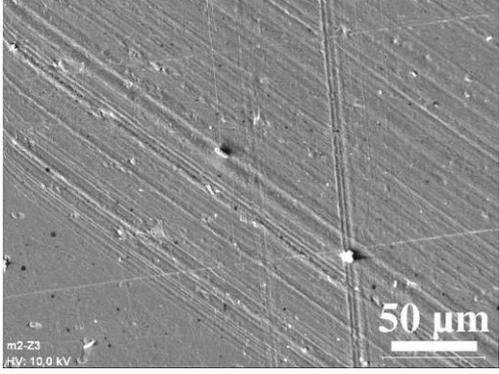
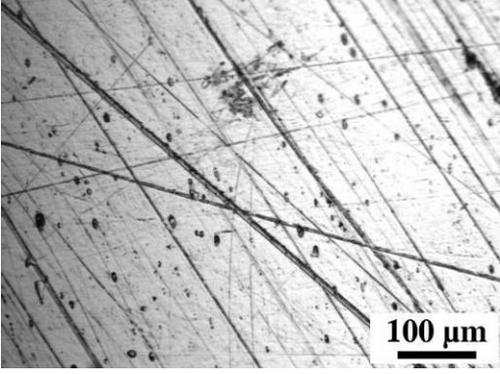
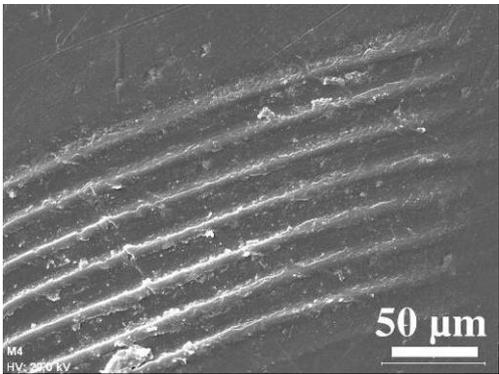
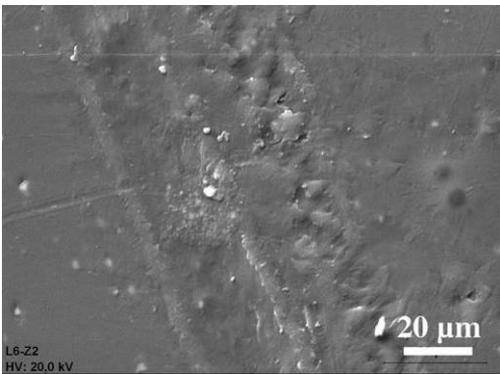
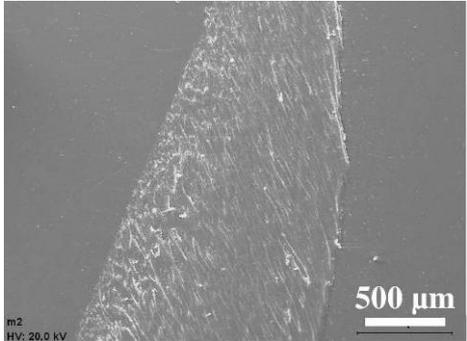
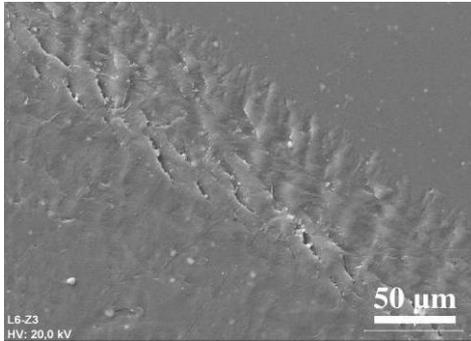
RAYURES	 <p>R1 Labourage ductile (sillon)</p>	 <p>R2 Rayure avec stick-slip</p>	
	 <p>R3 Rayure multiple monodirectionnelle, avec enlèvement local de matière</p>	 <p>R4 Nombreuses rayures fines multidirectionnelles</p>	
	 <p>R5 Rayures parallèles</p>	 <p>R6 Rayure mixte ductile fragile</p>	
	FROTTEMENT	 <p>F1 Labourage ductile, adhésion, avec enlèvement de matière</p>	 <p>F2 Labourage ductile et fragile, feuilletés</p>

Tableau 6 : Différents types de défauts répertoriés

Les défauts ont été répertoriés en deux catégories :

- ✓ des rayures, qui seraient dues soit à des copeaux métalliques lors du démoulage des pièces, soit à des chocs contre le moule lors de l'éjection des pièces ;
- ✓ des défauts de type "frottement" qui se produiraient pendant la chute et le stockage des pièces lors de leur conditionnement en vrac.

Ces défauts peuvent être présents plusieurs fois sur le même bouchon, et un même bouchon peut présenter plusieurs natures de défauts. Les rayures les plus fréquemment rencontrées sont de type R1, R2, R3, et le type de frottement observé le plus souvent est le type F1. Ces défauts présentent tous un caractère ductile. Les autres natures de défauts sont plus rares.

Aucune corrélation entre la qualité de bouchon, d'après le critère client, et la nature des défauts observés n'a pu être établie. En revanche, les bouchons qualifiés comme présentant des défauts majeurs ont des défauts de grande dimension : frottement sur une surface de plusieurs mm² ou rayures parallèles de plusieurs cm de long et des hauteurs de bourrelets particulièrement importantes (Figure 5).

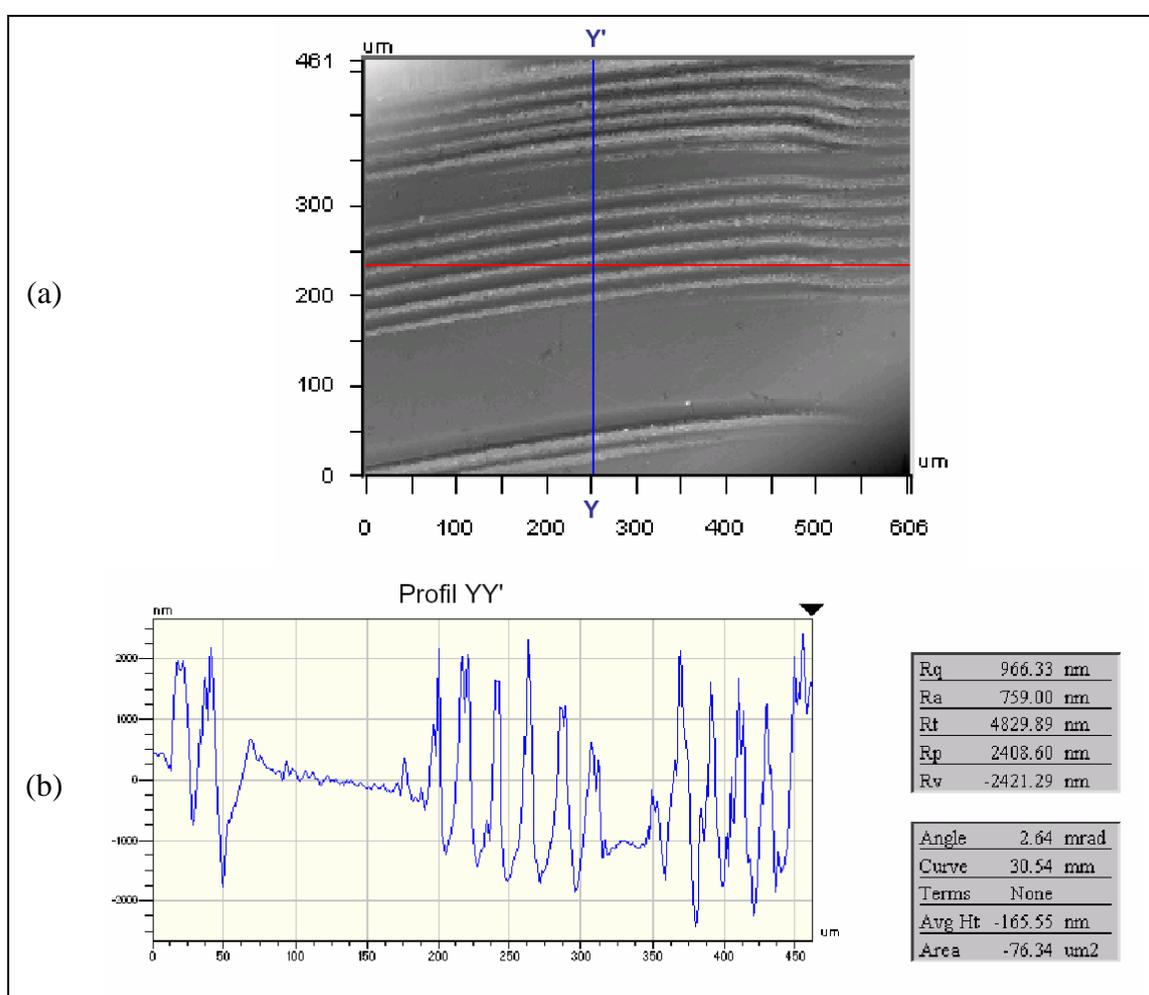


Figure 5 : Mesures interférométriques d'une série de rayures parallèles ; (a) image topographique ; (b) profil correspondant au trait bleu. Hauteur pic/vallée de rayure d'environ 4 µm

La Figure 5a présente une image réalisée par interférométrie laser sur un défaut de type R5, sur un bouchon présentant des défauts "majeurs". Le profil YY' correspondant au tracé bleu de la Figure 5a est illustré sur la Figure 5b. Il indique notamment une hauteur pic/vallée de rayure

importante, de l'ordre de 4 μm , avec la présence de bourrelets latéraux de hauteur très élevée, jusqu'à 3 μm . La profondeur de rayure par rapport à la surface est par ailleurs plus faible, d'environ 1 μm .

Il ressort de cette expertise que **l'épaisseur de matériau concernée par les rayures est de l'ordre de quelques micromètres (inférieure à 10 μm)**, supérieure à la rugosité moyenne des bouchons qui est environ $R_a = 100 \text{ nm}$. Cette épaisseur reste faible par rapport à l'épaisseur du bouchon, nous pouvons donc considérer que **les rayures concernent la peau des pièces injectées**. Rappelons enfin que les frottements ne seront pas étudiés dans le cadre de ce travail.

III. Estimation de la vitesse de déformation en rayage

Afin de déterminer les conditions de rayage optimales pour simuler la problématique industrielle, nous allons estimer la gamme de vitesses de rayage des rayures observées sur les pièces mises en œuvre par Alcan Packaging et la gamme de vitesses de déformation associée.

Les vitesses qui entrent en jeu dans le processus de rayage des pièces sont la vitesse d'ouverture du moule, où des copeaux métalliques présents sur le moule peuvent rayer la pièce, et la vitesse d'éjection des pièces, où elles peuvent se rayer par contact sur l'autre face du moule. Au moment de l'ouverture du moule, la vitesse d'ouverture est exponentiellement croissante, et est estimée de 1 à 100 mm/s. La vitesse d'éjection finale peut atteindre 500 mm/s. On suppose la décélération des pièces avant qu'elles n'entrent en contact avec l'autre face du moule. La vitesse maximale est alors estimée à 100 mm/s. Ainsi, **la gamme de vitesse de rayage dans le processus industriel est comprise entre 1 et 100 mm/s**.

En rayure, la vitesse de déformation est donnée par la relation $\dot{\varepsilon} = \frac{v}{L}$, avec v la vitesse de rayage, et L la largeur de la rayure.

A partir de l'expertise des pièces industrielles endommagées (cf. § II), les largeurs mesurées s'étendent du micromètre jusqu'à environ 100 μm . La majorité des rayures, de type R1 (labourage ductile), ont des largeurs de rayure comprises entre 10 et 100 μm .

Avec la définition de la vitesse de déformation citée ci-dessus, pour des vitesses de rayage comprises entre 1 et 100 mm/s, et des largeurs de rayure de 10 à 100 μm , **la gamme de vitesses de déformation estimée pour la problématique industrielle se situerait entre 10 et 10⁴ s⁻¹**.

Ces vitesses sont très élevées, elles ne pourront pas être reproduites par mesures expérimentales. L'appareillage que nous utilisons pour réaliser les tests de rayage est un Nanoindenter XP® (MTS). Pour des charges normales appliquées de 5 à 100 mN, nos gammes de vitesse de rayage sont telles que les vitesses de déformation au cours de nos essais de rayure sont comprises entre 10⁻² et 10 s⁻¹. En indentation, la vitesse de déformation utilisée est de 1,5.10⁻² s⁻¹.

Aussi, nous serons à **une échelle d'analyse différente entre les tests de rayage entrepris au LTDS et la problématique industrielle d'Alcan Packaging**. Toutefois, la gamme de vitesses de la simulation expérimentale nous permettra de **comprendre les mécanismes de rayures du matériau**. Nous espérons alors pouvoir corrélérer ces mécanismes aux rayures observées dans le contexte industriel, en extrapolant nos résultats aux vitesses supérieures.

IV. Conclusion

Le matériau retenu pour cette étude est un polypropylène homopolymère, dont les caractéristiques ont été rappelées dans ce chapitre. Peu d'études se sont intéressées dans la littérature à établir une ou des relations entre la structure d'un polymère semi-cristallin et son comportement à la rayure. Ce sujet répond non seulement à une véritable problématique industrielle mais présente également un intérêt scientifique : Quel est le rôle joué par la phase cristalline (et ses différentes formes) sur cette propriété d'usage ? Quelle est l'échelle pertinente d'analyse de la résistance à la rayure ? Quelle est l'incidence du procédé de mise en œuvre sur cette propriété ? Comment modifier enfin la structure du polymère pour améliorer cette dernière ? Ces différentes questions ont été la pierre angulaire de ce travail. Nous tenterons de répondre à celles-ci au fil des différentes études.

Pour nous aider dans cette démarche, l'expertise de pièces défectueuses nous a permis de dégager deux critères. Le premier est la profondeur de rayure maximale observée, de l'ordre de 10 μm , correspondant à une zone en surface des pièces injectées. Il ne faudra toutefois pas négliger l'influence des couches sous-jacentes sur le comportement global. Le second critère est la gamme de vitesse de déformation imposée au matériau. Elle est estimée entre 10 et 10⁴ s⁻¹ dans le procédé industriel. L'équipement de simulation de rayures, que nous avons utilisé, travaille dans des gammes de vitesse inférieures. Nous pouvons cependant espérer établir des corrélations sur la capacité de ce matériau à se déformer en fonction de la vitesse de sollicitation.

Références bibliographiques de la partie C

1. C. Duplay, B. Monasse, J.M. Haudin, and J.-L. Costa, "Shear-induced crystallization of polypropylene: Influence of molecular weight", *Journal of Materials Science* **vol. 35**, p. 6093-6103 (2000)
2. C. Stern, *On the performance of polypropylene / between synthesis and end-use properties*, Thèse de Doctorat, University of Twente (2005)
3. N. Laforest, *Optimisation des propriétés de résistance à la rayure de pièces plastiques injectées à base polyoléfinés*, Sainte Ménéhould, Polytech' Grenoble (2005)
4. T. Sterzynski, P. Calo, M. Lambla, and M. Thomas, "Trans- and dimethyl quinacridone nucleation of isotactic polypropylene", *Polymer Engineering and Science* **vol. 37**, 12 p. 1917-1927 (1997)
5. A.A. Duswalt and W.W. Cox, "A thermal study of β -form polypropylene", *Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry* **vol. 11**, p. 1154-1158 (1970)
6. M. Tanniru, R.D.K. Misra, K. Berbrand, and D. Murphy, "The determining role of calcium carbonate on surface deformation during scratching of calcium carbonate-reinforced polyethylene composites", *Materials Science and Engineering A* **vol. 404**, p. 208-220 (2005)
7. S. Zokaei, R. Lesan Khosh, and R. Bagheri, "Study of scratch resistance in homo- and co-polypropylene filled with nanometric calcium carbonate", *Materials Science and Engineering A* **vol. 445-446**, p. 526-536 (2007)

Chapitre II

Techniques expérimentales

L'étude des relations entre microstructure et propriétés mécaniques d'un polymère, et en particulier son comportement à la rayure, nécessite l'utilisation de diverses méthodes expérimentales adaptées à l'échelle pertinente d'analyse. L'échelle macroscopique correspond à celle des pièces ou objets, l'échelle mésoscopique est relative à la largeur des rayures, et l'échelle nanométrique est caractéristique de la taille des entités cristallines. Ce chapitre est ainsi décomposé en 3 sous-chapitres, relatifs à ces différentes échelles.

La partie A décrit les techniques expérimentales employées pour analyser la microstructure du PPI injecté, allant de quelques nanomètres à quelques microns.

La partie B présente les dispositifs utilisés pour les essais de nanoindentation et de nanorayure. Ces techniques permettent de caractériser les propriétés mécaniques locales ainsi que leur comportement à la rayure à des échelles méso ou microscopiques. Leurs principes et la détermination des différentes grandeurs mécaniques sont décrits.

L'étude des relations entre structure et propriétés de pièces industrielles a nécessité la mise au point de modes opératoires spécifiques, dont ceux liés à la préparation des échantillons macroscopiques, méthodes détaillées dans la partie C.

A.	Caractérisation structurale à différentes échelles	97
A. I.	De la dizaine de nanomètres... ..	97
A. I. 1.	<i>Analyse thermique différentielle (DSC)</i>	<i>97</i>
A. I. 2.	<i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	<i>98</i>
A. II.	... A la dizaine de microns	103
A. II. 1.	<i>Densimétrie – méthode par flottation.....</i>	<i>103</i>
A. II. 2.	<i>Microscopie optique en lumière polarisée.....</i>	<i>104</i>
B.	Caractérisation des propriétés mécaniques locales.....	106
B. I.	Nanoindentation.....	106
B. I. 1.	<i>Schéma de principe de l'appareillage</i>	<i>106</i>
B. I. 2.	<i>Méthode d'essai</i>	<i>108</i>
B. I. 3.	<i>Artefacts de mesure</i>	<i>113</i>
B. I. 4.	<i>Grandeurs accessibles issues des essais de nanoindentation</i>	<i>116</i>
B. I. 5.	<i>Protocoles expérimentaux.....</i>	<i>117</i>
B. II.	Nanorayage.....	118
B. II. 1.	<i>Description de l'essai de rayage</i>	<i>118</i>
B. II. 2.	<i>Déformation et vitesse de déformation.....</i>	<i>119</i>
B. II. 3.	<i>Calcul de la dureté à la rayure</i>	<i>120</i>
B. II. 4.	<i>Protocoles expérimentaux.....</i>	<i>121</i>
C.	Préparation d'échantillons	122
C. I.	Etude microstructurale	122
C. I. 1.	<i>Préparation des échantillons pour les observations sur la tranche.....</i>	<i>122</i>
C. I. 2.	<i>Préparation spécifique pour l'analyse des différentes couches dans le PPI..</i>	<i>122</i>
C. I. 3.	<i>Schéma récapitulatif.....</i>	<i>123</i>
C. II.	Etude des propriétés mécaniques.....	124
C. II. 1.	<i>Essais sur pièces injectées.....</i>	<i>124</i>
C. II. 2.	<i>Essais sur la tranche de l'échantillon</i>	<i>124</i>
C. II. 3.	<i>Essais sur la surface.....</i>	<i>125</i>
C. II. 4.	<i>Schéma récapitulatif.....</i>	<i>125</i>

A. Caractérisation structurale à différentes échelles

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées pour définir la microstructure du matériau depuis l'échelle de la dizaine de nanomètres (lamelles cristallines) jusqu'à la dizaine de microns (dimension caractéristique des sphérolites).

A. I. De la dizaine de nanomètres...

A. I. 1. Analyse thermique différentielle (DSC)

A. I. 1. a) Principe

La calorimétrie différentielle à balayage (acronyme DSC pour Differential Scanning Calorimetry) permet de déterminer et de quantifier les phénomènes thermiques accompagnant un changement d'état physique d'un matériau tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique. Le principe de mesure, dit à compensation de puissance, consiste à déterminer la quantité d'énergie à apporter ou à extraire pour que la température de l'échantillon reste identique à celle d'une référence. Le signal enregistré est proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence (dH/dT) [1]. Théoriquement, cette technique permet de détecter la transition vitreuse caractérisée par un changement de pente endothermique, le pic de cristallisation (phénomène exothermique) ou le pic de fusion (phénomène endothermique).

A. I. 1. b) Grandeurs déterminées

Les grandeurs mesurées dans notre étude sont :

- ✓ La température de cristallisation anisotherme, T_c , pour une vitesse de refroidissement ou de chauffage donnée ;
- ✓ La température de fusion, T_f ;
- ✓ L'enthalpie de fusion, ΔH_f .

Le taux de cristallinité massique χ_c^{DSC} est alors obtenu à l'aide de l'équation 1 :

$$\chi_c^{DSC} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad \text{équation 1}$$

où ΔH_f^0 est l'enthalpie de fusion d'un échantillon de PPI 100 % cristallin en phase α . Différentes valeurs de ΔH_f^0 existent dans la littérature, comprises entre 63 et 260 J/g [2]. La valeur de 138 J/g proposée par Fatou [3] a été retenue car elle correspond à la valeur la plus fréquemment citée dans la littérature.

L'épaisseur moyenne des lamelles cristallines peuvent également être évaluées. La température de fusion, T_f , dépend, toutes choses égales par ailleurs, de l'épaisseur des lamelles cristallines. La corrélation entre la température du pic de fusion et l'épaisseur des lamelles cristallines est quantifiée à l'aide de la relation de Gibbs-Thomson [4] :

$$T_f = T_f^0 \left(1 - \frac{2 \cdot \sigma_e}{\Delta H_f^0 \cdot \rho_c \cdot l} \right) \quad \text{équation 2}$$

où : T_f est la température du pic de fusion,

T_f^0 est la température de fusion d'un cristal de taille infinie ; dans le cas du PPI,

$T_f^0 = 463 \text{ K}$ [5],

σ_e est l'énergie de surface des faces des lamelles cristallines dans le plan perpendiculaire à leur épaisseur l , évaluée à $49,6 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ dans le cas du PPI [6],

ρ_c est la masse volumique du polymère totalement cristallin, égale à $0,936 \text{ g/cm}^3$ [7, 8] (en présence uniquement de la phase α).

Ainsi, la température du pic de fusion sera d'autant plus élevée que l'épaisseur des lamelles cristallines et/ou le degré de perfection des cristallites seront élevés.

A. I. 1. c) Protocoles expérimentaux

Dans cette étude, les essais de DSC ont été réalisés sur deux types d'échantillon :

- ✓ D'une part, des coupes minces (d'épaisseur égale à $15 \mu\text{m}$ maximum) prélevées dans les différentes couches se développant lors de l'injection du PPI ont été réalisées. Le mode spécifique de préparation de ces coupes est décrit dans la partie C de ce chapitre. Les masses introduites comprises entre 0,2 à 0,5 mg, correspondant à 6 à 8 coupes, sont réparties de façon régulière dans les capsules en aluminium.
- ✓ Pour des analyses globales, des échantillons monoblocs, dont la masse était comprise entre 3 et 8 mg, ont été employés.

Les mesures ont été réalisées au moyen d'un calorimètre Perkin Elmer DSC 7®. Avant chaque campagne d'essais, une ligne de base du signal est réalisée dans le domaine de températures analysé puis l'appareillage est calibré à l'aide de différents étalons. L'échantillon est alors chauffé à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de 50 à 200°C , puis refroidi à la même vitesse. Deux cycles thermiques successifs sont imposés aux échantillons afin d'effacer leur histoire thermique.

A. I. 2. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette section décrit les mesures de diffraction des rayons X (DRX) aux grands angles réalisées sur les différents échantillons.

A. I. 2. a) Principe et appareillages

La diffraction des rayons X émis avec un angle d'incidence θ par rapport à la surface d'un échantillon se produit lorsque la condition de Bragg sur l'angle d'incidence est remplie (Figure 1) :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

équation 3

où λ = longueur d'onde du rayon incident,
 n = ordre de diffraction (nombre entier),
 d_{hkl} = distance interréticulaire entre les plans cristallographiques appartenant à une même famille (hkl).

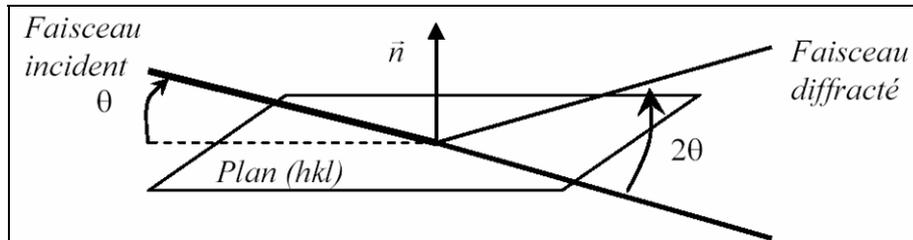


Figure 1 : diffraction des plans cristallins (loi de Bragg)

Si on étudie la répartition angulaire du signal réfléchi, on obtient une série de maxima d'intensité correspondant aux différentes familles des plans réticulaires. La position des pics et leur intensité relative sont caractéristiques d'un arrangement cristallin spécifique (ou forme cristalline).

Les mesures de rayons X aux petits angles (ou SAXS) permettent de distinguer des entités de taille plus importante (10 à 500 Å [9]). Elles complètent ainsi nos connaissances sur la microstructure cristalline des polymères.

Plusieurs types d'appareillage ont été utilisés dans le cadre de ce travail.

✓ Incidence rasante

La géométrie du montage utilisé au LTDS pour les mesures en incidence rasante permet de garder constante l'épaisseur analysée au cours du balayage en 2θ . Dans le montage classique de Bragg-Bentano, le balayage est effectué en θ et 2θ . La différence en incidence rasante est que l'angle θ est maintenu constant, seul le détecteur se déplace pour balayer en 2θ . C'est une technique employée pour l'étude de couches minces, ou de matériaux hétérogènes en épaisseur. En effet, d'après la loi de Beer-Lambert (équation 4), l'absorption des RX dépend du trajet dans l'échantillon. Au-delà d'une certaine distance parcourue dans l'échantillon, les rayons sont absorbés et ne contribuent plus au signal. Cette distance choisie par convention correspond à 10 % du signal, *i.e.* que 90 % de l'intensité initiale est absorbée. En incidence rasante ($\theta < 5^\circ$), l'angle d'incidence intervient selon l'expression :

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu \rho x}{\sin \theta}}$$

équation 4

avec I = intensité du faisceau diffracté,
 I_0 = intensité du rayon incident,
 μ = coefficient d'absorption massique de l'échantillon, il est calculé à partir des taux massiques de chaque élément. Dans le cas du PP, on dénombre 3 atomes de carbone et 6 atomes d'hydrogène dans le motif constitutif. On obtient $\mu = 4,001 \text{ cm}^2/\text{g}$,
 ρ = masse volumique de l'échantillon,
 θ = angle d'incidence.

En faisant varier l'angle d'incidence θ des rayons X rasants, nous pouvons ainsi sonder différentes profondeurs de l'échantillon. Le Tableau 1 présente des équivalences entre l'angle d'incidence θ et l'épaisseur sondée estimée, selon l'équation 4.

<i>angle d'incidence θ</i>	<i>épaisseur estimée</i>
0,15°	20 μm
1°	100 μm
3°	280 μm
4°	340 μm

Tableau 1 : Estimation des épaisseurs analysées en fonction de l'angle d'incidence

✓ **DRX-2D en transmission**

La DRX-2D a été employée afin de révéler l'influence des conditions de mise en œuvre sur la microstructure du polymère. Cette technique permet notamment d'observer des variations de l'intensité des plans cristallins en fonction de l'angle azimutal χ . Ces variations pourront être associées à des orientations spécifiques des plans cristallographiques en fonction par exemple des conditions d'écoulement.

Deux types d'équipements ont été utilisés :

- ✓ Les équipements du Centre de Diffractométrie Henri Longchambon (Université Claude Bernard – Lyon 1) permettent de réaliser des mesures de DRX 2D. Ils sont classiquement employés pour l'étude de monocristaux sur des échantillons de taille micrométrique. Dans notre cas, ils ont été utilisés pour sonder la structure cristalline des différentes couches du PPI injecté. Nous avons utilisé deux systèmes : le premier avec une anticathode en molybdène, et le second, plus récent, constitué d'une anticathode en cuivre, plus énergétique. Dans les deux cas, les dimensions du faisceau sont de l'ordre de la centaine de microns.
- ✓ Un autre équipement fonctionnant en transmission a été utilisé au synchrotron de l'ESRF de Grenoble. Le faisceau incident de ce dernier présente un diamètre inférieur au précédent, compris entre 20 et 30 μm , nous permettant ainsi d'étudier plus finement les différentes couches. Cet équipement nous a permis par ailleurs de disposer des clichés en SAXS, complétant notre étude structurale.

A. I. 2. b) Grandeurs mesurées

A partir de ces différents équipements, nous avons évalué les paramètres suivants :

✓ **Le taux de cristallinité**

En considérant uniquement le développement de la phase α , le taux de cristallinité peut s'exprimer par :

$$\chi_c^{\text{DRX}} = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad \text{équation 5}$$

où A_c et A_a sont respectivement l'aire sous les pics des raies cristallines et l'aire du halo diffus, associé à la partie amorphe du polymère semi-cristallin.

Pour déterminer l'aire du halo diffus, A_a , une méthode consiste à enregistrer en premier lieu le diffractogramme d'un PP à l'état amorphe (ou d'un PPI à l'état fondu). Ce diffractogramme est ensuite soustrait au diffractogramme du PPI semi-cristallin (Figure 2). D'autres méthodes ont été développées dans la littérature, s'appuyant sur des approximations du halo diffus à partir de différentes fonctions, dont la combinaison de fonctions Gaussienne et Lorentzienne [10-13].

Dans notre étude, la forme de la courbe du halo amorphe a été modélisée par une combinaison de fonctions Gaussienne et Lorentzienne, en suivant les recommandations de Weidinger et Hermans [14], à savoir qu'un minimum d'intensité diffractée intervient pour un angle de 2θ égal à 16,3.

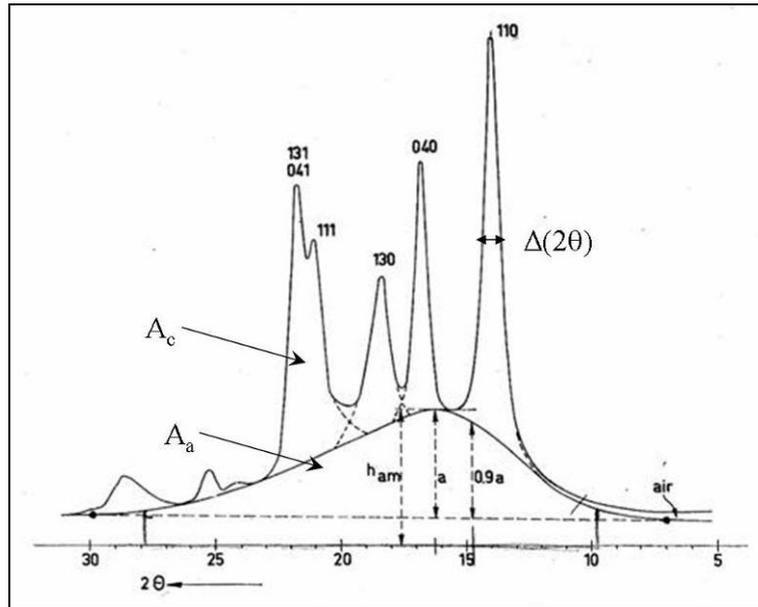


Figure 2 : Description de la méthode de soustraction du halo amorphe selon Weidinger et Hermans [14] (l'échelle des 2θ est inversée ici)

✓ **Une estimation de la quantité de phase β**

De nombreuses études dans la littérature ont montré dans le cas du PPI le développement des différentes mailles cristallines en fonction des conditions de mise en œuvre ou de la présence d'agents de nucléation. La différenciation de ces différentes mailles est alors effectuée à l'aide de mesures par DRX, où les phases α (monoclinique) et β (hexagonale) diffractent pour des angles différents.

Après soustraction du halo amorphe, la quantité B de phase β peut être estimée à partir de l'expression suivante proposée par Trotignon *et al.* [15] :

$$B = \frac{h_{\beta(300)}}{h_{\alpha(110)} + h_{\alpha(040)} + h_{\alpha(130)} + h_{\beta(300)}} \quad \text{équation 6}$$

où h est la hauteur d'un pic.

✓ **L'épaisseur et le degré de perfection des entités cristallines**

Après soustraction du halo amorphe, la mesure de la largeur angulaire à mi-hauteur de la raie observée, $\Delta(2\theta)$, permet de déterminer l'épaisseur apparente L_{hkl} des entités cristallines à partir des travaux de Scherrer [2] :

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad \text{équation 7}$$

où K est le facteur de Scherrer, $K \sim 0,89$

L'épaisseur apparente est définie comme un paramètre représentatif à la fois de l'épaisseur des lamelles cristallines et de leur degré de perfection.

✓ Une estimation de l'orientation des lamelles cristallines (2D)

Les clichés de diffraction des rayons X en 2D nous renseignent sur des orientations privilégiées de certains plans cristallographiques. A titre d'exemple, la Figure 5 présente deux clichés de DRX-2D obtenus sur du PPI. Dans le premier cas, l'intensité de chaque anneau, caractéristique de la diffraction d'un plan (hkl), est constante en fonction de l'angle azimutal : le matériau est isotrope. En revanche, dans le second cas, l'intensité diffractée des différents plans varie en fonction de χ , indiquant des orientations privilégiées des plans selon certaines directions.

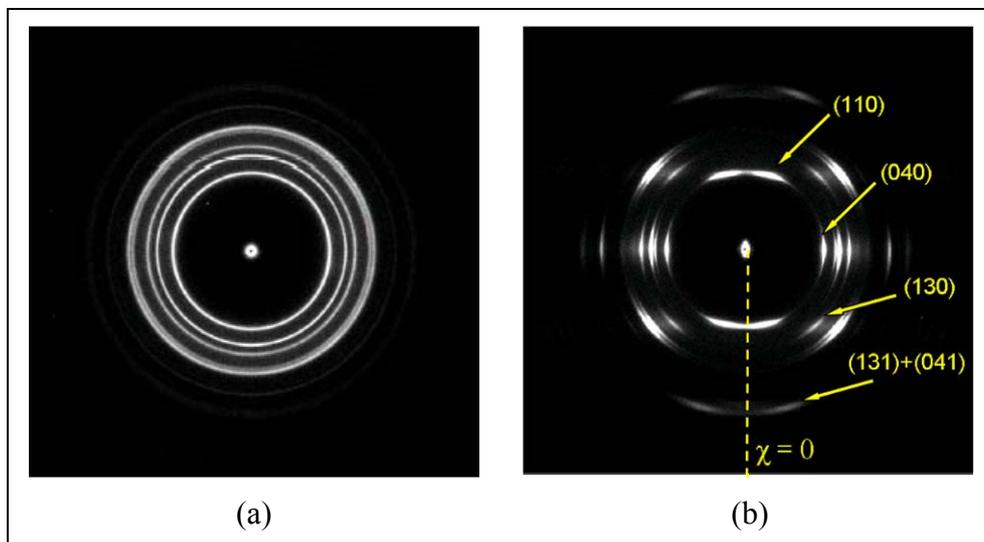


Figure 3 : Clichés RX-2D de deux zones d'un PPI : (a) zone isotrope, (b) zone orientée dans la direction de l'écoulement (dans la direction verticale), d'après [16]

A. I. 2. c) Protocoles expérimentaux

✓ DRX en incidence rasante (équipement LTDS)

Le diffractomètre Brüker est équipé d'une anticathode de cuivre ($K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$). La tension et l'intensité du filament sont respectivement de 30 kV et 15 mA.

Les essais sont réalisés pour des angles θ de 0,15, 1, 3 et 4°, permettant de sonder différentes profondeurs de l'échantillon (cf. Tableau 1). Les diffractogrammes sont enregistrés à des pas de 0,02° entre 5 et 50° (2θ), à température ambiante.

Afin de sonder la même quantité de matière lors des tests avec le faisceau parallèle ou perpendiculaire à la direction de l'écoulement, des prélèvements ont été réalisés sur une surface de 10x10 mm² des capots supérieurs des pièces. Ces prélèvements ont été enrobés dans de la résine époxyde, afin notamment de s'opposer au galbe des pièces.

✓ **DRX-2D en transmission (équipement Centre de Diffractométrie de Lyon)**

Le premier système utilisé emploie une anticathode en molybdène ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$). La tension et l'intensité du filament sont respectivement de 50 kV et de 30 mA. Le second système utilisé emploie une anticathode en cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). La tension et l'intensité du filament sont respectivement de 50 kV et 40 mA.

Les essais ont été réalisés sur des coupes minces de 15 μm , prélevées dans chaque couche. La méthodologie spécifique à la préparation de ces coupes est présentée dans la partie C. I. 2.

✓ **DRX-2D (et SAXS) en transmission (synchrotron de Grenoble)**

Les essais ont été réalisés sur un échantillon massif, de 500 μm d'épaisseur environ. La longueur d'onde du faisceau synchrotron est $\lambda = 1,03 \text{ \AA}$. Nous avons utilisé la ligne DUBBLE/BM26, dans laquelle un dispositif spécial a été installé. Il permet d'obtenir sur un même cliché les données de diffraction des RX aux grands angles et aux petits angles (SAXS). Le diamètre du faisceau est évalué entre 20 et 30 μm . Un tel diamètre est obtenu à l'aide d'un dispositif de fentes et de miroirs, permettant de focaliser le faisceau.

A. II. ... A la dizaine de microns

A. II. 1. Densimétrie – méthode par flottation

La densimétrie permet de déterminer le taux de cristallinité des échantillons à partir de mesures de masses volumiques. Les techniques classiques, telle que la mesure de densité par la poussée d'Archimède, évaluent ces masses volumiques à partir de la masse des échantillons dans différents milieux. Dans le cas d'échantillons de masses faibles, la méthode par flottation est préférable à la précédente, car basée sur les mesures de volume, et de sensibilité supérieure [17]. Cette méthode repose sur le principe suivant :

On utilise 2 solvants, le premier de densité plus faible que l'échantillon, dans lequel ce dernier reste en surface. On ajoute le second solvant, plus dense que l'échantillon, jusqu'à ce que l'échantillon se dépose au fond de la solution. Ainsi, la masse volumique ρ du polymère peut être calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$\rho = \frac{(\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2)}{V_1 + V_2} \quad \text{équation 8}$$

Avec ρ_1 la masse volumique du solvant 1,
 ρ_2 la masse volumique du solvant 2,
 V_1 le volume du solvant 1,
 V_2 le volume du solvant 2.

Dans le cas de nos mesures, nous avons utilisé comme solvant du CCl_4 et de l'hexane de masse volumique respective à 20°C 1,594 g/cm^3 et 0,660 g/cm^3 . Le taux de cristallinité est alors déterminé à partir de l'expression suivante:

$$\chi_c^{\text{dens}} = \frac{\rho_c}{\rho} \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad \text{équation 9}$$

Avec ρ_c = la masse volumique du polymère totalement cristallin. Dans le cas du PPI,
 $\rho_c = 0,936 \text{ g/cm}^3$ [7, 8] en considérant que seule la phase α se développe,
 ρ_a = Masse volumique du polymère totalement amorphe, égale à $0,854 \text{ g/cm}^3$ dans le
cas du PPI d'après [7, 8],
 ρ = Masse volumique du polymère semi-cristallin.

A. II. 2. Microscopie optique en lumière polarisée

A. II. 2. a) Principe [18]

Un microscope optique en lumière polarisée est équipé d'un polariseur entre la source lumineuse et l'échantillon et d'un analyseur entre l'objectif et l'oculaire (Figure 4). Le polariseur agit comme un filtre, il oriente la vibration de la lumière dans une seule direction. Lorsque le polariseur et l'analyseur sont croisés, c'est-à-dire orientés à 90° l'un par rapport à l'autre, il n'y a aucune transmission de lumière à travers le système optique.

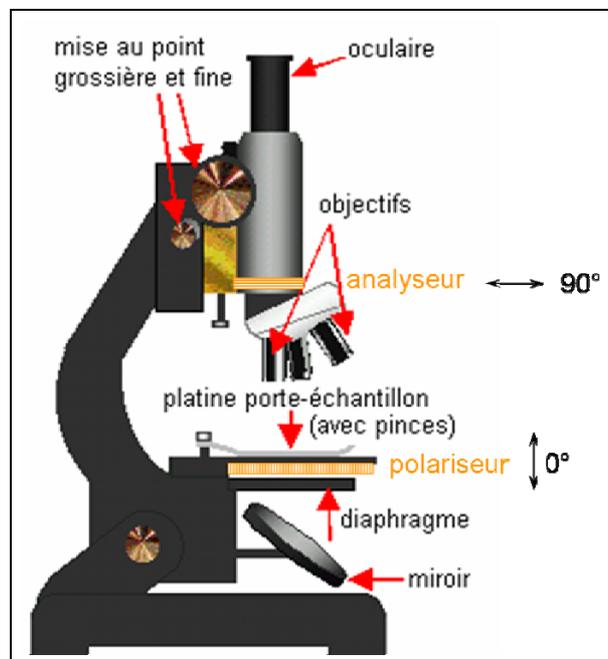


Figure 4 : Schéma d'un microscope optique

Lorsqu'un matériau isotrope est placé sur la platine du microscope, l'indice de réfraction du matériau étant le même dans toutes les directions, la lumière incidente polarisée induit un dipôle suivant sa propre direction de polarisation et cette lumière ne peut être transmise à travers l'analyseur. En revanche, un matériau anisotrope possède un axe optique bien défini auquel correspond un indice de réfraction. La biréfringence de l'échantillon est alors définie par la différence entre l'indice de réfraction du matériau et l'indice de réfraction dans la direction perpendiculaire. L'objet est biréfringent s'il est visible lorsque le polariseur et l'analyseur sont orientés à 90° .

A. II. 2. b) Applications

Les sphérolites sont composés de lamelles cristallines qui sont des objets anisotropes, donc biréfringents. Le microscope optique en lumière polarisée permet de mettre en évidence ces structures cristallines, de mesurer leurs dimensions, et dans certains cas, d'identifier le type de sphérolites. La différenciation entre des sphérolites α et β du PPI peut être réalisée à partir de la biréfringence : le cross-hatching des sphérolites α induit une biréfringence faible (ils apparaissent sombres sous lumière polarisée), alors que les sphérolites β présentent une biréfringence négative marquée, lorsqu'ils sont observés en lumière polarisée, liée à l'absence de lamelles tangentielles (ils apparaissent clairs sous lumière polarisée) [19].

B. Caractérisation des propriétés mécaniques locales

Nous avons vu (chapitre I -C) que le comportement à la rayure du PPI injecté concerne en particulier la peau des pièces. Il semble donc utile de pouvoir caractériser finement les propriétés mécaniques dans cette zone. C'est dans ce but que la technique de nanoindentation a été employée. Elle permet de caractériser les propriétés mécaniques d'un matériau, sur des épaisseurs de quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de microns. Des études sur la tranche de pièces permettent également de caractériser précisément les propriétés de chaque couche du polypropylène injecté. Le même appareillage permet de faire des tests de rayure, utiles pour finalement corrélérer microstructure, propriétés mécaniques et comportement à la rayure du matériau étudié.

B. I. Nanoindentation

Afin de déterminer les propriétés mécaniques des pièces injectées, deux nano-indentateurs ont été utilisés.

- ✓ **Le Nanoindenter XP[®]** permet, en plus d'essais de nanoindentation, de réaliser des essais de nanorayure. Il est utilisé pour les tests sur les surfaces des échantillons, principalement. La charge maximale est de 450 mN.
- ✓ **Le Nanoindenter SA2[®]** permet de faire des essais à charges plus faibles, la résolution en déplacement est également améliorée par rapport au Nanoindenter XP[®]. Il est utilisé principalement pour les tests sur la tranche des pièces. Les charges appliquées sont au maximum de 10 mN.

Des préparations d'échantillons spécifiques ont été développées sur nos pièces injectées. Elles seront détaillées dans la section C.

B. I. 1. Schéma de principe de l'appareillage

La Figure 5 présente un schéma du principe du dispositif de nanoindentation.

L'application d'une charge F_N sur l'échantillon A est réalisée par l'intermédiaire d'un solénoïde (*repérée C*) inséré dans un aimant. Le passage d'un courant dans le solénoïde génère une force dans l'axe de la colonne (*repérée B*). C'est cette force qui correspond à la charge appliquée F_N .

Les ressorts de rappels et de maintien (*repérés D*) assurent le guidage de la colonne. Ils maintiennent la colonne perpendiculairement à la surface des échantillons. Leur raideur est d'environ 400 N/m.

Le déplacement est mesuré par l'intermédiaire d'un capteur capacitif (*repéré E*).

La tête de mesure est montée sur un bâti (*repéré F*) qui présente la caractéristique intéressante d'avoir une rigidité très élevée de 10^7 N/m pour le Nanoindenter XP[®] et de 5.10^5 N/m pour le Nanoindenter SA2[®]. L'intérêt d'avoir une valeur de rigidité si élevée est de pouvoir se rapprocher le plus possible des expériences idéales, c'est-à-dire à colonne infiniment rigide. Dans le cas des polymères, la valeur de la rigidité du bâti est supérieure

d'un ordre de grandeur au moins aux rigidités typiques de contact entre l'indenteur et l'échantillon. Les mesures obtenues sont corrigées pour prendre en compte la rigidité du bâti préalablement identifiée.

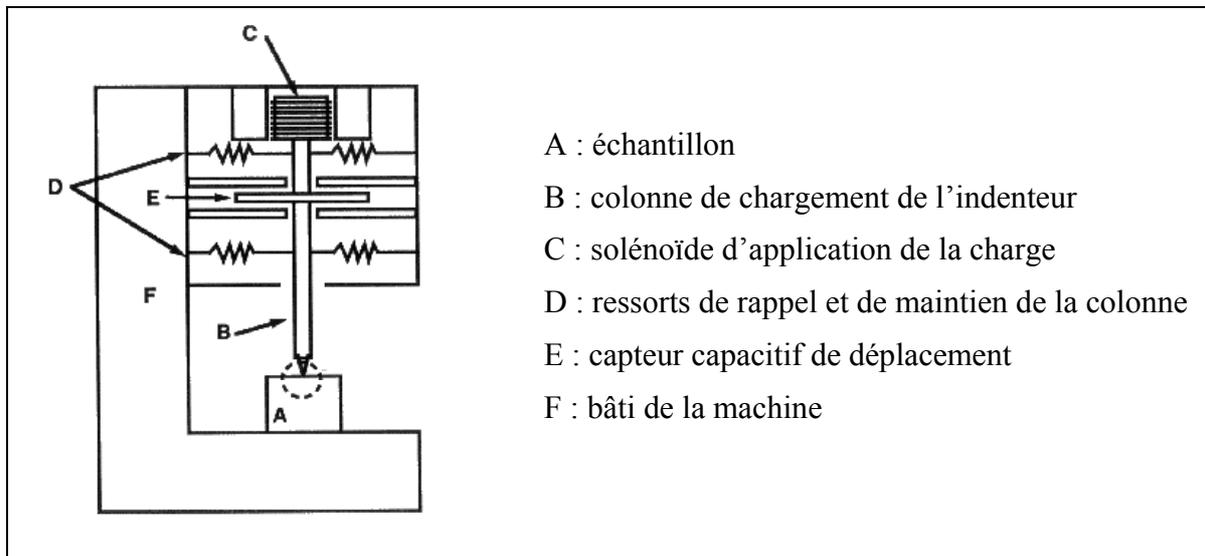


Figure 5 : Schéma de principe du nano-indenteur, d'après [20]

Le porte échantillon permet de disposer cinq échantillons dans le dispositif (Figure 6). Chaque échantillon est collé sur un plot cylindrique. Pour repérer l'endroit où l'essai doit être fait, un microscope de grossissement 1000 est utilisé. Ce microscope permet aussi de visualiser les indentations et les rayures juste après la fin de l'expérience. Une table à mouvements croisés permet le positionnement des échantillons avec une précision meilleure que le micromètre sous la tête de mesure.

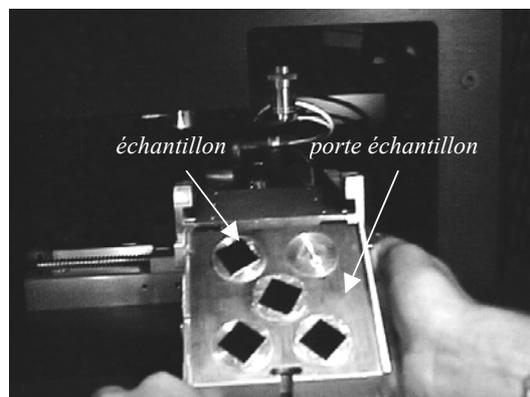


Figure 6 : Photographie du porte échantillon du Nanoindenter XP®

La tête de mesure que nous utilisons sur le Nanoindenter XP® est la tête dite standard. Elle permet d'appliquer une force jusqu'à 450 mN avec une résolution de 10 nN. L'amplitude en déplacement est de 100 μm pour une résolution de 0.5 nm.

La tête de mesure du Nanoindenter SA2® possède une amplitude en force de 10 mN pour une résolution inférieure à 1 nN, et la résolution en déplacement est inférieure à 1 pm.

B. I. 2. Méthode d'essai

B. I. 2. a) La méthode statique

L'essai statique a été le premier essai de dureté instrumentée mis en œuvre pour étudier les propriétés mécaniques des matériaux. Il permet de déterminer les grandeurs mécaniques d'un matériau, comme le module d'Young réduit et la dureté, pour une seule valeur d'enfoncement, la profondeur h_{\max} atteinte sous la charge maximale appliquée. La Figure 7 présente une courbe d'indentation d'un matériau élastoplastique (silice fondue) : un segment de charge suivi d'une décharge. Les différentes notations utilisées et les grandeurs issues d'un essai statique y figurent. On note h_{\max} l'enfoncement maximal atteint lors de la charge, h_r la profondeur résiduelle après la décharge. L'intersection entre l'axe des abscisses et la tangente à la courbe de décharge au point de charge maximale est notée h_p . h_p correspond à la pénétration plastique sous charge et est définie, d'après la Figure 7, selon la relation suivante :

$$h_p = h_{\max} - \left(\frac{P}{\partial P / \partial h} \right)_{h_{\max}} = h_{\max} - \left(\frac{P}{S} \right)_{h_{\max}} \quad \text{équation 10}$$

où P est la charge appliquée, et S est la raideur de contact au point de charge maximale, donnée par la pente de la tangente à la courbe de décharge en ce point.

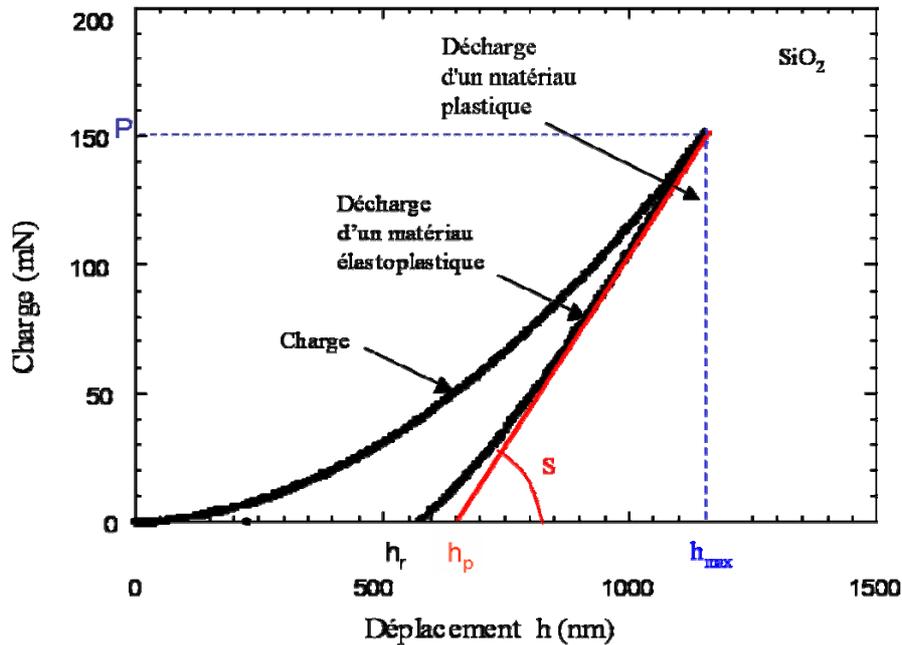


Figure 7 : Courbe d'indentation type obtenue sur un matériau élastoplastique, d'après [21]

B. I. 2. b) La méthode dynamique

L'essai d'indentation statique présente de nombreux inconvénients. Tout d'abord, il donne des informations sur le matériau à une seule valeur d'enfoncement. Ainsi, pour avoir des informations sur l'homogénéité d'un matériau en fonction de sa profondeur, il faut réaliser de nombreux essais, à différents enfoncements. De plus, cette méthode ne s'applique pas aux matériaux viscoélastiques (tels que les polymères). En effet, à charge maximale, le point de charge maximale (point A) ne coïncide pas avec le point de déplacement maximal (point B) (Figure 8). La courbe met en évidence le fluage du matériau. Dans ce cas de figure, on s'aperçoit que la pente de la tangente à la courbe de décharge serait négative. On ne peut donc remonter aux propriétés mécaniques avec cet essai. C'est pourquoi une nouvelle méthode d'essai a été mise au point : la méthode dynamique.

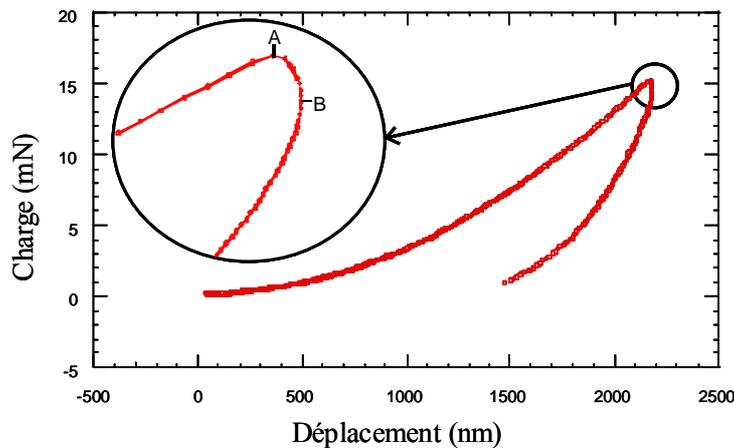


Figure 8 : Courbe d'indentation sur un matériau viscoélastique. Zoom sur la partie à charge maximale, d'après [20]

Le principe de la méthode d'indentation en mode dynamique, ou mode "Continuous Stiffness Measurement" (CSM[®]), repose sur la superposition d'un mouvement continu et d'un mouvement oscillant à fréquence fixe et de faible amplitude (au maximum quelques nanomètres) (Figure 9). Ainsi, au cours de la charge, il y a une succession de petites charges et de petites décharges. Le matériau est alors déformé élastiquement, puis plastiquement, puis de nouveau élastiquement. La fréquence utilisée dans les essais est de 32 Hz avec le Nanoindenter XP[®] et de 75 Hz avec le Nanoindenter SA2[®]. Les avantages de ce type d'essai sont :

- ✓ L'accès en tous points aux grandeurs mécaniques, puisqu'il y a une multitude de segments de charge et de décharge au cours de l'essai. Ainsi on peut obtenir **la variation de module et de dureté en fonction de l'enfoncement** avec un seul essai (ce qui n'est pas le cas dans la méthode statique).
- ✓ La mesure du comportement viscoélastique du matériau. En effet, l'application d'une sollicitation sinusoïdale en force au cours de l'enfoncement en enregistrant la réponse en amplitude en phase et en quadrature de phase, permet d'accéder aux propriétés viscoélastiques au fur et à mesure de l'enfoncement dans le matériau. Pour un échantillon homogène en volume, les mesures issues de l'essai CSM donnent donc accès au module de conservation E' et module de perte E'' . Ces propriétés viscoélastiques ne seront pas étudiées dans ce travail.

Enfin, cette méthode peut être utilisée pour tous les matériaux.

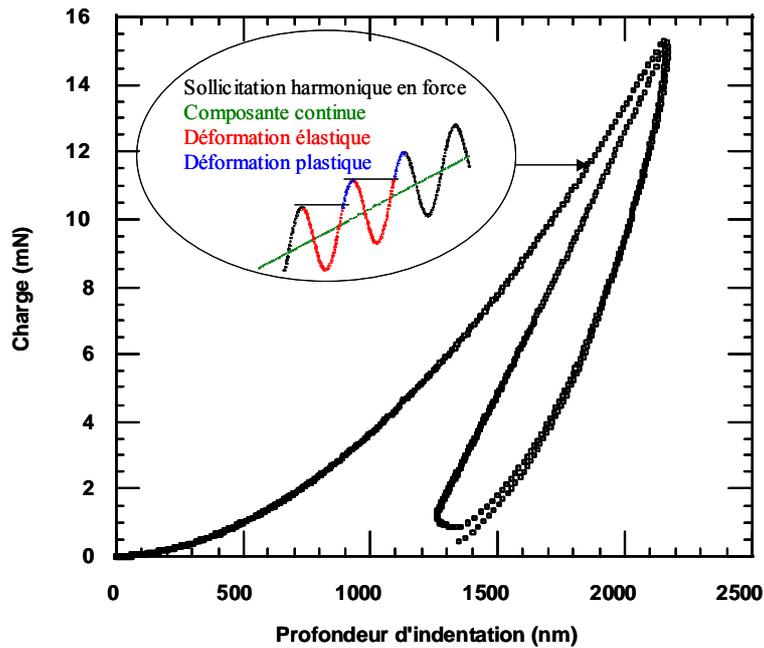


Figure 9 : Courbe représentative d'un essai réalisé par la méthode dynamique, d'après [20]

Le logiciel d'acquisition de données nous donne en tout point et pour chaque essai les valeurs de l'enfoncement, la charge, la raideur de contact, le temps, et l'amortissement.

B. I. 2. c) Déformation

La déformation moyenne ε est une grandeur sans dimension qui mesure le rapport de l'extension ou bien de la compression du matériau en fonction de sa dimension. En indentation, elle dépend de la géométrie de la pointe. Elle est sensible à l'étendue de la contraction de l'échantillon autour de l'indenteur en fonction de la pénétration de celui-ci pendant l'expérience d'indentation [22].

Les pointes utilisées pour les essais d'indentation et de rayure sont en diamant, de différents types selon la géométrie de contact que l'on désire réaliser. En indentation, nous utilisons principalement l'indenteur Berkovich. L'indenteur de type Berkovich est un tétraèdre avec un angle entre arêtes de $115,12^\circ$, comme présenté sur la Figure 10, créant ainsi un contact tétraèdre-plan avec la surface de l'échantillon.

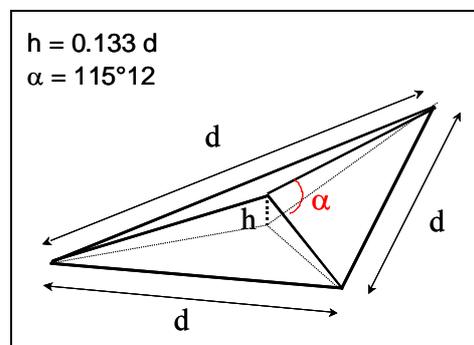


Figure 10 : Schéma de la pointe Berkovich, où α est l'angle entre arêtes, d la longueur des arêtes et h la hauteur

Dans le cas des indentateurs tétraédriques, on définit un indenteur conique équivalent, c'est-à-dire un cône qui a la même surface projetée pour le même enfoncement. On peut alors définir un rayon de contact a (Figure 11), la projection de l'aire normale est alors donné par $A_N = \pi \cdot a^2$. On attribue un angle d'attaque équivalent, qui correspond à l'angle d'attaque d'un indenteur conique qui aurait la même aire de contact [23]. A partir de cette définition, on utilise la même expression de la déformation dans le cas d'un indenteur conique ou d'un indenteur tétraédrique :

$$\varepsilon = k_1 \cdot \cot \theta \tag{équation 11}$$

L'indenteur Berkovich a un angle d'attaque équivalent $\theta = 19,7^\circ$ (demi-angle interne équivalent de $70,3^\circ$) (Figure 11). Il imposera donc une **déformation ε de l'ordre de 7 %** (hypothèse $k_1 = 0,194$ [20]).

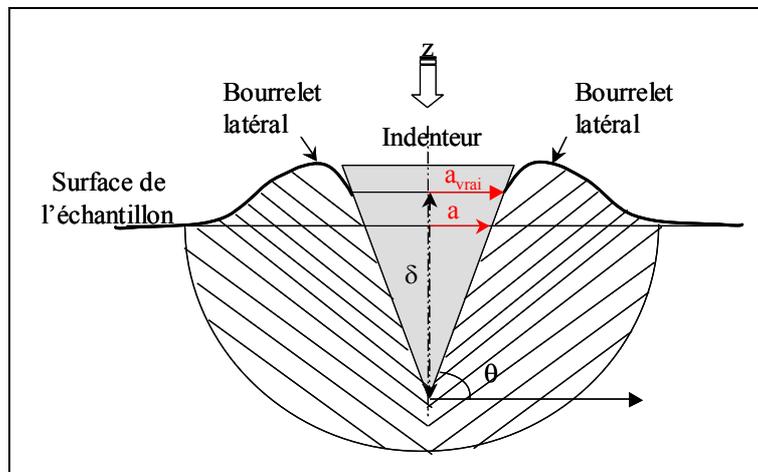


Figure 11 : Schéma de la déformation plastique occasionnée au matériau par un indenteur conique, où δ est la profondeur sous charge, a est le rayon de contact, a_{vrai} est le rayon de contact en présence de bourrelets latéraux, θ est l'angle d'attaque de l'indenteur, d'après [21]

Sur la Figure 11, la zone hachurée représente la zone déformée plastiquement. Il faut préciser que, lorsqu'il s'agit d'un matériau élastoplastique, la sollicitation du matériau lors d'un essai de nanoindentation ne se limite pas à déformer de manière plastique ce dernier ; une zone de matière est aussi déformée élastiquement. Le rayon de cette zone est 5 fois supérieur à celui de la zone déformée plastiquement ([20, 24, 25]), ce qui correspond à une profondeur déformée élastiquement d'environ 30 fois l'enfoncement.

B. I. 2. d) Vitesse de déformation

La vitesse de déformation peut être définie comme l'inverse du temps nécessaire à l'indenteur pour s'enfoncer d'une unité de longueur dans le matériau [26]. Elle dépend donc de la vitesse d'enfoncement dans le matériau \dot{h} . Certains auteurs [25-27] la définissent par :

$$\dot{\varepsilon} = k_2 \cdot \frac{\dot{h}}{h} \tag{équation 12}$$

où h est le déplacement vertical de l'indenteur dans le matériau et k_2 un paramètre du matériau pris généralement égal à 1.

Lucas *et al.* [28] mettent en évidence que les essais de nanoindentation à vitesse de charge ($\frac{dP}{dt} = \dot{P}$) constante génèrent une vitesse de déformation variable au cours de l'essai et préconisent d'effectuer ces essais en contrôlant la vitesse de charge de telle sorte que $\frac{\dot{P}}{P}$ soit constant. La Figure 12 montre les vitesses de déformation obtenues suivant que la charge est effectuée à vitesse constante ou suivant une loi exponentielle.

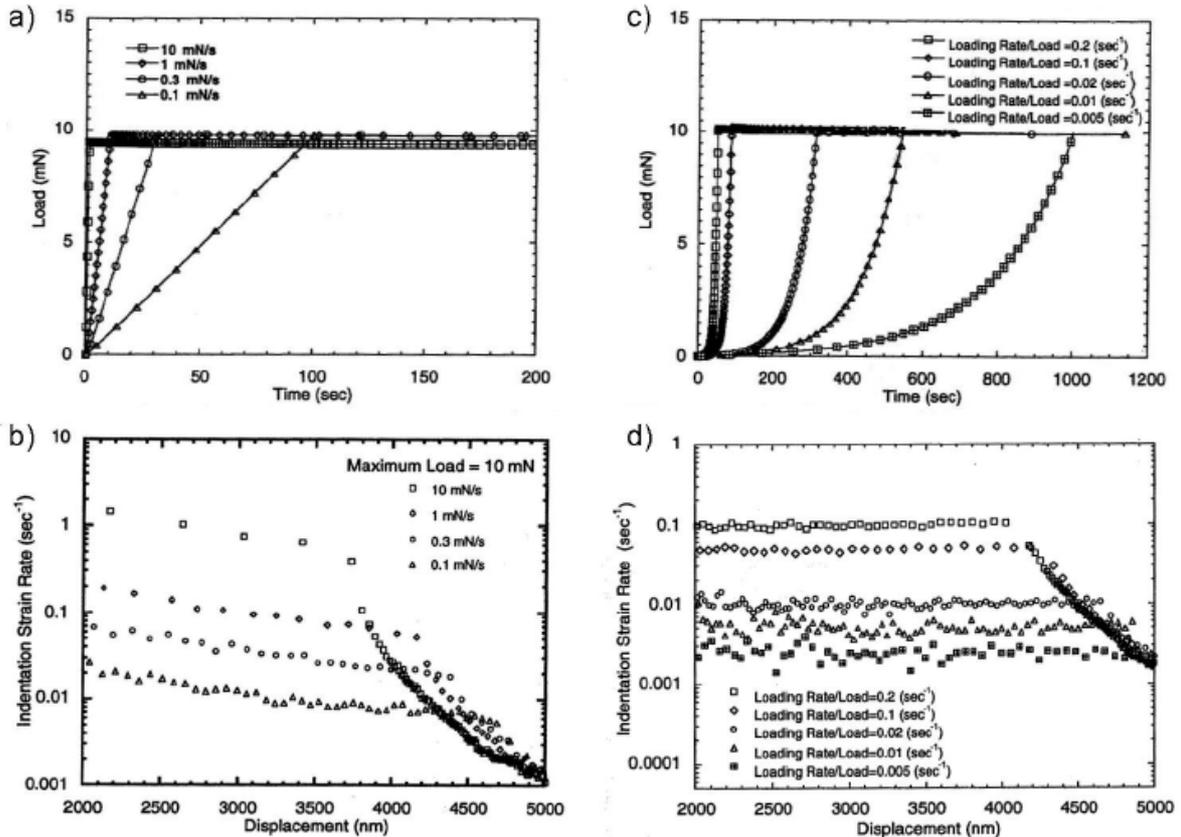


Figure 12 : (a) Une vitesse de charge constante suivie d'un maintien à charge constante génère (b) des vitesses de déformation variables au cours de l'essai. (c) Une charge exponentielle en fonction du temps génère (d) des vitesses de déformation constantes au cours de l'essai. D'après [28]

De plus, Lucas *et al.* [28] ont défini la vitesse de déformation par :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{h}}{h} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\dot{P}}{P} \quad (\text{avec } k_2 = 1) \quad \text{équation 13}$$

Etant donné que les propriétés mécaniques des polymères dépendent de la fréquence à laquelle elles sont mesurées, il est crucial de réaliser les essais à vitesse de déformation constante. Pour un matériau homogène, cela revient à **maintenir $\frac{\dot{P}}{P}$ constant**, c'est-à-dire à charger et décharger de façon exponentielle avec le temps [28]. C'est cette procédure que nous utilisons pour nos essais.

B. I. 3. Artefacts de mesure

Cette section a pour but de présenter les différents paramètres qui peuvent induire des résultats faussés s'ils ne sont pas pris en compte.

B. I. 3. a) Le défaut de pointe

Une pointe même la mieux réalisée n'est jamais parfaite. Il subsiste à son extrémité une zone où l'on ne connaît pas exactement la géométrie de l'indenteur. De plus, le bout de la pointe peut être détérioré au cours du temps et des essais (pointe cassée et/ou souillée par les échantillons). La hauteur équivalente de défaut de pointe h_0 classique pour un indenteur Berkovich est de 3 à 4 nm [24]. Une fois passée la zone d'incertitude ($h > h_j$), on retrouve la géométrie désirée de l'indenteur (Figure 13).

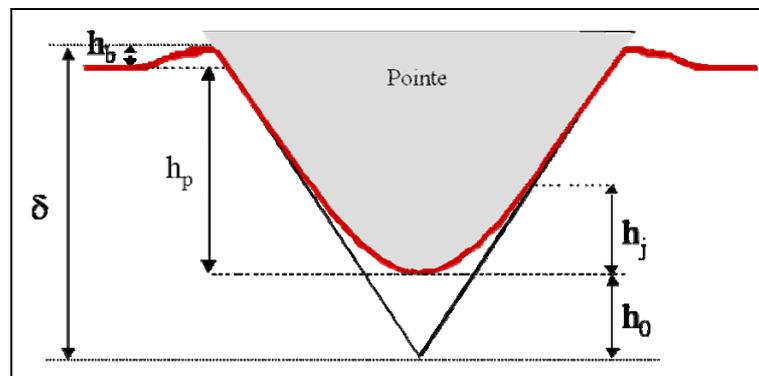


Figure 13 : Défaut de pointe d'un indenteur conique. δ est l'enfoncement total, h_0 le défaut de pointe (assimilé à une sphère de rayon r), h_j est la longueur de coupure correspondant à l'incertitude sur la pointe, h_p est l'enfoncement plastique sous charge et h_b la hauteur du bourrelet, d'après [20]

Au cours des essais, si l'indenteur se détériore, le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe initiale peut augmenter au fur et à mesure des essais. Il est donc important de vérifier régulièrement l'état de la pointe, de mesurer l'augmentation de ce rayon de courbure.

Lors d'un essai d'indentation, la valeur du défaut de pointe de l'indenteur est déterminée sur un matériau de référence, la silice fondue. Pour cela, la raideur de contact est tracée en fonction de la profondeur de pénétration plastique sous charge h_p . Si l'indenteur est parfait, on observe une droite passant par l'origine. En effet, la relation liant S et h_p est de la forme : $S \propto E \cdot h_p$ où E est le module d'Young du matériau. En revanche, si l'indenteur présente un défaut de pointe à son extrémité, on observe un décrochement de la droite pour les faibles enfoncements (Figure 14).

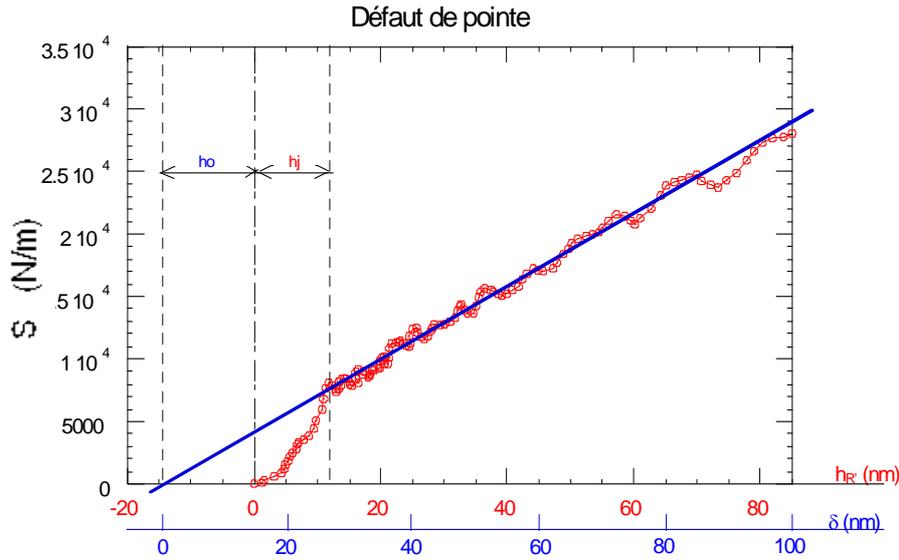


Figure 14 : Mesure du défaut de pointe à partir de la courbe $S = f(h_R)$

Pour mesurer le défaut de pointe, il faut alors prolonger la partie linéaire jusqu'à intersection avec l'axe des abscisses. Ainsi, on crée une nouvelle échelle en pénétration ayant pour origine cette intersection qui correspond à l'enfoncement vrai δ , s'il n'apparaît pas de bourrelet autour de l'indent. La valeur du défaut de pointe h_0 est donnée par la distance entre la nouvelle et l'ancienne origine. La longueur de coupure h_j correspond à la distance séparant l'ancienne origine du début de la partie linéaire de la courbe (Figure 14). Ainsi, l'enfoncement vrai à utiliser dans les différentes relations, pour tenir compte du défaut de pointe, est $\delta = h_0 + h_p$. Rappelons que cette relation n'est valable que s'il n'existe pas de bourrelet autour de l'indent.

Considérons maintenant le cas où des bourrelets sont observés lors d'un essai d'indentation, c'est-à-dire pour des matériaux plastiques non écrouissables. Soit h_b la hauteur des bourrelets (Figure 13). L'enfoncement vrai sera alors donné par la relation : $\delta = h_b + h_0 + h_p$. Il est admis et montré expérimentalement [29] que h_b est proportionnel à h_p : $h_b \propto h_p$. On obtient alors :

$$\delta = \alpha \cdot (h_p + h_0) \quad \text{équation 14}$$

Il est montré expérimentalement que $\alpha = 1,2$ pour un Berkovich [23] et $\alpha = 1,15$ pour un trigonal, sur la plupart des matériaux.

B. I. 3. b) La dérive thermique

La colonne, à l'extrémité de laquelle est fixée l'indenteur, peut subir une dilatation ou une contraction d'origine thermique. Il en est de même pour le bâti. Cette variation de dimension relative vient s'ajouter ou se retrancher aux mesures de déplacement, c'est ce qu'on appelle la dérive thermique. Pour minimiser cette dérive, une optimisation du choix des matériaux de la colonne a été faite. Pour des variations de température enregistrées de l'ordre du degré (valeur typique des variations thermiques entre le jour et la nuit), une variation de longueur de déplacement de quelques dizaines de nanomètres est constatée.

Dans le cas de matériaux viscoélastiques, la méthode de la double décharge permet d'estimer ces dérives et de les corriger. Deux chargements sont effectués jusqu'à une même

valeur ainsi que deux déchargements. La première et la deuxième décharges sont réalisées respectivement à 95 % et 100 % de la charge maximale appliquée (Figure 15). On suppose qu'une fois "l'empreinte plastique" faite dans le matériau, un deuxième cycle charge-décharge à la même charge maximale au même endroit n'induirait pas de déformation irréversible supplémentaire ("plastification"). Ainsi les deux segments de décharge doivent être confondus. La mesure de la différence d'enfoncement entre la première et la seconde décharge permet de déterminer la dérive thermique. Elle est réalisée en considérant un point sur chaque courbe de décharge, pour la même valeur de charge appliquée, choisie à la moitié de la charge maximale. En mesurant le temps entre ces deux points, la vitesse de dérive thermique est estimée.

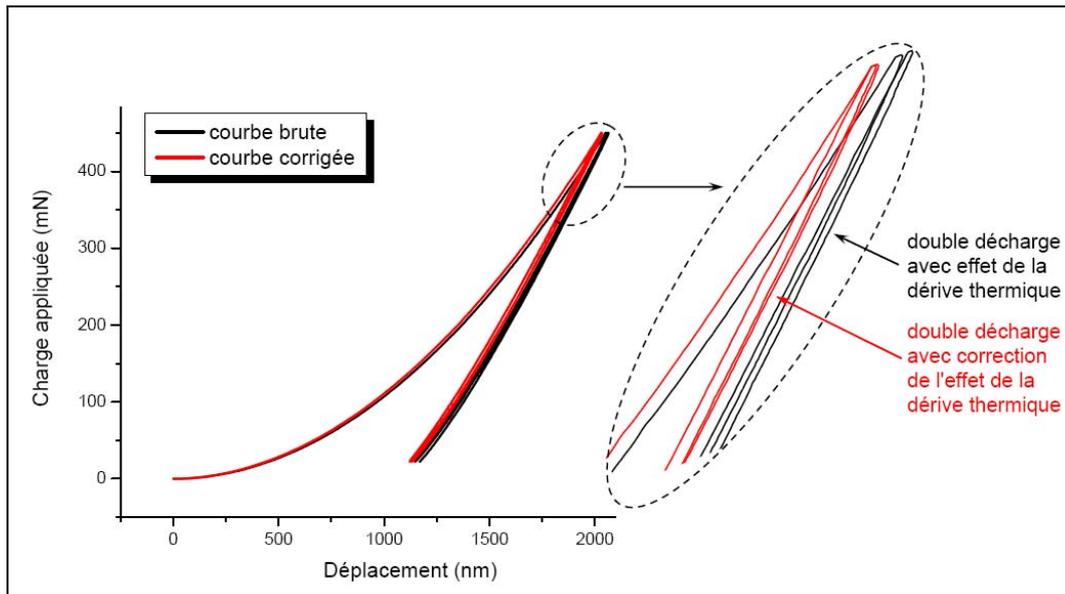


Figure 15 : Courbes type d'indentation brute (en noir) et corrigée (en rouge) pour un matériau viscoélastique

On peut remarquer sur la Figure 15 que la dérive thermique a pour effet de dilater l'échelle de déplacement. Dans certains cas, elle peut mener à une fausse interprétation des propriétés élastiques du matériau étudié. En particulier, dans le cas des matériaux polymères à T_g sous l'ambiante, cette méthode de détermination de la dérive thermique n'est plus valable. En effet, pour des matériaux connus pour être capables de fluer, l'écart entre la droite de première décharge et de deuxième décharge est attribuée en premier lieu au fluage du matériau, la dérive thermique ne représentant qu'une faible partie de cet écart. Ainsi, la dérive thermique est calculée sur l'échantillon de référence en silice fondue, avant et après les essais sur nos matériaux. De plus, il est préférable d'attendre au moins deux heures entre l'introduction des échantillons dans le dispositif expérimental et le début des expériences, temps minimal nécessaire pour stabiliser thermiquement le dispositif, afin de minimiser le phénomène de dérive thermique.

B. I. 3. c) Vitesse de déformation

La vitesse de déformation est imposée constante au cours de l'essai. Il subsiste toutefois en début d'essai une zone transitoire au cours de laquelle la vitesse de déformation n'a pas encore atteint la vitesse de consigne. Dans le cas du PPI que nous étudions, cette zone transitoire représente un enfoncement de 5 μm (Figure 16). Toutefois, nous avons observé que les valeurs de propriétés mécaniques mesurées jusqu'à un enfoncement de l'ordre de 15 μm

étaient similaires entre les essais réalisés à $\frac{\dot{P}}{P} = 0,03 \text{ s}^{-1}$ et $\frac{\dot{P}}{P} = 0,01 \text{ s}^{-1}$. Nous avons alors considéré que les mesures pouvaient être prises en compte à partir d'un enfoncement de 500 nm, pour lequel $\frac{\dot{P}}{P}$ atteint $0,02 \text{ s}^{-1}$.

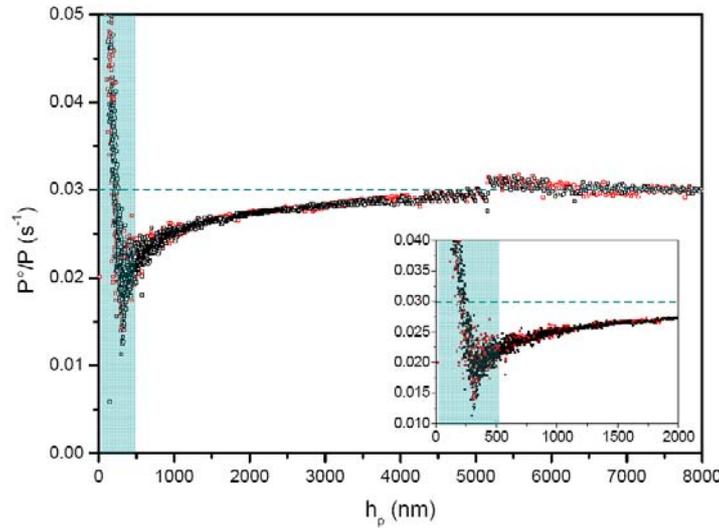


Figure 16 : Evolution de $\frac{\dot{P}}{P}$ en fonction de l'enfoncement. Valeur de consigne $0,03 \text{ s}^{-1}$

B. I. 4. Grandeurs accessibles issues des essais de nanoindentation

Lors des essais de nanoindentation, on mesure la raideur de contact S , la force normale et l'enfoncement total h en tout point. A partir de ces grandeurs, la dureté H et le module d'Young réduit E^* sont calculés.

✓ La dureté

La dureté H d'un matériau est, en nanoindentation, définie comme la pression moyenne de contact : $H = \frac{P}{A_N}$. En indentation, Lucas *et al.* [28] calculent la dureté selon

l'expressions suivante : $H(h_p) = \frac{P}{A_N} = \frac{P}{\psi \cdot h_p^2}$ où ψ est un paramètre dépendant de la

géométrie de l'indenteur. Pour un indenteur Berkovich, on a géométriquement $A_N = 24,5 \cdot \delta^2$. Ainsi, d'après l'expression de l'enfoncement vrai δ défini dans l'équation 14 :

$$A_N = 24,5 \cdot 1,2^2 \cdot (h_p + h_0)^2 \quad \text{équation 15}$$

avec h_0 le défaut de pointe.

L'enfoncement plastique h_p est déterminé à partir de la mesure de la raideur de contact S . Pour un enfoncement donné, la raideur de contact est définie comme étant la pente à la courbe de décharge en ce point. Or, lors d'un essai d'indentation en mode dynamique, la

courbe de chargement est constituée d'une succession de charges et décharges de très faible amplitude. Ainsi, l'équation 10 est généralisable en tout point de la courbe d'indentation et permet de calculer h_p à partir de cette expression :

$$S = \frac{P}{h - h_p} \quad \text{équation 16}$$

✓ **Le module d'Young réduit**

L'élasticité de l'indenteur diamant intervient dans la mesure. On définit alors un module d'élasticité composé E^* par $\frac{1}{E^*} = \frac{1}{E_m^*} + \frac{1}{E_i^*}$ avec E_m^* et E_i^* les modules d'Young

réduits du matériau et de l'indenteur respectivement, définis par $E_m^* = \frac{E_m}{1 - \nu_m^2}$ et

$E_i^* = \frac{E_i}{1 - \nu_i^2}$, où E_m et E_i sont les modules d'Young respectifs du matériau et de l'indenteur

(en diamant), et ν_m et ν_i les coefficients de Poisson du matériau et de l'indenteur.

Loubet *et al.* [30] utilisent l'équation suivante, démontrée par Sneddon [31] pour tout contact axysymétrique : $S = 2 \cdot E^* \cdot a$.

Avec $A_N = \pi \cdot a^2$, le module d'Young réduit peut être calculé par la relation :

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_N}} \quad \text{équation 17}$$

avec l'expression de A_N décrite précédemment (équation 15).

B. I. 5. Protocoles expérimentaux

✓ **Tests sur la surface**

Pour déterminer les propriétés mécaniques de la surface des pièces, les tests sont réalisés à l'aide du Nanoindenter XP[®]. Une charge de 450 mN a été employée. Dans le cas du PPI injecté, cela correspond à un enfoncement d'environ 15 μm . L'amplitude d'oscillation est de 3 nm. La vitesse $\frac{\dot{P}}{P}$ est fixée à $0,03 \text{ s}^{-1}$, ce qui correspond à une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ d'environ $0,015 \text{ s}^{-1}$.

✓ **Tests sur la tranche**

Le Nanoindenter SA2[®], de meilleure résolution en force et en déplacement, a été utilisé dans le but de caractériser les propriétés mécaniques sur la tranche des pièces. Une charge de 10 mN a été utilisée, ce qui correspond à une largeur de contact de l'ordre de 15 μm . L'amplitude d'oscillation est de 1 nm. La loi de chargement est la même que dans le cas des essais de surface avec le Nanoindenter XP[®].

Nous avons vérifié que les différences de fréquence (75 Hz pour le Nanoindenter XP[®] et 32 Hz pour le Nanoindenter SA2[®]) et d'amplitude d'oscillation n'avait pas d'influence sur nos résultats.

B. II. Nanorayage

B. II. 1. Description de l'essai de rayage

L'essai de rayage consiste à appliquer une force normale F_N sur une pointe orientée perpendiculairement par rapport à la surface de l'échantillon. La pointe vient ensuite rayer l'échantillon en se déplaçant à une vitesse contrôlée v selon un mouvement rectiligne. La pointe peut être orientée face en avant ou arête en avant, selon la sévérité de la déformation que l'on souhaite appliquer. La force de résistance à la rayure, ou force tangentielle F_T , est mesurée directement. La machine étant contrôlée en force dans la direction normale à la surface, la force de résistance à la rayure est la conséquence de la force d'appui et du déplacement.

Dans nos expériences, la vitesse de rayure est fixée, on effectue alors des essais soit à charge croissante, soit à charge constante. Le principe de ces deux types d'expérience de rayure est décrit ci-dessous. La Figure 17 présente le cas d'une rayure à charge constante, réalisée sur du PPI à l'aide d'un indenteur Berkovich orienté face en avant, à une charge de 100 mN. L'essai se déroule en 3 étapes :

- ✓ On procède tout d'abord à un palpement de la surface à très faible charge (typiquement 20 μN) sur une longueur de 700 μm . On connaît alors le profil topographique initial de la surface ;
- ✓ On palpe à nouveau la surface sur 100 μm , le rayage de la surface s'étend ensuite sur 500 μm , soit en maintenant la charge constante à la charge désirée pour une rayure à charge constante, soit en augmentant la charge de façon linéaire avec le temps jusqu'à la charge désirée sur une longueur de 500 μm . Enfin, on palpe à nouveau sur 100 μm ;
- ✓ Un dernier palpement sur 700 μm permet de définir le profil topographique après rayure.

Ce dernier palpement permet d'estimer la profondeur résiduelle de l'empreinte et son bourrelet frontal. On pourra alors déterminer le retour élastique de la matière.

Dans le cas des rayures à charge constante, un palpement réalisé dans le sens transverse à la rayure permet de déterminer la largeur de rayure et la hauteur des bourrelets latéraux.

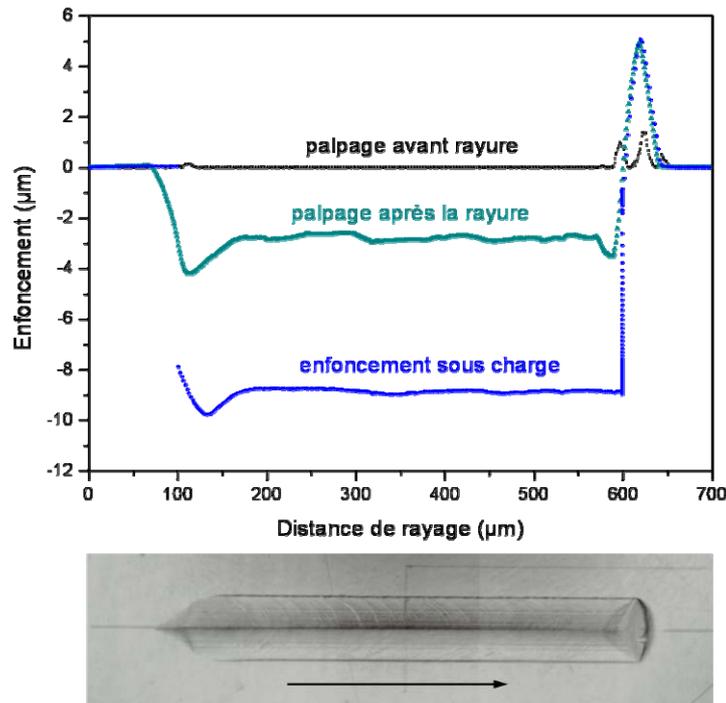


Figure 17 : Profils longitudinaux réalisés pendant un essai de rayage à charge constante (100 mN) sur du PPi avec une pointe Berkovich face en avant, en fonction de la position dans la rayure. Le cliché optique (sous la courbe) représente une observation par microscopie optique de la rayure ainsi obtenue. La flèche indique le sens de rayage

B. II. 2. Déformation et vitesse de déformation

Comme en indentation, la déformation dépend de la géométrie de l'indenteur. En rayure, des essais sur un indenteur "cube corner" (90° entre arêtes) et un indenteur sphérique ont aussi été utilisés en complément de l'indenteur Berkovich.

Nous avons vu que l'indenteur Berkovich impose une déformation de l'ordre de 7 %. L'indenteur "cube corner" est plus sévère : il impose une déformation d'environ 14 %. Il faut également préciser que l'orientation de l'indenteur va conditionner le champ de déformation appliqué au matériau. L'angle d'attaque étant plus grand lorsque l'arête est en avant, la déformation moyenne sera plus sévère que lorsque la face de l'indenteur est en avant. La sphère impose quant à elle une déformation fonction du rayon de contact a et du rayon de la sphère R : $\varepsilon = 0,2 \cdot \frac{a}{R}$ [20, 23, 25]. La particularité de la sphère est donc qu'elle applique une déformation qui varie au cours de l'essai, puisque le rayon de contact ne sera pas constant pendant l'essai si la charge varie.

En rayure, la vitesse de déformation est proportionnelle à la vitesse de rayage et inversement proportionnelle à une largeur caractéristique. Pour simplifier, le coefficient de proportionnalité sera pris égal à 1, et nous utiliserons pour la vitesse de déformation

l'expression $\dot{\varepsilon} = \frac{v}{L}$, avec L la largeur de la rayure. Il faut noter que la largeur de rayure dépend de la charge appliquée. Ainsi, la vitesse de déformation tient compte à la fois de deux paramètres d'essai : la vitesse de rayage et la charge appliquée.

B. II. 3. Calcul de la dureté à la rayure

Comme décrit dans le chapitre I, dans une expérience de rayage, on peut définir la dureté comme la résistance à l'effort de rayure. Par analogie à la dureté en indentation, on peut écrire la dureté à la rayure H_r comme : $H_r = \frac{F_T}{A_{RT}}$ avec F_T la force tangentielle, mesurée pendant l'essai à partir de l'élasticité de la colonne et via des capteurs de déplacement en x et en y.

Définissons maintenant A_{RT} . L'aire de contact entre l'indenteur et la matière peut se projeter perpendiculairement et parallèlement à la surface initiale de l'échantillon. Soient A_{RN} et A_{RT} les projections des aires de contact respectivement normale et tangentielle, avec l'indenteur Berkovich orienté face en avant (Figure 18).

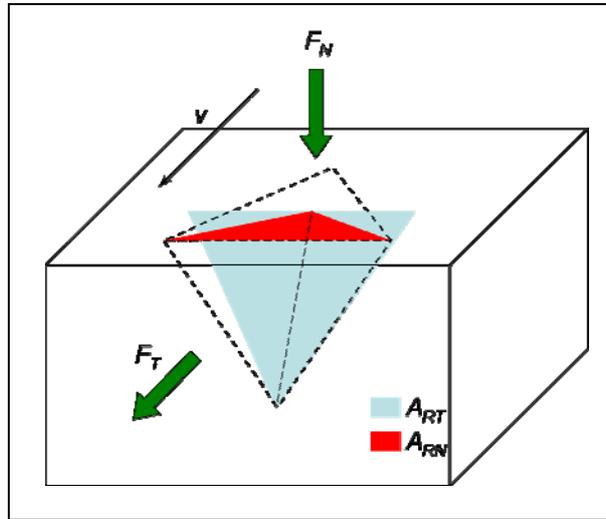


Figure 18 : Projection de l'aire de contact lors d'un essai de rayage avec un indenteur Berkovich orienté face en avant, d'après [21]

A_{RN} et A_{RT} sont reliées de la façon suivante : $\frac{A_{RN}}{A_{RT}} = \tan \psi$ où ψ est l'angle entre la

face avant de l'indenteur et la verticale. Nous utilisons l'aire projetée tangentielle A_{RT} , pour le calcul de la dureté de rayage. Pour déterminer A_{RT} , nous choisissons de l'exprimer en fonction de la largeur de rayure. Elle est mesurée sur le profil transverse tracé par la pointe, après le rayage. Elle est mesurée à hauteur des bourrelets. Elle présente l'intérêt d'être peu influencée par le retour élastique, contrairement à la profondeur. Ainsi nous obtenons l'expression de A_{RT} suivante :

$$A_{RT} = \frac{L^2}{4\sqrt{3} \cdot \tan \Psi} \quad \text{équation 18}$$

Ainsi, l'expression de H_r devient :

$$H_r = \frac{F_T}{L^2} \cdot 4\sqrt{3} \cdot \tan \Psi \quad \text{équation 19}$$

avec $\psi = 65,3^\circ$.

B. II. 4. Protocoles expérimentaux

✓ **Essais à charge croissante**

Des tests de rayure sont réalisés à charge croissante de 100 μN à 100 mN, à l'aide de trois types d'indenteurs, sur la surface des échantillons. Un indenteur Berkovich, un indenteur "cube corner" et un indenteur sphérique de rayon 8 μm permettent d'appliquer à la matière des taux de déformation différents. La vitesse de rayage est de 10 $\mu\text{m/s}$.

✓ **Essais à charge constante**

Des essais sont réalisés sur la surface et sur la tranche des pièces, à l'aide d'un indenteur Berkovich. Les mêmes échantillons que ceux employés pour les tests d'indentation ont été utilisés. Les rayures sont effectuées à charge constante, à des valeurs de 5 à 100 mN. La vitesse v varie de 1 à 50 $\mu\text{m/s}$. Les profils transverses des rayures sont obtenus à mi-longueur de la rayure.

La charge de 100 mN permet d'observer des profondeurs de rayure de quelques microns, pour se situer dans le même ordre de grandeur que les défauts observés sur les pièces industrielles. Des charges de 5 et 10 mN sont employées en particulier pour étudier les couches les plus fines des pièces injectées.

C. Préparation d'échantillons

Des modes opératoires spécifiques ont été mis au point à partir des pièces macroscopiques fournies par notre partenaire industriel. La caractérisation des pièces industrielles, de dimensions et surtout de formes singulières (les pièces étudiées présentent notamment un certain galbe), nécessitent le développement de protocoles de préparation des échantillons avant mesure. Ces méthodes sont notamment indispensables pour établir des relations entre structure et propriétés, compte tenu de l'hétérogénéité de structure observée dans le PPI injecté.

C. I. Etude microstructurale

C. I. 1. Préparation des échantillons pour les observations sur la tranche

Les coupes sont réalisées à l'aide d'un ultramicrotome Ultratom LKB, monté avec un couteau de verre. Des échantillons de longueur 5 mm environ et de surface de coupe de 2x1 mm² sont d'abord prélevés sur nos pièces. L'épaisseur des coupes est ensuite optimisée. Des coupes trop fines ne contiennent pas assez d'éléments biréfringents pour les observer par microscopie optique en lumière polarisée, alors que des coupes trop épaisses ne permettent pas d'identifier les différentes entités cristallines. Des coupes d'environ 5 µm semblent être le meilleur compromis. Elles ont été réalisées dans le sens de l'injection (FD : flow direction) et dans le sens perpendiculaire à l'injection (TD : transverse direction).

Dans le cas spécifique des essais de DRX-2D sur le synchrotron de l'ESRF, un échantillon, d'épaisseur environ égal à 500 µm, a été prélevé sur une pièce, dans la direction transverse.

C. I. 2. Préparation spécifique pour l'analyse des différentes couches dans le PPI

Une méthodologie spécifique a été développée, à l'aide d'un ultra-microtome Leica EM UC6, pour l'obtention de coupes parallèles à la surface. L'équipement utilisé est localisé au CERMAV à Grenoble. Plusieurs points critiques ont dû être élucidés.

- ✓ Tout d'abord, travailler sur des pièces industrielles galbées, a nécessité une préparation d'échantillons spécifique. Des échantillons de faible dimension surfacique (2x1 mm² environ) sont prélevés sur les pièces injectées. Ils sont collés au fond d'un moule à l'aide d'un scotch double face. Le moule est ensuite rempli d'une résine à froid (polyépoxyde) sur une profondeur d'environ 10 mm (Figure 19). Cet enrobage de résine permettra alors de manipuler l'échantillon après durcissement de la résine, notamment dans le porte échantillon du microtome.

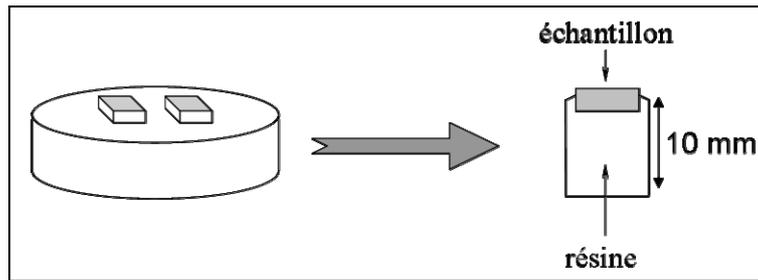


Figure 19 : Schéma de préparation des échantillons pour coupes parallèles à la surface

- ✓ L'alignement entre la surface de l'échantillon et le couteau est optimisé grâce à un faisceau lumineux qui passe sous l'échantillon (Figure 20). L'alignement est vérifié latéralement et verticalement par l'apparition d'un faisceau lumineux parallèle, sur toute la hauteur de l'échantillon.
- ✓ La qualité de la coupe est fortement dépendante du matériau. Sachant que la T_g du PPI étudié est inférieure à la température ambiante, les découpes ont été réalisées sous un flux de gaz réfrigérant ($T \sim -60^\circ\text{C}$), afin de limiter la déformation de ce matériau lors du cisaillement.

Les coupes microtomées de $15\ \mu\text{m}$ d'épaisseur environ sont prélevées sur chaque couche identifiée au préalable par microscopie optique en lumière polarisée. Après vérification de la qualité de ces coupes par microscopie optique, elles ont ensuite été utilisées pour des essais de DSC, de densimétrie, ainsi que pour les essais de DRX-2D.

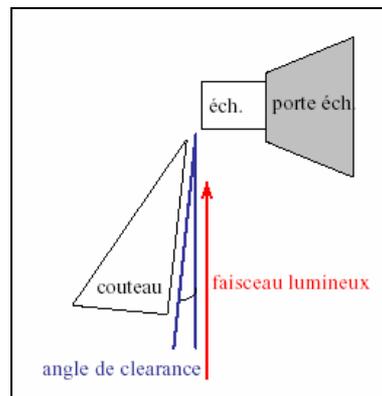


Figure 20 : Schéma du dispositif de coupe du microtome Leica EM UC6. Un faisceau lumineux éclaire parallèlement à la surface de l'échantillon afin de vérifier l'alignement entre le couteau et l'échantillon

C. I. 3. Schéma récapitulatif

La Figure 21 présente un schéma récapitulatif des différentes coupes réalisées sur les échantillons industriels, nécessaires aux différentes études microstructurales du PPI.

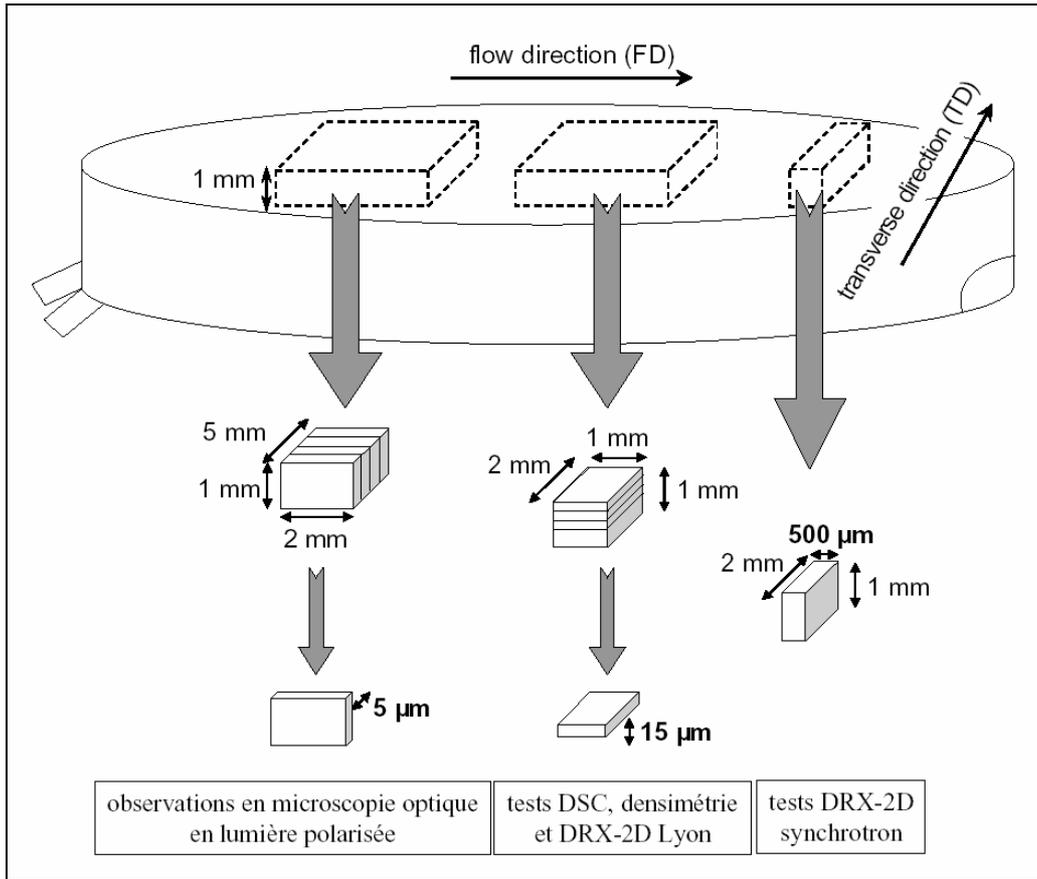


Figure 21 : Schéma récapitulatif des différentes coupes des pièces injectées nécessaires pour les analyses microstructurales

C. II. Etude des propriétés mécaniques

C. II. 1. Essais sur pièces injectées

Des essais de traction ont été réalisés sur les pièces injectées. Pour cela, des éprouvettes non standardisées ont été prélevées sur les pièces, dans la direction de l'écoulement (FD).

C. II. 2. Essais sur la tranche de l'échantillon

Pour réaliser des mesures mécaniques en nanoindentation et des essais de rayures sur les différentes couches des pièces injectées, des échantillons ont été prélevés et enrobés sur la tranche dans une résine à froid. Après durcissement de la résine, la surface d'analyse est polie finement. On suppose que l'influence du polissage est négligeable sur la mesure des propriétés mécaniques. En effet, aux enfoncements considérés (plusieurs microns), les propriétés mécaniques sont constantes, et elles sont différentes selon les différents échantillons analysés. De plus, des essais sur des blocs de coupe présentent les mêmes résultats.

Deux types d'échantillon ont été préparés sur la tranche. Les échantillons "FD", pour "flow direction", sont prélevés dans la direction de l'écoulement. La pénétration de l'indenteur

est perpendiculaire à l'échantillon, ainsi la sollicitation de l'indenteur est perpendiculaire à la direction de l'écoulement. De la même manière, les échantillons TD, pour "transverse direction", sont prélevés dans la direction perpendiculaire à l'écoulement. La sollicitation du matériau lors de l'essai d'indentation est dans la direction de l'écoulement (Figure 22).

C. II. 3. Essais sur la surface

Dans le but de s'affranchir du galbe des pièces, des échantillons de petite dimension sont prélevés sur les pièces, d'une surface de 10x10 mm² environ. Le collage sur le porte échantillon est obtenu à l'aide d'une colle cyanoacrylate.

C. II. 4. Schéma récapitulatif

La Figure 22 présente un schéma récapitulatif des différents échantillons préparés pour l'étude du comportement mécanique du PPI. Les flèches dirigées vers les échantillons indiquent les directions d'indentation. Ces échantillons sont employés pour les essais de nanoindentation et de rayure.

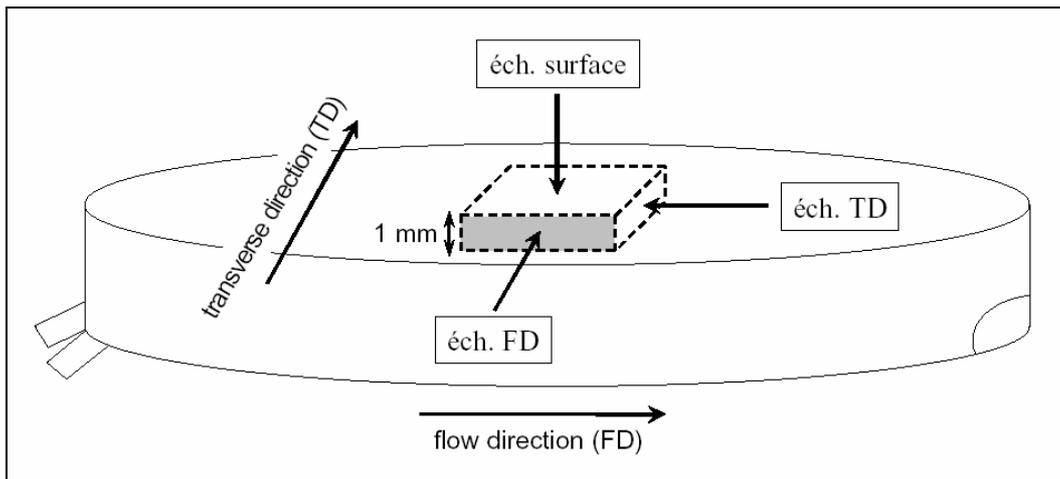


Figure 22 : Schéma des différents échantillons préparés pour les essais

Références bibliographiques du chapitre II

1. J.L. Mc Naughton and C.T. Mortimer, "Differential Scanning Calorimetry" in Thermochemistry and Thermodynamics, Physical Chemistry, Butterworths, Editor. 1975, Skinner, H.A.: London. p. 1-44.
2. B. Wunderlich, Crystal structure, Morphology, Defects. éditions A. Press. Vol. 1. 1973, New York and London. 549.
3. J.G. Fatou, "Melting temperature and entropy of isotactic polypropylene", European Polymer Journal vol. 7, p. 1057-1064 (1971)
4. B. Wunderlich, Macromolecular Physics. éditions A. Press. Vol. 3. 1980, New York.
5. B. Fillon, Germination provoquée des polymères : cas du polypropylène isotactique, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur (1989)
6. A. Wlochowicz and M. Eder, "Distribution of lamella thicknesses in isothermally crystallized polypropylene and polyethylene by differential scanning calorimetry", Polymer vol. 25, p. 1268-1270 (1984)
7. V. Vittoria, "Crystallinity of isotactic polypropylene films annealed from the quenched state", Journal of Materials Science vol. 27, p. 4350-4354 (1992)
8. J. Brandrup, E.H. Immergut, and E.A. Grulke, Polymer Handbook. 1999, New York: John Wiley and sons, Inc. 27-33.
9. S. Etienne and L. David, Introduction à la physique des polymères. 2002: Dunod. 312.
10. P. Zipper, A. Janosi, W. Geymayer, E. Ingolic, and E. Fleischmann, "Comparative X-Ray Scattering, Microscopical, and Mechanical Studies on Rectangular Plates Injection Molded From Different Types of Isotactic Polypropylene", Polymer Engineering and Science vol. 36, 4 p. 467-482 (1996)
11. G. Liu, P.W. Zhu, and G. Edward, "Morphology distribution and processing history of injection moulded polypropylenes", Macromolecular Symposia vol. 185, p. 327-340 (2002)
12. I. Coccorullo, R. Pantani, and G. Titomanlio, "Crystallization kinetics and solidified structure in iPP under high cooling rates", Polymer vol. 44, p. 307-318 (2003)
13. R. Pantani, I. Coccorullo, V. Speranza, and G. Titomanlio, "Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers", Progress in Polymer Science vol. 30, p. 1185-1222 (2005)
14. A. Weidinger and P.H. Hermans, "On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from X-Ray Diffraction", Die Makromolekulare Chemie vol. 50, p. 98-115 (1961)
15. J.P. Trotignon, J.L. Lebrun, and J. Verdu, "Crystalline polymorphism and orientation in injection-moulded polypropylene", Plastics and Rubber Processing and Applications vol. 2, p. 247-251 (1982)
16. J.-W. Housmans, "Structure-property relations in molded, nucleated isotactic polypropylene", Polymer vol., p. (Accepté)
17. G.A. Andreev and M. Hartmanova, "Flotation method of precise density measurements", Physica Status Solidi. A-Applied Research vol. 116, 2 p. 457-468 (1989)

18. Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaires. éditions GFP.
19. H.D. Keith, F.J. Padden, N.M. Walter, and W. H.W., "Evidence for a second crystal form of polypropylene", *Journal of Applied Physics* vol. 30, p. 1485-1488 (1959)
20. L. Odoni, Propriétés mécaniques et effets d'échelle, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (1999)
21. P. Bertrand-Lambotte, Sur les mécanismes de rayure des vernis de finition automobile, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (2001)
22. B.J. Briscoe, "Isolated contact stress deformations of polymers: the basis for interpreting polymer tribology", *Tribology International* vol. 31, 1-3 p. 121-126 (1998)
23. D. Tabor, *The hardness of metals*. 1951, Oxford: Clarendon Press.
24. J.L. Loubet, Etude des courbes d'indentation - Cas du poinçon conique et de la pyramide Vickers, Thèse de Doctorat, Claude Bernard-Lyon I (1983)
25. K.L. Johnson, *Contact Mechanics*. 1985: Cambridge University Press.
26. B.J. Briscoe, L. Fiori, and E. Pelillo, "Nano-indentation of polymeric surfaces", *Journal of Physics D: Applied physics* vol. 31, p. 2395-2405 (1998)
27. D. Tabor, "The hardness of solids", *Review of Physics in Technology* vol. 1, p. 145-179 (1970)
28. B.N. Lucas, W.C. Oliver, G.M. Pharr, and J.-L. Loubet, "Time dependent deformation during indentation testing", *Materials Research Society Symposium Proceedings* vol. 436, p. 233-238 (1997)
29. S. Bec, A. Tonck, J.M. Georges, E. Georges, and J.-L. Loubet, "Improvements in the indentation method with a surface force apparatus", *Philosophical Magazine A-Physics of condensed matter structure defects and mechanical properties* vol. 74, 5 p. 1061-1072 (1996)
30. J.-L. Loubet, J.M. Georges, O. Marchesini, and G. Meille, "Vickers indentation curves of Magnesium Oxide (MgO)", *Journal of Tribology* vol. 106, p. 43-48 (1984)
31. I.N. Sneddon, "The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile", *International Journal of Engineering Science* vol. 3, p. 47-57 (1965)

Chapitre III

Relations entre microstructure et comportement mécanique du PPI injecté

Ce chapitre, divisé en trois parties, a pour objectif d'établir des relations entre microstructure et propriétés mécaniques et en particulier une propriété d'usage, la résistance à la rayure, du polypropylène. Les questions suivantes guideront notre étude :

- ⇒ Quels sont les facteurs pertinents pour évaluer la résistance à la rayure d'un polymère ?*
- ⇒ Quels sont les rôles joués par des paramètres microstructuraux tels que le taux de cristallinité, les dimensions des entités cristallines, les différentes formes cristallines du PPI (α , β , γ , ...), sur cette propriété d'usage ?*

Afin de tenter de répondre à ces questions, une analyse fine de la structure des pièces fournies par notre partenaire industriel a été réalisée. Des tests de nanoindentation ont été entrepris, dans un second temps, afin de déterminer localement les propriétés mécaniques (module d'Young et dureté).

Des essais de rayure ont été effectués dans un troisième temps, sur les pièces injectées en PPI. Une attention particulière a été portée sur les mesures en surface de l'échantillon, afin de tenter de déterminer les paramètres à considérer pour caractériser leur résistance superficielle à la rayure. D'autre part, une étude sur différentes zones des pièces devrait nous aider à dégager les influences respectives de paramètres comme le taux de cristallinité, la forme cristalline, la taille et l'orientation des lamelles cristallines sur la résistance à la rayure. Une telle analyse nous a permis de définir des voies exploratoires pour améliorer cette propriété d'usage.

I. Microstructure induite par la mise en œuvre par injection	130
I. 1. <i>A l'échelle de la dizaine de microns</i>	<i>130</i>
I. 1. a) Observations de la microstructure du PPi	130
I. 1. b) Taux de cristallinité	132
I. 2. <i>A l'échelle de la dizaine de nanomètres</i>	<i>135</i>
I. 2. a) Phases cristallines en présence	135
I. 2. b) Orientation cristalline	139
I. 2. c) Discussion sur les résultats de DRX	140
I. 3. <i>Conclusions sur la microstructure du PPi injecté</i>	<i>141</i>
II. Propriétés mécaniques locales	142
II. 1. <i>Propriétés mécaniques macroscopiques</i>	<i>142</i>
II. 2. <i>Propriétés mécaniques des différentes couches</i>	<i>143</i>
II. 3. <i>Analyse spécifique de la peau</i>	<i>147</i>
II. 4. <i>Conclusions sur les propriétés mécaniques du PPi injecté</i>	<i>148</i>
III. Vieillessement des échantillons	149
IV. Comportement à la rayure	150
IV. 1. <i>Mécanismes de déformation</i>	<i>151</i>
IV. 2. <i>Les différentes couches</i>	<i>155</i>
IV. 3. <i>Rayage de la surface</i>	<i>159</i>
IV. 4. <i>Conclusions sur le comportement en rayure du PPi injecté</i>	<i>160</i>
V. Synthèse et discussions	161

I. Microstructure induite par la mise en œuvre par injection

L'état de l'art a montré que le procédé d'injection entraînait la formation de couches de structure variable au sein de l'échantillon [1-12]. Afin d'infirmer ou de confirmer de tels résultats, nous allons nous attacher dans cette partie à décrire la microstructure du PPI, depuis l'échelle de la dizaine de microns jusqu'à la dizaine de nanomètres.

I. 1. A l'échelle de la dizaine de microns

I. 1. a) Observations de la microstructure du PPI

A partir d'observations par microscopie optique en lumière polarisée, la Figure 1 présente une cartographie de la microstructure du PPI injecté dans son épaisseur. Nous pouvons distinguer 4 couches présentant des morphologies cristallines et des épaisseurs distinctes ; les valeurs de leurs épaisseurs respectives étant mentionnées sous cette figure.

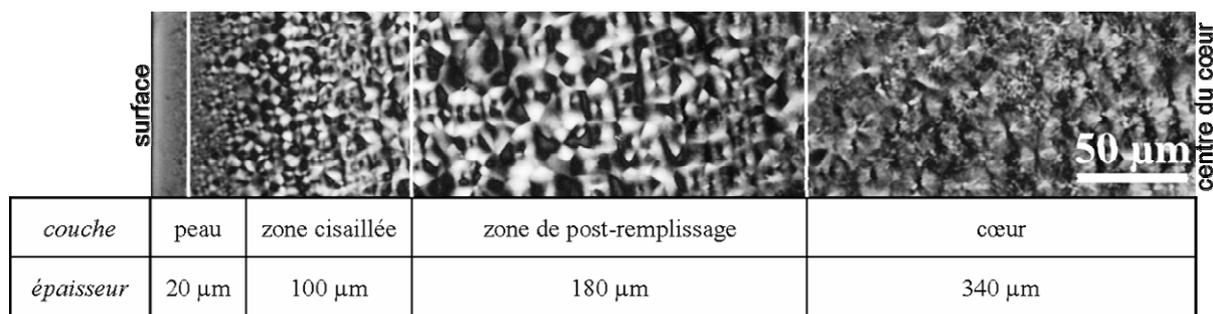


Figure 1 : Micrographie du PPI injecté. Identification de 4 couches de morphologies distinctes

✓ La peau

Une zone d'environ 20 µm est présente à la surface des échantillons, ce qui correspond à une épaisseur relative de 3 % des 4 couches. Cette peau se forme lorsque le polymère entre en contact avec la surface du moule, réglé à 20°C au niveau de la face concernée par notre étude. Nous pouvons remarquer qu'aucune entité cristalline n'a pu être mise en évidence à cette échelle d'analyse (Figure 2). Ce résultat pourrait provenir soit de l'absence d'entités cristallines, soit de tailles de lamelles cristallines inférieures aux longueurs d'onde du visible ; la surface du moule favoriserait la germination hétérogène de ces entités. Ces deux origines pourront être séparées notamment à l'aide de mesures de diffraction des rayons X aux grands angles (1D et 2D).

✓ La couche cisailée

La deuxième région observée correspond à la zone définie comme "couche cisailée" dans la littérature [1-5, 12]. Elle présente une épaisseur de l'ordre de 100 µm, représentant 16 % des 4 couches. Des entités cristallines de faible dimension, de l'ordre de 10 µm, ont pu être observées dans cette zone, avec des variations importantes en taille en fonction de la profondeur d'analyse (de l'ordre de ± 5 µm).

D'après la Figure 2, on voit un gradient continu de tailles des entités cristallines en fonction de la profondeur d'analyse, excepté dans une zone proche de la couche de post-remplissage, où la taille de ces entités semble réduite. La morphologie cristalline présente dans cette zone est souvent décrite dans la littérature en termes de cristallisation sous cisaillement [4]. Des mesures complémentaires d'orientation des plans cristallins des différentes phases du PPI apparaissent indispensables afin de confirmer ce point.

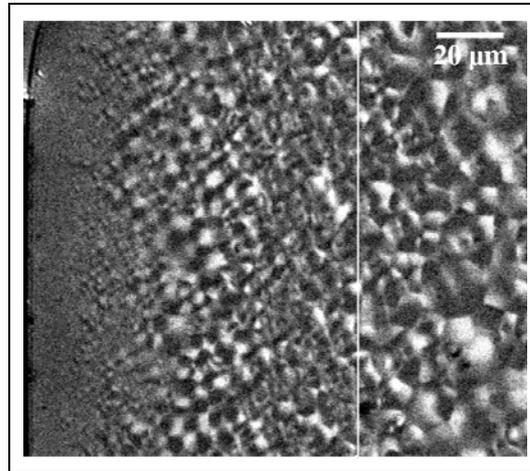


Figure 2 : Micrographie de la peau et de la couche cisailée. La couche de post-remplissage est délimitée par le trait blanc.

✓ **La couche de post-remplissage**

On a pu observer dans cette troisième région de 180 µm environ, correspondant à 28 % des 4 couches, des sphérolites de taille plus importante et dont la distribution en tailles est plus étroite. Les diamètres équivalents de ces objets seraient de l'ordre de $20\ \mu\text{m} \pm 2\ \mu\text{m}$. Cette zone est définie comme une couche de post-remplissage et correspondrait à la cristallisation du polymère en phase de maintien, c'est-à-dire sous forte pression. Les sphérolites se présentent sous la forme de croix de Malte, avec toutefois un motif incomplet (Figure 3).

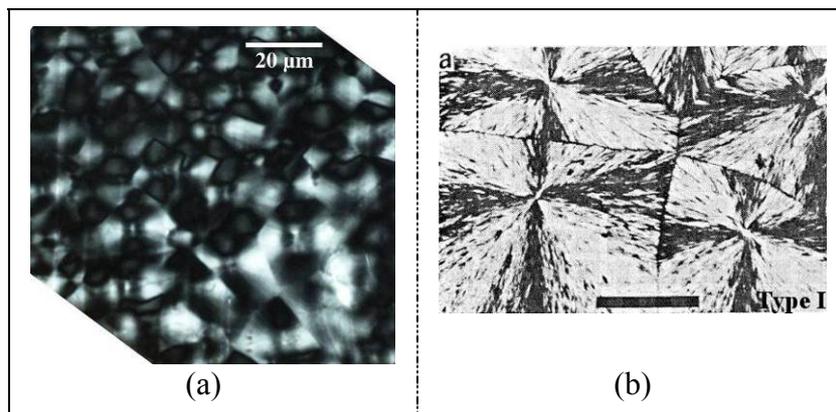


Figure 3 : (a) Micrographie de la couche de post-remplissage, (b) observations des sphérolites sous forme de croix de Malte d'après [13] (le trait noir correspond à une longueur de 200 µm)

✓ **Le cœur**

Cette région, d'épaisseur importante, 340 μm soit 54 % des 4 couches, contient des sphérolites de dimensions similaires à la couche précédente (Figure 4a). La biréfringence semble moins marquée que dans les 2 couches précédentes. Il pourrait alors s'agir de sphérolites de forme mixte, d'après les observations extraites de la littérature [13, 14] et rappelées sur la Figure 4b.

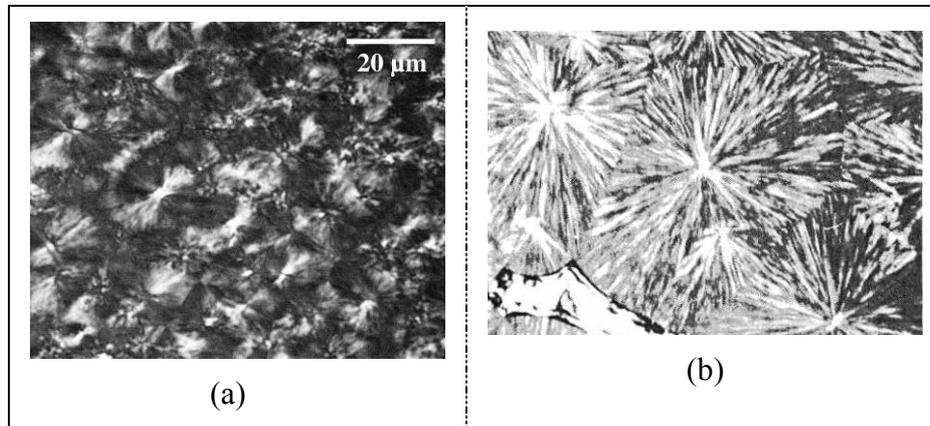


Figure 4 : (a) Micrographie du cœur, (b) observations de sphérolites de type mixte d'après [14] (l'échelle n'est pas mentionnée)

I. 1. b) Taux de cristallinité

Après avoir mis en évidence puis quantifié les épaisseurs relatives de ces quatre couches, il apparaît intéressant à ce stade de l'étude d'analyser plus finement leur structure cristalline.

Le premier paramètre extrait de cette analyse est le taux de cristallinité des couches. Ce paramètre peut être estimé à l'aide de différentes techniques expérimentales telles que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la densimétrie ou la diffraction des rayons X (DRX) aux grands angles.

Les mesures effectuées par DSC sur la peau et le cœur sont présentées sur la Figure 5. On observe que les thermogrammes de ces deux couches sont similaires, aux incertitudes de mesure près. Le maximum du pic de fusion est observé à 158°C environ. Il est impossible d'extraire de ces essais des informations comparatives entre les structures de la peau et du cœur.

Ce résultat est surprenant, de prime abord, puisque d'après les observations microscopiques présentées précédemment, les structures cristallines dans ces deux couches sont très différentes à l'échelle mésoscopique. Il pourrait provenir de la méthodologie spécifique développée pour réaliser ces essais. De fines coupes microtomées de 15 μm ont en effet été prélevées dans chacune des 4 couches puis disposées au fond de la capsule de DSC. Il a été montré dans la littérature que des effets de transcristallinité entre le polymère et la capsule en aluminium pouvaient s'initier, phénomènes amplifiés lors de couches minces [15]. Pour appuyer cette hypothèse, il faut signaler que les thermogrammes obtenus sur des échantillons massifs présentent une température de fusion de $163 \pm 1^\circ\text{C}$, soit 5°C supérieure aux températures de fusion notées dans le cœur.

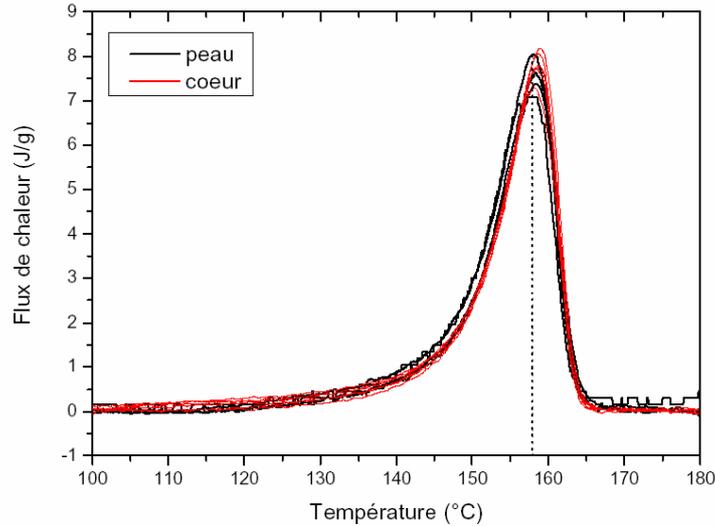


Figure 5 : Thermogrammes de la peau (courbes en noir) et du cœur (courbes en rouge)

Nous avons eu alors recours à une autre technique expérimentale pour estimer le taux de cristallinité des différentes couches : la densimétrie par flottation. Cette technique a été retenue car, en plus de sa sensibilité, elle est adaptée à la faible masse de nos échantillons [16]. La Figure 6 montre l'évolution de la masse volumique ρ des différentes couches du PPI en fonction de la profondeur analysée, h .

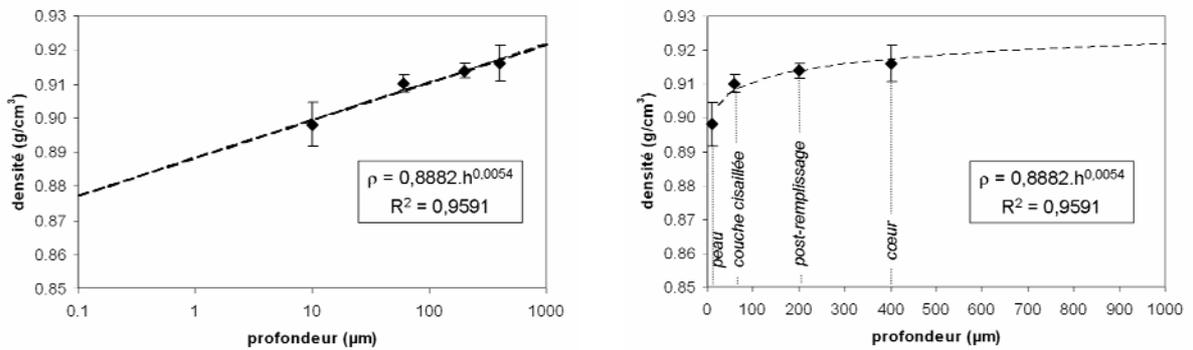


Figure 6 : Variation de la masse volumique en fonction de la position sondée

Si l'on trace cette propriété en fonction de la profondeur, nous pouvons voir que ρ évoluait selon une loi puissance du type :

$$\rho = \rho_0 \cdot h^\alpha \quad \text{équation 1}$$

Un tel résultat nous permet de déterminer la masse volumique de l'extrême surface de la peau, proche de 0,88 pour une épaisseur de 100 nm.

A partir de ces données, nous avons également évalué le taux de cristallinité des différentes couches du PPI, en ne supposant que le développement de la phase α (Figure 7). On observe que ce paramètre, estimé à partir de 4 mesures sur chaque type d'échantillon, croît avec la profondeur analysée jusqu'à atteindre une valeur limite proche de 75 % environ. Ces valeurs sont cependant supérieures à celles trouvées lors de mesures par DSC pour du PPI

injecté, valeurs voisines de 65 %. Cette différence peut être associée en première approximation à la faible épaisseur des coupes utilisées dans cette analyse, de l'ordre de 15 μm . Il a été montré par Lundberg *et al.* [17] sur du PPI orienté que la diminution de l'épaisseur des coupes de 60 à 20 μm conduisait à une augmentation du taux de cristallinité de 35 à 55 %. Dans la suite de notre étude, ces valeurs seront considérées comme relatives et non absolues.

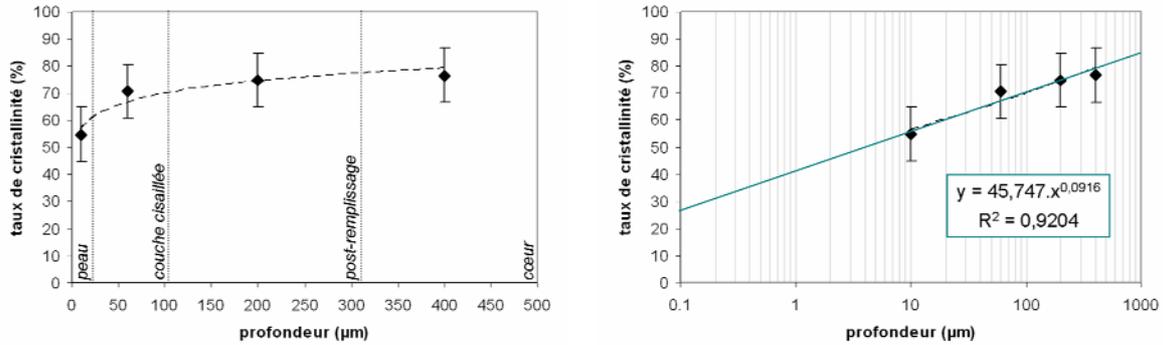


Figure 7 : Evolution du taux de cristallinité en fonction de la profondeur analysée

Ces résultats montrent que la peau, où aucun sphérolite n'a pu être mis en évidence lors des observations par microscopie optique en lumière polarisée, présente néanmoins des entités cristallines. Ce résultat tendrait à confirmer l'effet de germination hétérogène joué par la surface du moule favorisant la nucléation d'un grand nombre d'entités cristallines au détriment de leur croissance.

On peut également noter que le taux de cristallinité varie selon une loi puissance du type : $\chi_c = \chi_0 \cdot h^\beta$ avec un exposant β proche de 0,1. Par ailleurs, le taux de cristallinité de l'extrême surface serait de l'ordre de 28 % (pour une épaisseur de 100 nm), en l'absence de phénomènes additionnels tels que de la transcristallinité. Afin de comprendre l'origine de la variation de la masse volumique en fonction de la profondeur testée, nous avons représenté sur la Figure 8 l'évolution de ce paramètre en fonction de la vitesse de refroidissement. Nous avons pour cela comparé nos résultats à ceux rapportés dans la littérature par Tranchida et Piccarolo sur des films de PPI de 50 μm d'épaisseur [18].

Un tel tracé nous permet d'estimer les vitesses de refroidissement imposées aux différentes couches, comprises entre 0,1°C/s et 700°C/s pour le cœur et la peau respectivement. Ce résultat souligne ainsi l'important gradient thermique imposé par le procédé d'injection au PPI et sera discuté dans la suite de cette étude.

Afin d'aller plus loin dans cette analyse structurale du PPI, et en particulier révéler le (ou les) motif(s) cristallin(s) présent(s) dans les différentes couches, des mesures de diffraction des rayons X ont été entreprises.

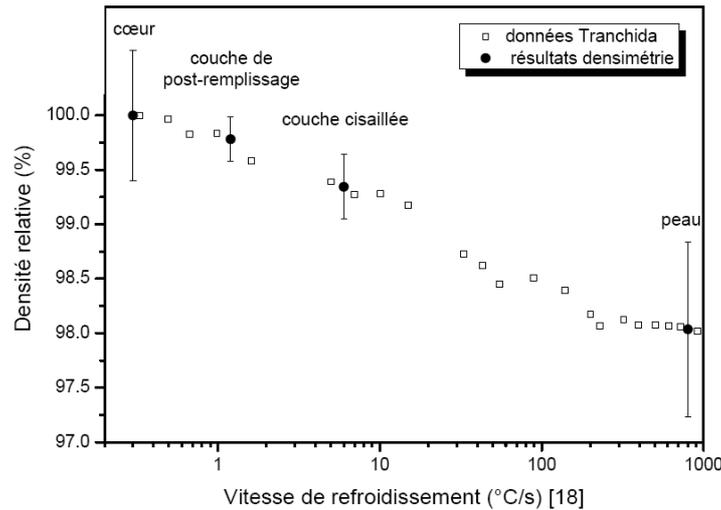


Figure 8 : Evolution de la densité du PPI en fonction de la vitesse de refroidissement, d'après [18]. Les résultats de notre étude ont été ajoutés (ronds noirs). La valeur de 100 % correspond à la valeur de densité la plus élevée, dans les deux cas

I. 2. A l'échelle de la dizaine de nanomètres

L'analyse de la microstructure du PPI injecté a été complétée par des mesures de diffraction des rayons X, permettant de nous renseigner sur les motifs cristallins et sur leurs orientations préférentielles.

I. 2. a) Phases cristallines en présence

L'état de l'art a montré que le polypropylène cristallisait sous différentes formes (α , β , γ , ...) dont la principale est la phase monoclinique ou α .

La Figure 9 rappelle d'abord les principaux plans cristallographiques de la structure monoclinique α . Les macromolécules sont schématisées sur la Figure 9a dans la représentation 2D (vue de dessus).

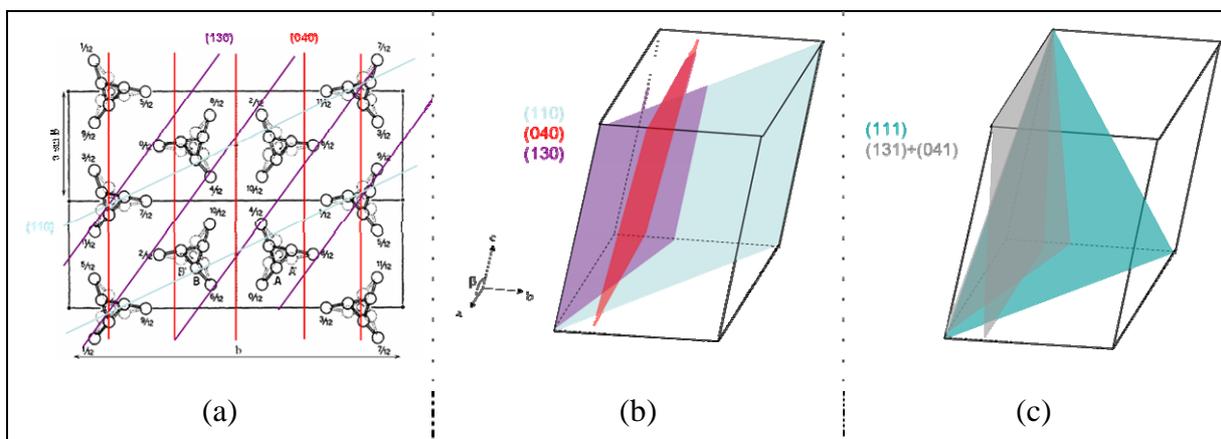


Figure 9 : Schéma des principaux plans cristallographiques de la maille monoclinique ; (a) et (b) plans (110), (040) et (130) ; (c) plans (111) et (131)+(041)

Afin d'identifier les phases en présence dans nos différentes couches, des mesures de diffraction des rayons X en 2D ont été effectuées sur différents équipements du Centre de Diffractométrie Henri Longchambon de Lyon. Chaque diffractogramme correspond à un essai sur une coupe microtomée de chaque couche du PPI injecté.

La Figure 10 met en évidence la présence des plans cristallographiques suivants : (110), (040), (130), (111) et (131)+(041), caractéristiques de la phase α ou monoclinique. Nous pouvons cependant noter que pour la peau, deux larges pics sont présents, respectivement à 15° et 21° environ. En ce qui concerne l'intensité des différents pics, elle est faible dans le cas de la couche cisailée et de même intensité dans le cas des couches dites de post-remplissage et du cœur. Notons par ailleurs qu'aucun pic caractéristique de la diffraction de plans de la phase β ou hexagonale n'est visible sur ces clichés (cf. Figure 11).

Sachant que la largeur d'une raie $\Delta(2\theta)$ est inversement proportionnelle à l'épaisseur apparente des entités cristallines et/ou à leur degré de perfection d'après la relation de Scherrer [20] (cf. Chapitre II), cela entraîne que les lamelles cristallines sont d'autant fines et/ou de moindre perfection que la zone d'analyse est à proximité de la surface des pièces.

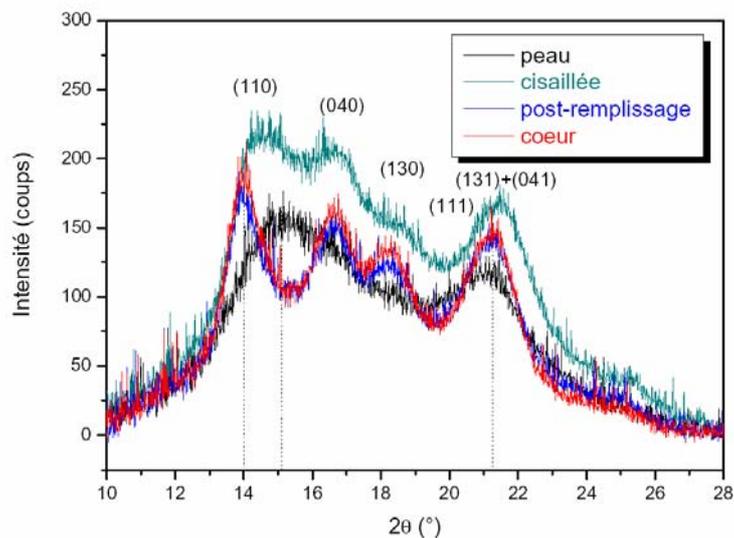


Figure 10 : Diffractogrammes des 4 couches (appareillage avec anode en molybdène) (couches de 27 mois)

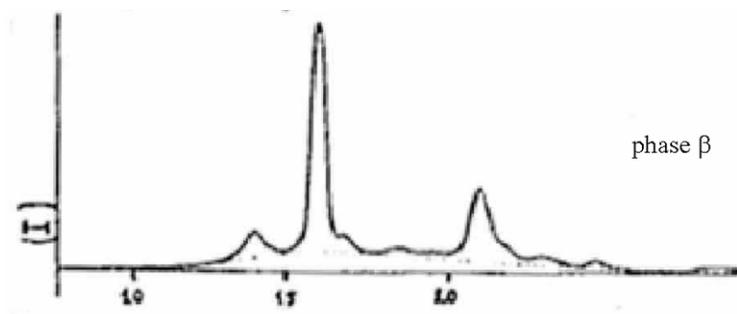


Figure 11 : Diffractogramme de la phase β , d'après [19]

Les informations recueillies à partir de ces diffractogrammes sont toutefois limitées par un rapport signal / bruit faible. La Figure 12 présente les diffractogrammes obtenus sur les différentes couches du PPI injecté (excepté la couche de post-remplissage), à l'aide d'un appareillage équipé d'une anode en cuivre cette fois-ci. L'intensité du faisceau est plus

importante que celle obtenue à partir d'une anode en molybdène. L'examen de la Figure 12 confirme les résultats précédents, avec la présence de 2 larges pics dans la peau et des raies caractéristiques de la phase monoclinique dans les couches internes.

Une estimation du taux de cristallinité a été entreprise à partir de ces diffractogrammes. Cette analyse a montré que le cœur présente le taux de cristallinité le plus élevé, de l'ordre de 70 %, alors que celui de la couche cisailée serait d'environ 65 %. Cependant, nous n'avons pu évaluer le taux de cristallinité de la peau. En effet, dans notre méthode de dépouillement, la hauteur maximale du halo amorphe, mesurée pour un angle 2θ de $16,3^\circ$, doit coïncider avec le minimum entre les pics positionnés à 14° et 17° , or le pic à 17° en particulier est inexistant sur le diffractogramme de la peau.

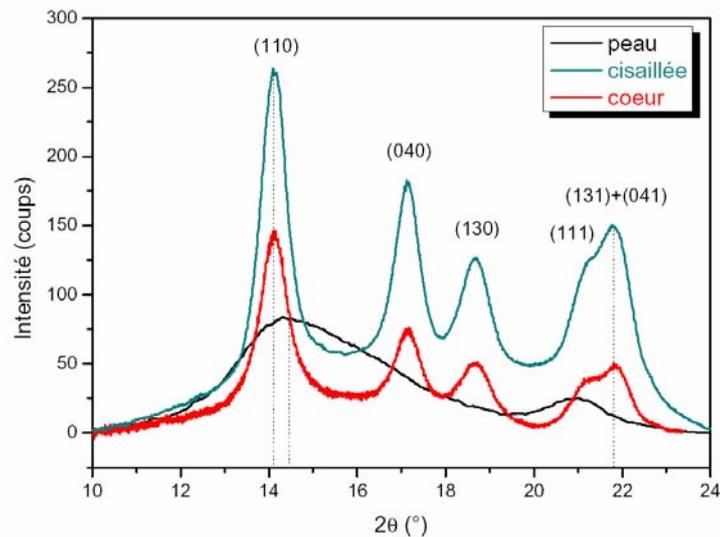


Figure 12 : Diffractogrammes de la peau, la couche cisailée et le cœur (appareillage avec anode en cuivre) (couches de 36 mois)

A ce stade de l'étude, nous allons focaliser notre attention sur la structure de la peau. D'après les deux figures précédentes, seulement deux larges pics ont été mis en évidence à 15° et 21° environ. A ce stade, il apparaît difficile d'associer le développement d'une ou de phase(s) à ce diffractogramme. Il pourrait en effet provenir de la germination soit de la phase β soit d'une phase mésomorphe à l'extrême surface des pièces injectées, en accord avec les résultats publiés dans la littérature [3-5, 7]. Rappelons que la peau subit des vitesses de refroidissement importantes générant un fort gradient thermique dans les échantillons (entre 700 et 800°C d'après la Figure 8). Nous avons essayé de confirmer ces gradients de température en fonction de l'épaisseur considérée dans nos pièces. Pour cela, une simulation de l'évolution de la température en fonction du temps de remplissage d'un moule de 1 mm d'épaisseur a été effectuée (Figure 13). Ces simulations ont été réalisées par Rabie El Otmani, dans le cadre de sa thèse au CETHIL (Centre de Thermique de Lyon) [21]. Les conditions limites utilisées sont rappelées ci-dessous :

- ✓ la viscosité du PPI est décrite par une loi de Cross-Arrhénius,
- ✓ la température d'injection est de 260°C ,
- ✓ la température du moule est de 20°C ,
- ✓ la vitesse d'injection à l'entrée du moule est de 60 mm/s ,
- ✓ la zone étudiée se situe à 20 mm du seuil d'injection,
- ✓ la résistance thermique de contact, entre les parois du moule et le polymère, est égale à $10^{-4}\text{ m}^2\text{ K/W}$.

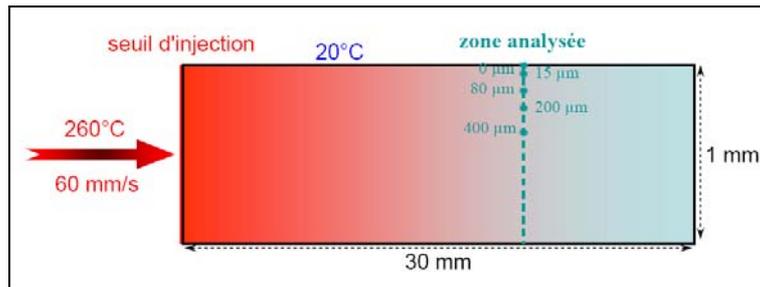


Figure 13 : Schéma des conditions d'injection de la simulation de El Otmani

La Figure 14 présente les variations de la température dans le moule pour une position comprise entre 0 et 400 μm à un instant t (compris entre 0 et 0,5 s). Nous pouvons observer que la température augmente fortement au bout de 0,3 s environ, caractéristique de l'arrivée du front d'écoulement du polymère à l'état fondu dans la zone analysée. Dans le cas de la couche située à l'extrême surface ($e = 0$) et de la peau ($e = 15 \mu\text{m}$), elle passe par un maximum à un temps $t = 0,33$ s puis diminue à une vitesse supérieure à 1000°C/s , du fait de son contact avec le moule régulé à 20°C . Dans le cas des 3 autres couches, le refroidissement à la position e ($= 80, 200$ ou $400 \mu\text{m}$) se fait à plus faible vitesse, compte tenu de l'inertie thermique des couches précédentes. Ces importants gradients thermiques vont être ainsi en partie responsables de la formation d'une structure multicouche de nos objets ; l'autre facteur, non pris en compte dans cette simulation, étant les phénomènes d'orientation préférentielle des chaînes lors de la mise en œuvre et de leurs conséquences sur la cristallisation. Nous pouvons cependant remarquer que les couches en surface vont subir une cristallisation anisotherme, favorisant d'après la littérature des structures mésomorphes, alors que la couche de post-remplissage et le cœur des pièces subiront une cristallisation proche des conditions isothermes. Un tel résultat permet d'expliquer la formation de structures sphérolitiques dans les couches internes du PPI.

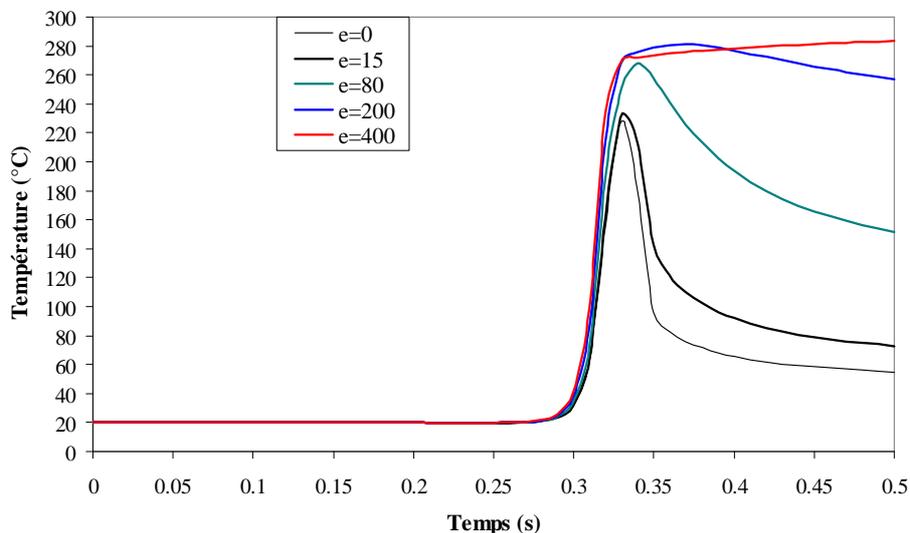


Figure 14 : Prédiction de la température en fonction du temps de remplissage à différentes profondeurs, d'après [21]

I. 2. b) Orientation cristalline

Nous venons de mettre en exergue que ce procédé spécifique de mise en œuvre était à l'origine du développement d'une structure multicouche. Ces diverses zones se différencient, non seulement à une échelle mésoscopique par des tailles et formes de sphérolites, mais également par des orientations privilégiées des entités cristallines à une échelle inférieure. Afin de révéler de tels phénomènes, nous avons eu recours à différentes mesures de diffraction des rayons X en 2D (Figure 15 et Figure 16, à partir desquelles ont été extraits les diffractogrammes des Figure 10 et Figure 12).

La Figure 15 présente les clichés de diffraction 2D des coupes minces de chaque couche, clichés obtenus à l'aide d'un appareillage à anode en molybdène. Ces clichés présentent tous des cercles concentriques, plus ou moins résolus, caractéristiques de la diffraction des plans (110), (040), (130) et (131)+(041). Compte tenu du bruit important présent sur ces clichés, des mesures complémentaires ont été réalisées à l'aide d'une anode en cuivre (Figure 16).

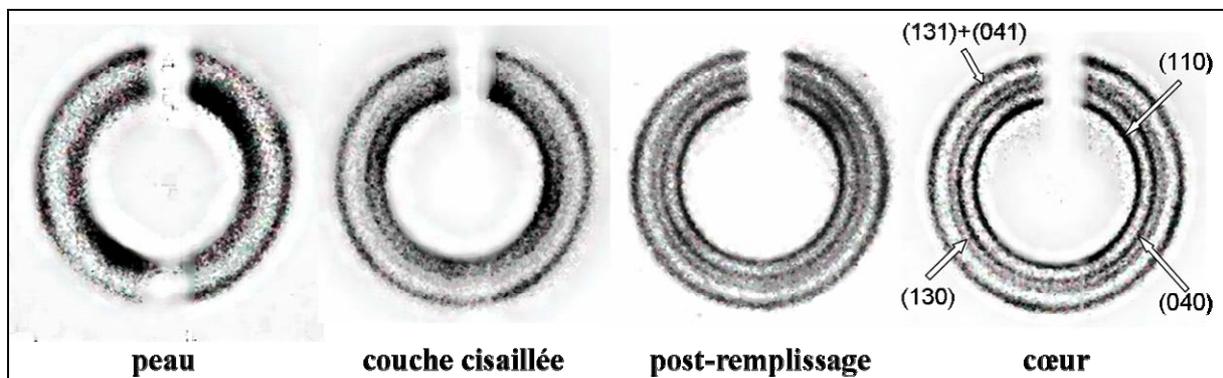


Figure 15 : Clichés de DRX-2D de chaque couche (appareillage avec anode en molybdène)

Ces mesures complémentaires ont permis de mettre en évidence des variations d'intensité des plans (110) ou (040) de la couche cisailée, contrairement à celle des plans cristallins de la couche de post-remplissage ou du cœur. Notons par ailleurs que dans le cas de la peau, les anneaux de Debye sont trop diffus et ne nous permettent pas de conclure sur une quelconque orientation.

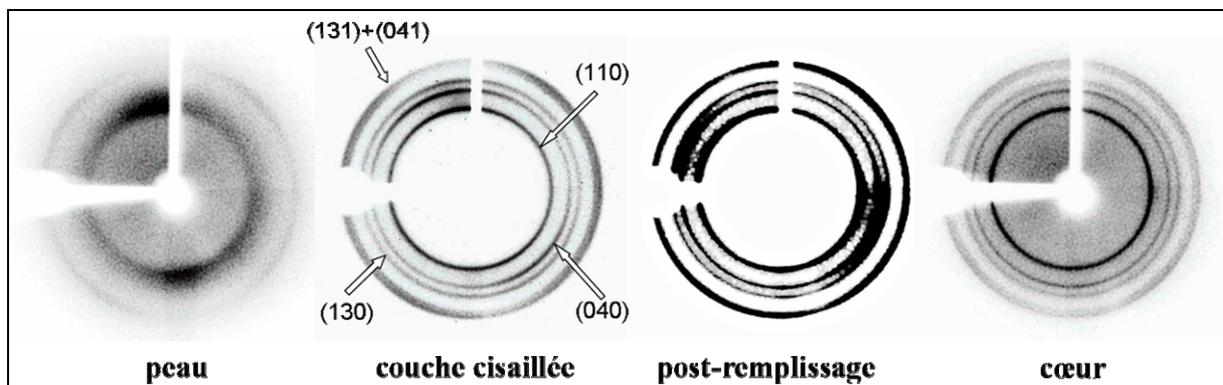


Figure 16 : Clichés de DRX-2D de chaque couche (appareillage avec anode en cuivre)

Afin d'aller plus loin dans notre analyse sur l'orientation des structures cristallines dans le PPI, des mesures complémentaires de diffusion des rayons X (SAXS) ont été réalisées à

l'aide du faisceau synchrotron de l'ESRF de Grenoble, avec un diamètre de faisceau évalué à 20 μm . La Figure 17 montre clairement la présence de deux maxima d'intensité dans la direction et perpendiculairement à l'écoulement (FD et TD) dans la peau et la couche cisailée, alors que cette intensité est diffusée de façon isotrope dans les deux autres couches. Ces deux maxima pourraient être dus au développement soit de structure shish-kebab soit de structures sphérolitiques orientées [4, 22, 23]. Cette seconde hypothèse apparaît plus probable dans notre cas du fait des très faibles variations de l'intensité diffractée des plans cristallographiques, notamment dans la couche cisailée.

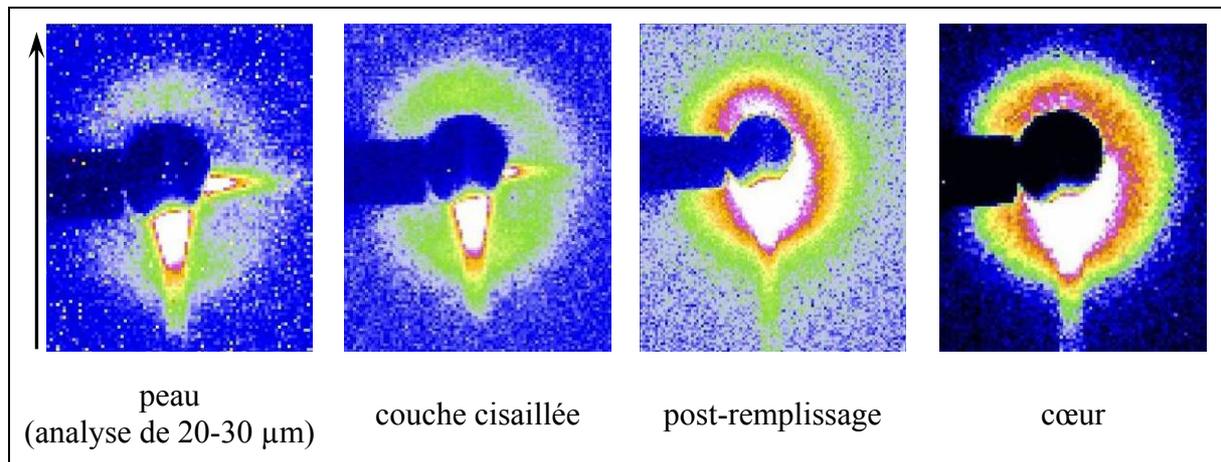


Figure 17 : Clichés 2D de DRX aux petits angles, depuis la surface de la pièce jusqu'au cœur. Essais sur le synchrotron (la flèche noire à gauche représente la direction d'écoulement)

Nous pouvons conclure de ces différents résultats que l'orientation préférentielle des lamelles cristallines se limiterait dans la peau et la couche cisailée de nos pièces injectées. Ce résultat, en accord avec les travaux de différents auteurs, n'est pas si surprenant puisque la zone d'étude de ces pièces (siège des rayures) est localisée loin du point d'injection. Ce résultat se rapprochait de ceux publiés par Mendoza [4], qui a notamment observé dans le cas d'une pièce injectée de 3 mm d'épaisseur que l'orientation dans la couche cisailée serait faible, avec une composante isotrope d'environ 70 %. Selon cet auteur, cette couche serait composée de structures sphérolitiques orientées, avec une croissance préférentielle des lamelles dans le plan perpendiculaire à la direction de l'écoulement, et non de structures shish-kebab. L'observation de sphérolites dans la couche cisailée tend à confirmer cette interprétation.

I. 2. c) Discussion sur les résultats de DRX

Cette étude microstructurale sur des pièces injectées en PPI a requis un certain nombre de précautions, au regard notamment de la structure multicouche induite par ce procédé de mise en œuvre.

Les analyses de DRX ont donc été réalisées à partir de coupes microtomées ($e_{\text{coupe}} \sim 15 \mu\text{m}$) pour une surface de l'ordre de $2 \times 1 \text{ mm}^2$. Le rapport signal / bruit est alors faible. La préparation des échantillons pourrait elle-même influencer les résultats : la coupe au microtome peut en effet orienter les molécules et augmenter le taux de cristallinité [17]. Pour ces deux raisons, les essais effectués au synchrotron ont été réalisés sur des pièces massives, suite à l'obtention des premiers résultats acquis sur les coupes minces (Figure 10, Figure 12, Figure 15 et Figure 16).

La seconde difficulté rencontrée lors de ces mesures concerne le positionnement du faisceau synchrotron sur la tranche des pièces. Pour les essais réalisés à proximité de la surface, nous ne pouvons pas être certains de n'avoir analysé que la peau, du fait que le faisceau a un diamètre d'au moins 20 μm , soit l'épaisseur de la peau, et qu'il est possible que le faisceau recueille des informations de zones plus profondes. De plus, nous avons fait le choix d'utiliser un système qui détecte en même temps les DRX aux petits angles et aux grands angles. C'est une limitation dans l'obtention de diffractogrammes aux grands angles, puisque l'intensité reçue est alors fortement réduite. C'est pour cela que nous n'avons pu présenter les clichés en DRX-2D aux grands angles ; ces mesures faisant l'objet d'une nouvelle campagne d'essais.

I. 3. Conclusions sur la microstructure du PPI injecté

Cette étude de la microstructure du PPI injecté a permis de mettre en évidence la présence de 4 couches distinctes dans l'épaisseur des pièces.

Parmi ces couches, la peau a une importance particulière dans notre étude puisqu'elle est le siège des rayures. Nous avons notamment montré qu'elle est la couche la moins dense et qu'elle est composée d'entités cristallines de taille inférieure au micron. Ces faibles dimensions des entités cristallines ont alors été reliées à l'effet de trempe subie par le polymère sur les parois du moule réglé à 20°C. Le phénomène de germination hétérogène serait ainsi favorisé au détriment de la croissance des entités cristallines. Cet effet de trempe aurait également pour conséquence de former de la phase mésomorphe à l'extrême surface de la pièce. Cette hypothèse est supportée par les différents diffractogrammes et est corroborée par les résultats de Zipper *et al.* [3]. Enfin, la peau pourrait présenter une certaine anisotropie.

Depuis la surface, la seconde couche observée est la couche dite cisailée. Des entités cristallines d'environ 10 μm sont visibles par microscopie optique en lumière polarisée. Contrairement à de nombreuses observations ([1-6, 8, 10-12]), la couche cisailée de nos pièces serait peu orientée d'après les clichés en DRX-2D. Mendoza [4] a observé un cas identique sur des pièces injectées en PPI de 3 mm d'épaisseur. On peut envisager que ces entités cristallines se présenteraient sous forme de structures sphérolitiques orientées, mais pas de shish-kebab. Des mesures complémentaires de diffraction en 2D sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Les deux couches internes, la couche de post-remplissage et le cœur, présentent toutes deux des sphérolites de dimensions semblables, de l'ordre de 20 μm . Les dimensions et/ou la perfection des lamelles cristallines serait plus élevée(s) dans ces zones. La prédiction de la température en fonction de la profondeur considérée nous a permis de montrer que le polymère cristalliserait dans des conditions quasi-statiques dans ces deux couches, contrairement aux couches adjacentes où les effets de trempe généreraient la formation de structure hors d'équilibre.

II. Propriétés mécaniques locales

L'étude de la microstructure du PPI injecté est complétée par une analyse des propriétés mécaniques macroscopiques puis locales de nos pièces. Suite à des tests de traction classiques, nous avons eu recours à la nanoindentation. Cette technique nous a permis d'étudier chaque couche du PPI injecté, déterminée dans la partie précédente, dans le but de mettre en évidence des relations entre structure et propriétés des différentes couches. En parallèle, nous avons caractérisé mécaniquement la surface des pièces, où les rayures ont été observées.

II. 1. Propriétés mécaniques macroscopiques

Dans un premier temps, nous avons cherché à caractériser le comportement mécanique massif du PPI injecté. Les tests de traction ont été réalisés 16 mois après la mise en œuvre des pièces. Les échantillons ont été prélevés dans le sens de l'écoulement de matière (direction FD). La Figure 18 présente les courbes de traction obtenues. Les courbes présentent une contrainte au seuil d'écoulement σ_y , suivie d'une zone de striction. La striction se propage jusqu'à la rupture du matériau, aux environs de 300 % de déformation, dans ces conditions expérimentales. La rupture apparaît sans durcissement structural du matériau. Le matériau sera considéré comme fortement ductile.

A partir de ces courbes, la contrainte au seuil d'écoulement est évaluée à 33 ± 3 MPa, en accord avec les valeurs fournies par Borealis ($\sigma_y = 34$ MPa).

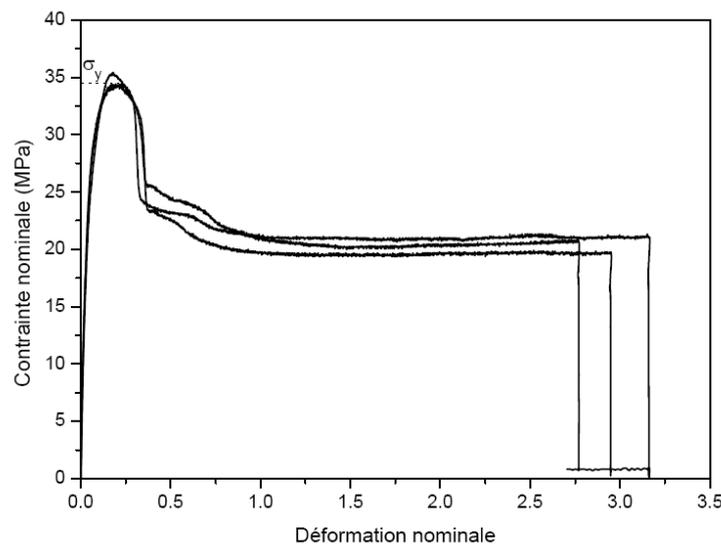


Figure 18 : Courbes contrainte-déformation obtenues sur le PPI injecté, direction FD

Les tests à une échelle inférieure nous permettront de comparer les propriétés mécaniques volumiques aux propriétés locales, plus en lien avec le comportement à la rayure superficielle.

II. 2. Propriétés mécaniques des différentes couches

Les propriétés mécaniques, plus précisément le module d'Young réduit et la dureté, sont déterminées pour chaque couche à partir d'essais de nanoindentation sur la tranche des pièces à l'aide d'un indenteur Berkovich. Les dimensions des indents par rapport aux dimensions des entités cristallines dans les différentes couches sont présentées sur la Figure 19. Afin de vérifier une certaine anisotropie, les mesures sont réalisées dans deux directions, la direction de l'écoulement et la direction perpendiculaire à l'écoulement.

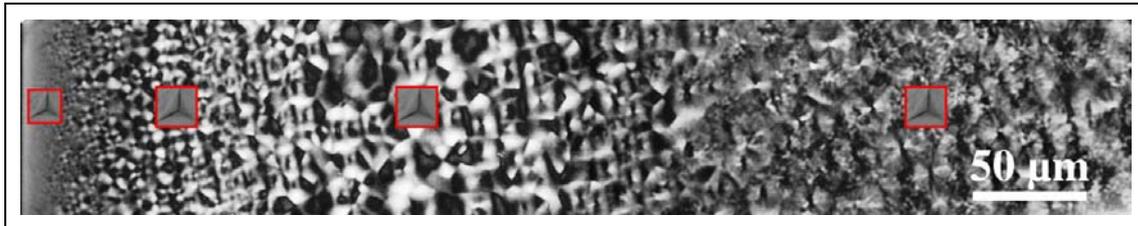


Figure 19 : Dimension des indents réalisés sur la tranche (la charge appliquée sur la peau est plus faible)

La Figure 20 présente les valeurs de module d'Young réduit (Figure 20a) et de dureté (Figure 20b), en fonction de la couche considérée et de la direction par rapport à l'écoulement. Notons que l'échantillon FD (pour "flow direction", prélevé parallèlement à la direction de l'écoulement) est indenté *perpendiculairement* à la direction de l'écoulement, et l'échantillon TD (pour "transverse direction") est indenté *parallèlement* à la direction de l'écoulement. La profondeur des indents est inférieure à 3 µm.

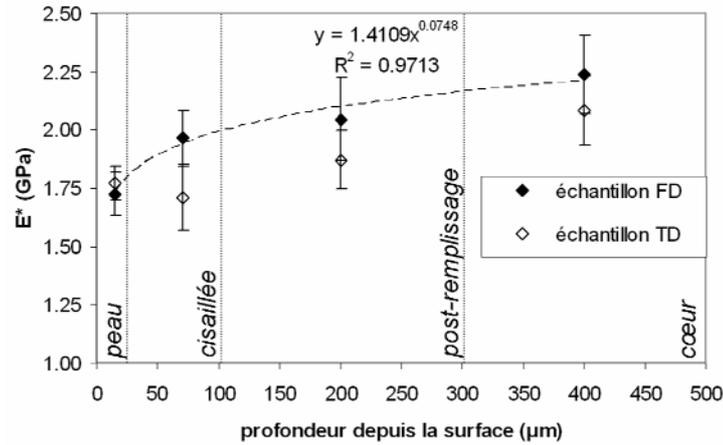
Il apparaît clairement que les propriétés mécaniques varient en fonction de la zone étudiée. La peau présente les valeurs les plus faibles, valeurs qui augmentent jusqu'au cœur. On observe la même évolution pour les mesures de module d'Young réduit et de dureté. Les écart-types importants seraient associés à la nature hétérogène de nos échantillons. Comme les indents ont des dimensions proches des dimensions des structures sphérolitiques, on pourrait envisager qu'on ne sollicite pas les mêmes zones des sphérolites selon l'indent. A ce propos, les travaux de Labour [24] ont montré que le module d'Young diminue lorsque l'on s'éloigne du germe initiateur de la cristallisation. Une des raisons qu'il propose est que la densité d'entités cristallines est plus importante vers le centre des sphérolites.

L'accroissement des propriétés mécaniques semble obéir à des lois puissance en fonction de la profondeur h (équation 2 et équation 3) du type :

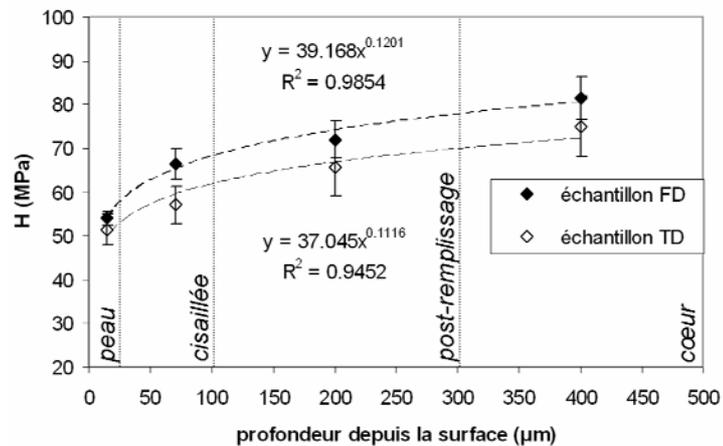
$$E^* = E_0 h^\alpha \quad \text{équation 2}$$

$$H = H_0 h^\beta \quad \text{équation 3}$$

On observe alors des exposants α et β proches de 0,07 et 0,12 respectivement dans le cas de E^* et de H . Pour l'échantillon TD, une évolution de E^* en loi puissance ne semble pas envisageable.



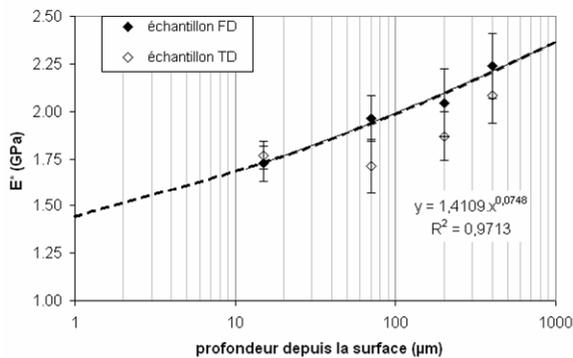
(a)



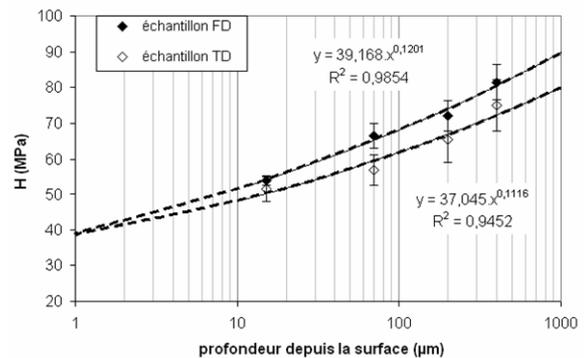
(b)

Figure 20 : Propriétés mécaniques des échantillons FD et TD, en fonction de la profondeur ; (a) module d'Young réduit et (b) dureté

Afin d'évaluer les propriétés mécaniques en extrême surface des pièces injectées, la Figure 21 présente les mêmes résultats que la Figure 20, mais avec une représentation logarithmique des abscisses. En faisant l'hypothèse de l'absence de phénomène de transcristallinité, les propriétés mécaniques à l'extrême surface de nos échantillons sont extrapolées pour une épaisseur de 1 μm à $E^* \sim 1,45$ GPa et $H \sim 40$ MPa.



(a)



(b)

Figure 21 : Propriétés mécaniques des échantillons FD et TD, en fonction de la profondeur, échelle logarithmique ; (a) module d'Young réduit et (b) dureté

Ces résultats peuvent être reliés aux variations du taux de cristallinité en fonction de la profondeur. La Figure 22 présente l'évolution du module d'Young réduit et de la dureté en fonction du taux de cristallinité évalué dans la partie précédente par des mesures en densimétrie. On remarque que ces propriétés mécaniques augmentent avec le taux de cristallinité.

Les relations entre dureté et cristallinité ont fait l'objet de nombreux travaux. A partir de mesures de microdureté, Balta Calleja, Flores *et al.* [25-29] établissent une loi d'additivité entre la microdureté et le taux de cristallinité des polymères semi-cristallins :

$$H = \chi_c \cdot H_c + (1 - \chi_c) \cdot H_a \quad \text{équation 4}$$

Où H , H_c et H_a sont les valeurs de microdureté du polymère, du cristal « parfait » et de la phase amorphe respectivement, et χ_c est le taux de cristallinité. Nos résultats ne suivent pas une telle tendance.

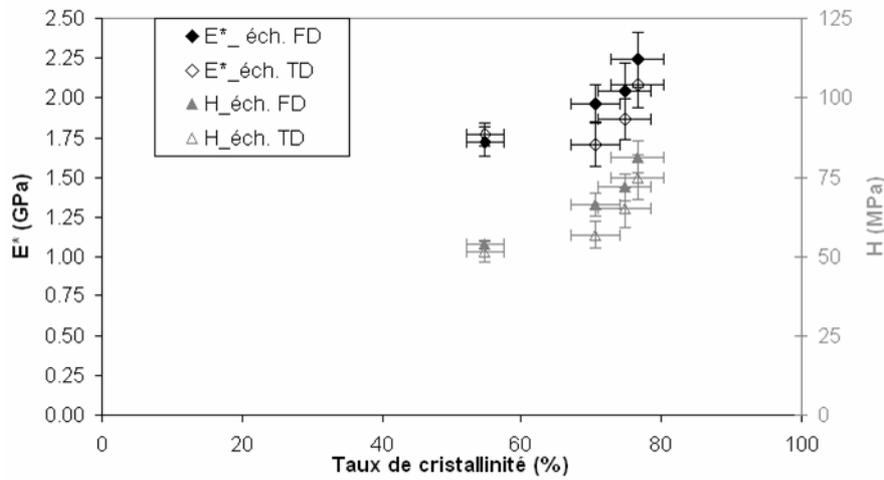


Figure 22 : Evolution du module d'Young réduit et de la dureté en fonction du taux de cristallinité, pour les échantillons FD et TD

Balta Calleja et Flores ont relié H_c à l'épaisseur moyenne des lamelles cristallines l_c selon l'expression [28] :

$$H_c = \frac{H_c^\infty}{1 + \frac{b}{l_c}} \quad \text{équation 5}$$

Avec H_c^∞ la dureté d'un cristal infiniment épais

$$b = 2 \frac{\sigma_e}{\Delta h}$$

σ_e = énergie libre de surface du cristal

Δh = énergie nécessaire pour déformer plastiquement ce dernier

l_c = épaisseur des lamelles cristallines

Cette relation a été validée dans le cas de différents polymères semi-cristallins : PE, PP, et PET ([30]). Flores *et al.* [26] ont montré par ailleurs que la dureté était dépendante de l'état d'orientation des chaînes. Des chaînes orientées présentent une dureté plus faible que dans le cas isotrope. Ils l'expliquent par une valeur quatre fois plus élevée du paramètre b . Ce résultat est une conséquence de la plus faible énergie nécessaire pour déformer plastiquement

les lamelles de chaînes étirées (Δh). Les écarts de dureté entre nos échantillons FD et TD sont peu marqués, probablement à cause de la faible orientation constatée dans la partie précédente.

La Figure 20 montre également que les propriétés mécaniques dans le sens parallèle et dans le sens perpendiculaire à l'écoulement sont différentes, en particulier dans la couche cisailée. Ce résultat est plus marqué en dureté : les écart-types étant plus faibles, la différence entre les échantillons FD et TD est plus visible. Pour illustrer ce résultat, la Figure 23 présente l'évolution de la fonction d'orientation d'Hermans ([31]), qui donne une mesure de l'orientation des chaînes déterminée par Mendoza dans des pièces injectées en PPI de 1 mm et 3 mm d'épaisseur [4]. En parallèle, les variations du module d'Young réduit et de la dureté entre le sens parallèle et perpendiculaire à l'écoulement peuvent être définies par les deux relations suivantes :

$$\Delta E^* = \frac{E^*_{FD} - E^*_{TD}}{E^*_{FD}} \quad \Delta H = \frac{H_{FD} - H_{TD}}{H_{FD}}$$

La dimension des cercles donne une indication sur la surface sollicitée lors de l'indentation (zone d'environ 25 μm). Comme pour Mendoza, la couche cisailée est la zone la plus anisotrope, quelle que soit la pièce. En revanche, la pièce de 3 mm de Mendoza présente une orientation globalement moindre que la pièce de 1 mm. Or, la structure de notre pièce, observée par microscopie optique en lumière polarisée, est plus proche de celle de la pièce de 3 mm de Mendoza. Ce résultat tendrait à confirmer que la couche cisailée de nos pièces a une orientation modeste. La peau, quant à elle, ne présenterait pas d'orientation significative.

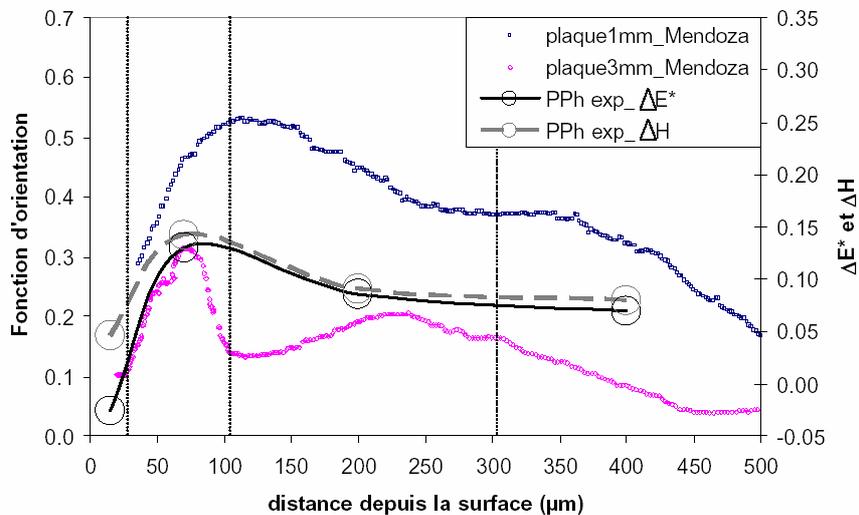


Figure 23 : Variations du module d'Young réduit et de la dureté entre le sens parallèle (FD) et perpendiculaire à l'écoulement (PFD). Comparaison avec les résultats de Mendoza [4]

II. 3. Analyse spécifique de la peau

Les pièces industrielles se rayent depuis leur surface, sur des épaisseurs inférieures à $10\ \mu\text{m}$ (cf. chapitre I -C). C'est donc la zone la plus externe du PPI injecté, la peau, qui est sollicitée en premier lieu. Nous nous intéressons donc maintenant au comportement de cette zone.

A partir de tests sur la surface de l'échantillon de PPI injecté, la Figure 24 présente l'évolution du module d'Young réduit E^* et de la dureté H en fonction de h_p , l'enfoncement plastique sous charge (cf. chapitre II -B). Tous les essais sur un échantillon sont présentés sur la figure. Des tests sur un deuxième échantillon (non présentés ici) confirment ces résultats.

Les données des 500 premiers nanomètres ne sont pas présentées car difficiles à interpréter. En effet, les essais sont réalisés à un taux de chargement $\frac{\dot{P}}{P}$ constant, mais le système atteint cette vitesse seulement après une période transitoire d'environ 500 nm dans notre cas.

Contrairement aux tests sur la tranche, pour lesquels les propriétés mécaniques étaient constantes dans la zone d'essais, on remarque ici que ces mêmes propriétés augmentent avec l'enfoncement, à partir d'un enfoncement de $2\ \mu\text{m}$. Le module d'Young réduit varie de 1,4 à 1,8 GPa, et la dureté évolue de 40 à 50 MPa environ, ce qui représente une augmentation des propriétés mécaniques de l'ordre de 20 % dans les deux cas. Ces valeurs sont dans la gamme de valeurs mesurées sur la tranche des pièces. Dans le premier micron d'enfoncement, on retrouve d'ailleurs les valeurs extrapolées à une épaisseur de $1\ \mu\text{m}$ (Figure 21).

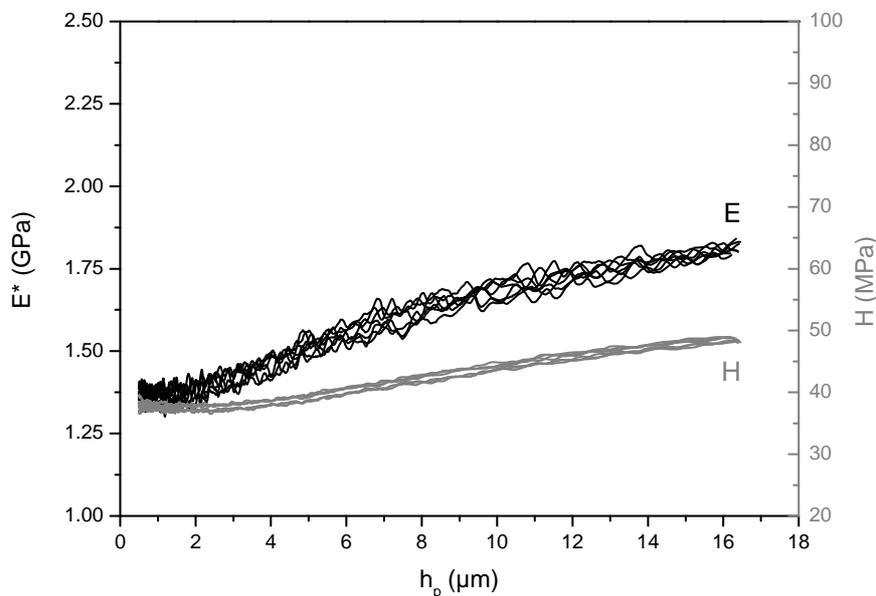


Figure 24 : Module d'Young réduit (courbes noires) et dureté (courbes grises) en fonction de l'enfoncement. Tests sur la surface

Il est important de préciser à ce stade que la zone du matériau concernée lorsqu'on mesure le module d'Young réduit ou la dureté n'est pas réellement la même. Dans le cas de la dureté, on mesure les propriétés plastiques, donc la profondeur sollicitée correspond bien à h_p .

En revanche, dans le cas de la détermination du module d'Young, le volume déformé élastiquement correspond à celui d'une demi-sphère dont le rayon vaut environ 30 fois l'enfoncement plastique (10 fois le rayon de contact a , or $a = 2,79.h_p$) (Figure 25). Le matériau est donc sollicité élastiquement sur une profondeur plus grande et on peut estimer qu'à charge maximale on sollicite les 4 couches du PPI injecté ($\sim 15 \mu\text{m} \times 30 = 450 \mu\text{m}$) lors de cet essai depuis la surface.

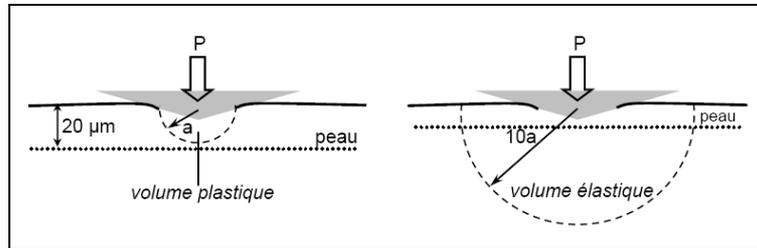


Figure 25 : Schéma des volumes déformés plastiquement et élastiquement

Ainsi, deux effets complémentaires sont visibles sur la Figure 24 :

- ⇒ Les valeurs de module d'Young réduit sont influencées par les sous-couches, plus dures et plus raides que la peau, comme le montrait la Figure 20.
- ⇒ A partir des valeurs de dureté, on peut considérer que la structure de la peau pourrait être elle-même hétérogène. L'effet de gradient thermique imposé au polymère lors de son refroidissement pourrait induire un gradient de propriétés mécaniques. Les essais sur la tranche, pour lesquels les propriétés mécaniques sont homogènes avec l'enfoncement (courbes de E^* et H constants), ne permettent pas d'affirmer ou d'infirmer cette hypothèse. En effet, les essais dans la peau à partir de la tranche ne peuvent analyser un enfoncement supérieure à quelques microns, puisqu'on est limité par la largeur de la peau (rapport largeur / profondeur d'indentation d'environ 7). On serait donc loin des $16 \mu\text{m}$ analysés en surface.

II. 4. Conclusions sur les propriétés mécaniques du PPI injecté

La ductilité du PPI a été mise en évidence lors d'essais de traction à l'échelle macroscopique. A une échelle inférieure, les mesures de nanoindentation nous ont permis d'évaluer le module d'Young réduit et la dureté des différentes couches, préalablement repérées par microscopie optique en lumière polarisée. La peau présente les propriétés les plus faibles. Ces dernières augmentent avec la profondeur. Le module d'Young réduit et la dureté varient avec le taux de cristallinité, sans qu'il soit possible d'établir une loi de variation simple.

D'autre part, les résultats obtenus à partir des essais sur la tranche des échantillons en fonction de la direction de l'écoulement indiquent une anisotropie mécanique notamment dans la couche cisailée. Ce résultat est cohérent avec l'analyse microstructurale précédente qui a montré une orientation spécifique des plans cristallographiques de la phase α dans cette zone.

A partir des mesures de nanoindentation sur la surface des pièces, nous avons observé que le comportement mécanique de la peau variait dans les premiers microns. L'augmentation observée peut être attribuée à des modifications de la microstructure du polymère à l'extrême surface des pièces mais également à l'influence des propriétés des couches internes, notamment en ce qui concerne le module d'Young.

III. Vieillissement des échantillons

Cette partie a pour but de rapporter une difficulté additionnelle rencontrée lors de notre étude sur les pièces injectées de PPI. Elle traite en particulier de l'évolution de la structure et des propriétés des pièces injectées au cours du temps.

Des expériences de DSC, sur la couche cisailée, la couche de post-remplissage et le cœur, ont été réalisées 12 mois après la réalisation des coupes. Les thermogrammes sont rapportés sur la Figure 26. On constate que les échantillons vieillis présentent une température de fusion supérieure d'environ 4°C, alors que l'enthalpie de fusion, et donc le taux de cristallinité, reste inchangés. Comme la température de fusion est relative à la perfection et/ou à l'épaisseur des lamelles cristallines selon la relation de Gibbs-Thomson (*cf.* chapitre II), ce résultat laisse donc supposer une réorganisation de la structure cristalline avec le temps, vers des entités cristallines plus épaisses et/ou parfaites.

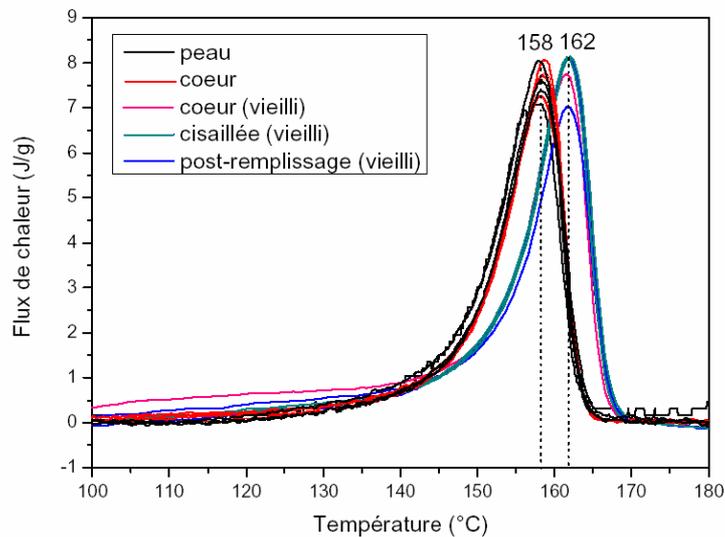


Figure 26 : Thermogrammes des 4 couches du PPI injecté. Effet du vieillissement

Afin de confirmer ce résultat, nous avons réalisé des mesures de nanoindentation sur des échantillons vieillis (28 et 32 mois). La Figure 27 présente l'évolution du module d'Young réduit et de la dureté en fonction de l'enfoncement depuis la surface, pour le même échantillon, 7 jours, 28 mois et 32 mois après sa mise en œuvre. Quel que soit l'âge de l'échantillon, on observe une augmentation de E^* avec l'enfoncement, ainsi qu'un net effet du vieillissement. Pour une profondeur par exemple de 10 μm , E^* croît de 1,7 à 1,9 puis 2,1 GPa pour les échantillons "natif", de 28 et de 32 mois respectivement. La dureté quant à elle, évolue de 45 à 50 et 60 MPa, toujours à 10 μm d'enfoncement.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Gahleitner *et al.* [32]. Ces auteurs ont en effet montré que le vieillissement du polypropylène à température ambiante a tendance à accroître sa densité sans pour autant affecter son taux de cristallinité. Ils ont interprété ces variations de propriétés physiques en termes de modifications de microstructure, notamment dans la phase amorphe libre et/ou la phase mésomorphe. Des augmentations du module d'Young et de la fragilité des pièces sont également relevées par ces auteurs.

Dans ces conditions, nous devons prendre en considération l'âge de nos pièces lors de l'établissement de relations structure / propriétés dans la suite de cette étude.

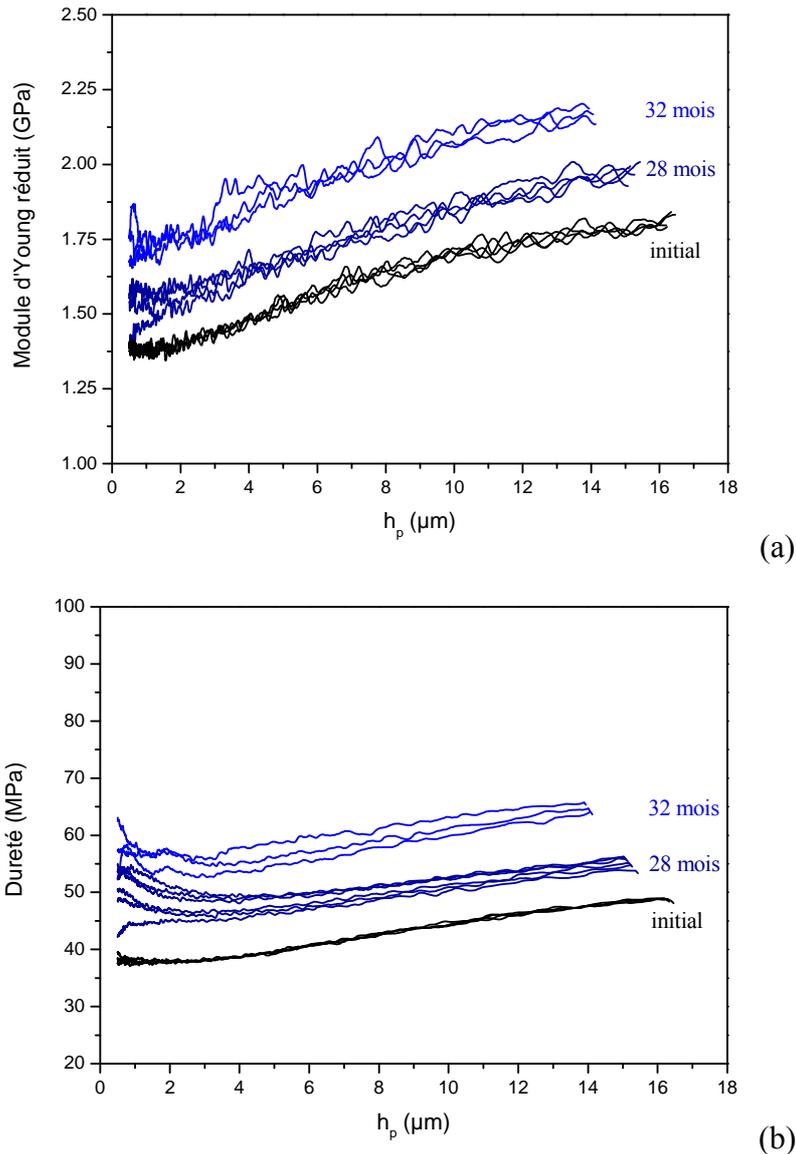


Figure 27 : (a) Module d'Young réduit et (b) dureté du PPI injecté : échantillon initial, après 28 mois et après 32 mois

IV. Comportement à la rayure

Après avoir décrit la structure complexe des pièces injectées en PPI puis mesuré leurs propriétés mécaniques locales, nous allons maintenant nous attacher à décrire leur comportement à la rayure.

Des observations qualitatives de la surface des pièces suite à leur rayage seront effectuées dans un premier temps afin de définir les mécanismes de déformation du polymère étudié. Nous tenterons par la suite de relier les morphologies révélées dans les différentes couches du PPI à leur comportement à la rayure, à l'aide d'une étude du rayage des différentes couches prises séparément. Pour cela, différentes grandeurs seront considérées, dont le paramètre H^2/E calculé à partir des résultats d'indentation. Enfin, une étude spécifique sur la surface du PPI injecté sera entreprise, en particulier en fonction de la vitesse de déformation, car siège de notre attention.

IV. 1. Mécanismes de déformation

Les mécanismes de déformation du PPI sont observés à partir de tests de rayure à charge croissante effectués sur la surface des pièces. Pour cela, trois types d'indenteur sont utilisés, pour appliquer des déformations moyennes différentes au matériau :

- ✓ Un indenteur Berkovich : la déformation qu'il applique est estimée à 7 % environ. Il est orienté face en avant dans la direction de rayage ;
- ✓ Un indenteur "cube corner" : la déformation appliquée est estimée à 14 % environ. Il est orienté face en avant dans la direction de rayage ;
- ✓ Une sphère de diamètre 8 μm : la déformation n'est pas constante mais proportionnelle au paramètre a/R , avec a le rayon de contact et R le rayon de la sphère. Un ordre de grandeur de la déformation maximale appliquée à notre matériau est de 10 %.

Les essais ont été réalisés 9 mois après la mise en œuvre des pièces. Dans chaque cas, trois rayures ont été faites sur le même échantillon. Les Figure 28, Figure 29 et Figure 30 présentent les images acquises par microscopie optique d'une des rayures (les autres étant similaires), et l'évolution de l'enfoncement de la pointe au cours de l'essai de rayage.

Quel que soit le type d'indenteur, la rayure débute après un palpé à faible charge sur une distance de 100 μm environ. La courbe en trait fin (1) correspond à la pénétration de l'indenteur sous charge. La courbe en trait épais (2) est la mesure de la profondeur résiduelle de la rayure. Pour un échantillon donné, 3 essais sont réalisés, représentés chacun avec une couleur différente.

Pour les faibles déformations (Figure 28), le comportement du PPI est principalement ductile, quelle que soit la charge appliquée. On note toutefois quelques microfissures, localisées essentiellement sur les bords de la rayure (repérées par les cercles en pointillé). La densité de ces microfissures augmente avec l'enfoncement. Enfin, des bourrelets latéraux ne sont pas visibles sur la micrographie.

Les courbes de pénétration de l'indenteur suivent une évolution du type "charge appliquée proportionnelle au carré de l'enfoncement". Cette relation a été observée à l'origine pour des essais d'indentation à l'aide d'un indenteur "pointu". Loubet [33] a montré que le facteur de proportionnalité est gouverné par les propriétés élastoplastiques du matériau et par la géométrie du contact. Ainsi, on remarque qu'aux premiers micromètres d'enfoncement, la pente décroît fortement, l'indenteur pénètre plus facilement dans le matériau. La profondeur maximum de pénétration est comprise entre 10 et 15 μm , le matériau se déforme donc plastiquement dans la peau, dont l'épaisseur a été estimée à 20 μm (*cf.* illustration rapportée à titre indicatif sur la Figure 28b). Notons toutefois des incertitudes de mesures importantes, probablement dues à l'état de surface. Comme on peut le voir sur la micrographie de la Figure 28, des rayures et des traces sont présentes dans cette zone de la pièce. Ces défauts n'ont pu être observés qu'après le rayage de la surface seulement.

On remarque également un écart important entre la profondeur atteinte pendant l'essai (courbe (1)) et la profondeur de rayure résiduelle (courbe (2)). Cet écart est dû à l'élasticité du matériau : la recouvrance élastique pendant l'essai est en effet élevé. Nous quantifierons la recouvrance élastique lors d'un essai de rayage, RE, par l'expression :

$$RE = \left(1 - \frac{A_2}{A_1}\right) \times 100 \quad \text{équation 6}$$

Avec A_1 et A_2 les aires au-dessus des courbes (1) et (2) respectivement.

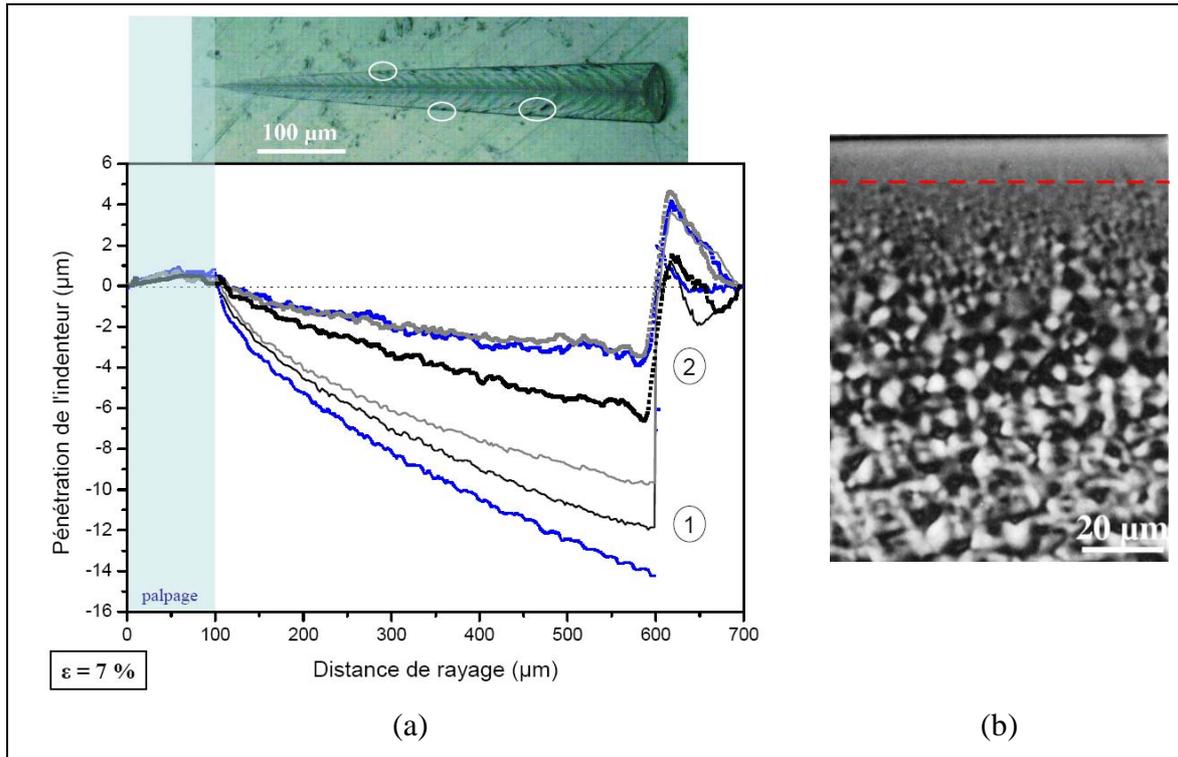


Figure 28 : (a) Observation en microscopie optique d'une rayure à charge croissante réalisée à l'aide d'un indenteur Berkovich. Sous l'image, courbes correspondant aux 2 étapes principales du test : (1) enfoncement en fonction de la distance pendant l'essai (trait fin), (2) profil après décharge (sillon résiduel, trait épais)

(b) illustration de la profondeur de pénétration maximale de l'indenteur (représentée par le trait pointillé) au cours du rayage à charge croissante en fonction de la microstructure des pièces injectées

A partir de la Figure 28, on obtient une valeur de recouvrance élastique de $66 \pm 13 \%$. Notons toutefois que ce calcul du retour élastique dans la trace n'est qu'une estimation.

Une transition est observée lorsque les déformations appliquées sont plus élevées, avec un indenteur cube corner (Figure 29). Cette transition est indiquée par un trait pointillé sur la micrographie. A gauche du trait pointillé, un bourrelet s'est formé sur la demi-largeur de la rayure. A droite des pointillés, la déformation est plus homogène, et un fin bourrelet latéral est visible. Enfin, un copeau de grande dimension s'est formé en front de rayure. D'après le tableau proposé par Briscoe [34] sur l'évolution des mécanismes de déformation en fonction de la géométrie de l'indenteur (tableau 1 du chapitre I -B), on se rapproche de la limite en rupture.

La transition observée en microscopie est également visible sur les courbes de pénétration de l'indenteur en fonction de la distance de rayage à charge croissante. A gauche du trait pointillé, les courbes ne sont pas linéaires et présentent des irrégularités. A droite du trait pointillé, la pénétration de l'indenteur est en revanche linéaire avec la distance de rayage. Cette transition est estimée à une profondeur comprise entre 15 et 25 μm environ, alors que la profondeur de pénétration totale est de l'ordre de 40 μm .

Nous constatons alors que ce n'est plus seulement la peau qui est sollicitée mais également la couche cisailée. La Figure 29b illustre la pénétration de l'indenteur au cours du

rayage. La transition observée sur le comportement à la rayure pourrait alors correspondre au changement de microstructure relevé entre la peau et la couche cisailée.

La recouvrance élastique est ici très faible. Elle est évaluée à $16 \pm 6 \%$. Ce résultat nous permet de supposer qu'avec une déformation de l'ordre de 14 %, le matériau se déforme principalement de manière plastique.

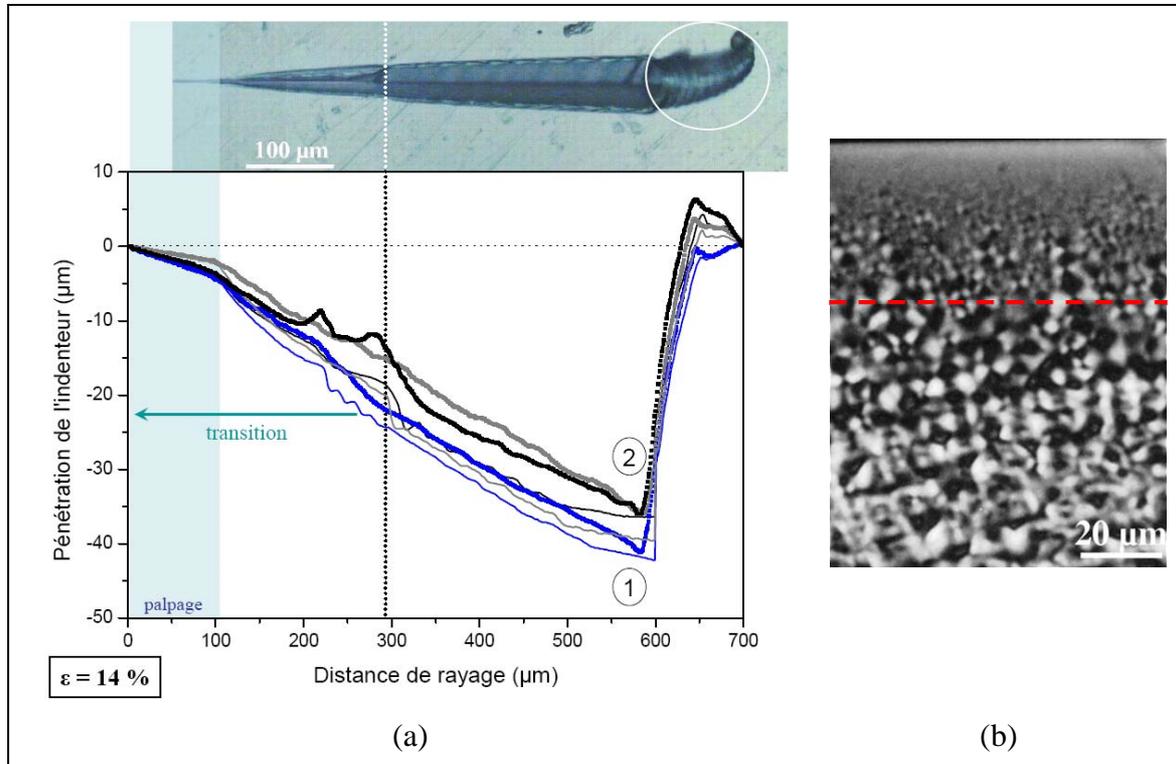


Figure 29 : (a) Observation en microscopie optique d'une rayure à charge croissante, réalisée à l'aide d'un indenteur "cube corner". Sous l'image, courbes correspondant aux 2 étapes principales du test : (1) enfoncement en fonction de la distance pendant l'essai (trait fin), (2) profil après décharge (sillon résiduel, trait épais)

(b) illustration de la profondeur de pénétration maximale de l'indenteur (représentée par le trait pointillé) au cours du rayage à charge croissante en fonction de la microstructure des pièces injectées

La Figure 30 présente les tests de rayure dont la déformation, imposée par une sphère, varie pendant l'essai. On peut observer sur la micrographie des traces périodiques très marquées, et un bourrelet frontal important. De plus, un écoulement plastique hétérogène est visible sur les bourrelets latéraux (cercle en pointillés, à titre d'exemple). Ce dernier est représentatif de variations du champ de contraintes. Ce type de déformation peut également être observé lors de la striction de polymères.

Comme pour le cas présenté précédemment, on observe une transition dans le comportement à la rayure du matériau en fonction de l'enfoncement. Aux faibles valeurs d'enfoncement, la pénétration de l'indenteur est linéaire avec la distance de rayage. Puis, des ondulations périodiques apparaissent, de période 50 μm environ. Ces ondulations peuvent s'expliquer soit par le temps de mise en place d'un régime de type stick-slip soit, comme pour le cas précédent, par les changements de microstructure des pièces injectées. Mais le comportement d'un matériau sollicité par une sphère est très complexe. Il ne sera pas développé dans cette étude.

La profondeur atteinte au cours du rayage est de l'ordre de 20 μm . Comme illustré sur la Figure 30b, on se situe à la limite entre la peau et la couche cisailée. A partir de ce test, on ne peut distinguer de comportement singulier dans cette zone.

La recouvrance élastique est proche de celle observée dans le cas de l'indenteur Berkovich : $60 \pm 3 \%$. Notons un écart plus faible entre les 3 essais, associé probablement à un meilleur état de surface dans cette zone d'analyse.

Le bourrelet frontal présente une hauteur de l'ordre de 10 μm , soit une hauteur supérieure à la profondeur résiduelle, estimée à environ 7 μm . Un constat identique avait été établi lors de l'expertise des pièces industrielles endommagées (cf. chapitre I-C). La hauteur de bourrelet serait un paramètre à ne pas négliger.

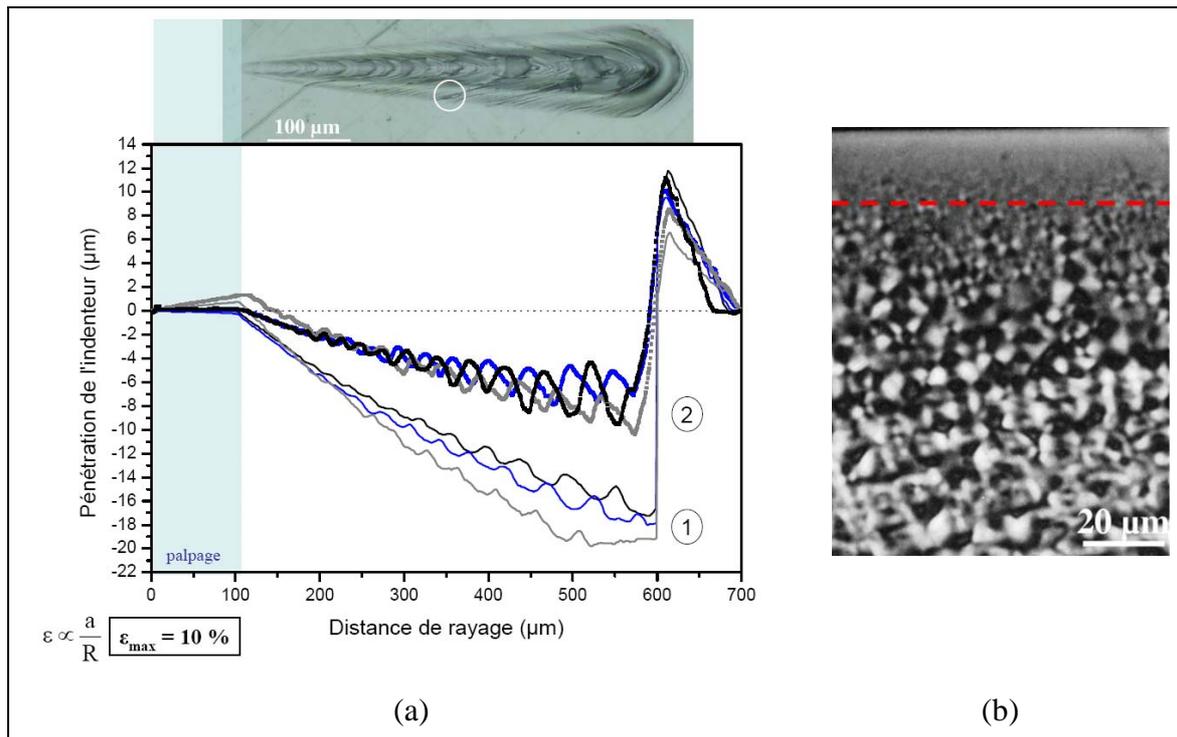


Figure 30 : Observation en microscopie optique d'une rayure à charge croissante, à l'aide d'un indenteur sphérique. Sous l'image, courbes correspondant aux 2 étapes principales du test : (1) enfoncement en fonction de la distance pendant l'essai (trait fin), (2) profil après décharge (sillon résiduel, trait épais)

(b) illustration de la profondeur de pénétration maximale de l'indenteur (représentée par le trait pointillé) au cours du rayage à charge croissante en fonction de la microstructure des pièces injectées

IV. 2. Les différentes couches

Après avoir constaté dans le cas de fortes déformations que le comportement à la rayure de notre matériau est influencé par sa microstructure, nous allons nous intéresser dans cette partie à l'étude en rayage de chaque couche individuellement.

De la même manière qu'en indentation, des essais de rayage à charge constante, de 10 mN, ont été réalisés sur la tranche des pièces, dans les différentes couches, repérées préalablement par microscopie optique, dans la direction TD. L'indenteur Berkovich, face en avant, raye la surface à une vitesse v fixée à 5 $\mu\text{m/s}$. Les tests ont été effectués 33 mois après la mise en œuvre des pièces.

La Figure 31 présente les micrographies, la pénétration pendant le rayage et la pénétration résiduelle, les profils de rayure transverses et la force tangentielle F_T , dans les différentes couches du PPI injecté. Le profil de rayure transverse est tracé par la même pointe juste après le rayage de la surface, à mi-longueur de la rayure. Les profils obtenus sur la peau ne sont pas représentés sur la figure car ils sont influencés par la résine, en contact avec les bords de l'échantillon, plus dure (*cf.* Figure 31a). La force tangentielle est mesurée pendant le rayage de la surface de l'échantillon. Il faut toutefois préciser que la force tangentielle F_T (ou le coefficient de frottement) mesurée lors du rayage d'un échantillon avec un indenteur Berkovich orienté face en avant, est essentiellement représentative des propriétés élastoplastiques du matériau. En effet, le coefficient de frottement peut être déterminé géométriquement, il a alors une valeur constante, de 0,46 (qui est fonction de l'angle de l'indenteur et de la charge normale appliquée), avec l'hypothèse que le frottement dans le contact entre l'indenteur et la matière est négligeable devant la force de poussée de la matière. Ainsi, une diminution du coefficient de frottement, ou de F_T pour une charge normale constante (ce qui est notre cas), serait liée à la quantité de matière en arrière de l'indenteur, donc aux propriétés élastiques du matériau.

D'après les Figure 31a, c et d, les dimensions de rayure dans les différentes couches et les forces tangentielles semblent diminuer lorsqu'on s'éloigne de la surface.

D'autre part, la Figure 31b semble indiquer que le retour élastique dans la trace est légèrement plus important dans la peau : l'indenteur pénètre plus profondément dans cette zone, mais la profondeur résiduelle est identique quelle que soit la couche considérée.

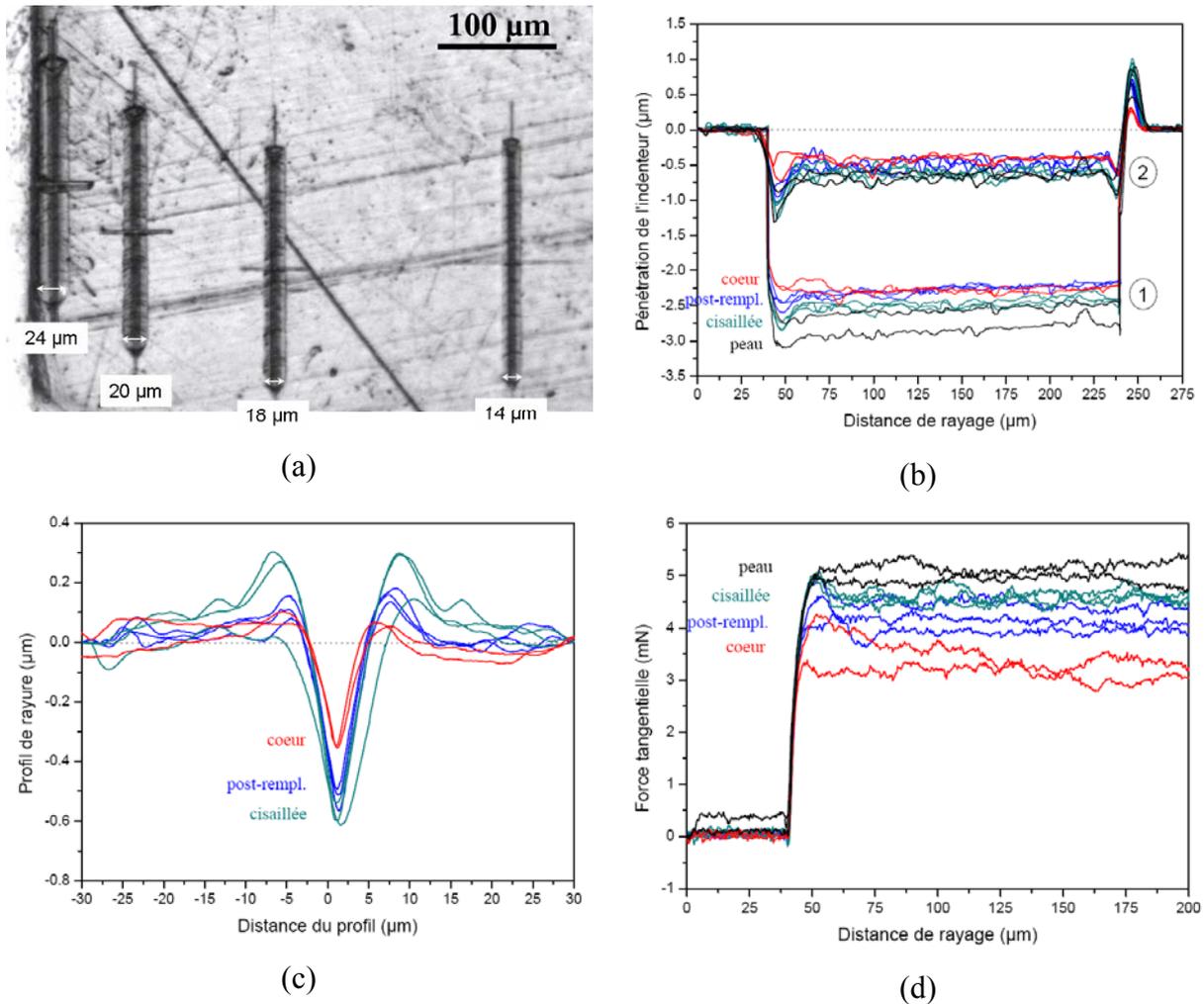


Figure 31 : (a) micrographies de la pièce rayée, (b) pénétration de l'indenteur pendant le rayage et pénétration résiduelle, (c) Profils transverses de rayure et (d) force tangentielle, sur des échantillons TD dans les 4 couches du PPI injecté

Pour compléter ces résultats, la dureté de rayage H_r a été évaluée, d'après la définition présentée dans le chapitre I -B : $H_r = \frac{F_T}{A_T}$ avec F_T la force tangentielle présentée ci-dessus, et A_T , l'aire de contact projetée tangentielle, calculée par construction géométrique à partir de la largeur de rayure L : $A_T = \frac{L^2}{4\sqrt{3} \cdot \tan \Psi}$ avec Ψ l'angle entre la face avant de l'indenteur et la verticale ($\Psi = 65,3^\circ$ dans le cas d'un indenteur Berkovich) (cf. chapitre II).

La Figure 32 présente l'évolution de ce paramètre, H_r , en fonction de la vitesse de déformation, pour les différentes couches. On rappelle que la vitesse de déformation est définie par $\dot{\varepsilon} = \frac{v}{L}$, avec L la largeur de la rayure mesurée à hauteur des bourrelets.

Les différences de dureté du cœur dans les directions FD et TD sont négligeables devant leurs écart-types. Sont rapportées également sur cette figure les valeurs de dureté des différentes couches obtenues lors des essais d'indentation à une vitesse $\frac{\dot{P}}{P}$ de $0,03 \text{ s}^{-1}$ (cf. §II.

2) correspondant à une vitesse de déformation de $0,015 \text{ s}^{-1}$. Les résultats sur les échantillons FD et TD sont tous deux présentés, bien qu'ils soient difficilement discernables à l'échelle de la figure.

Odoni [35] et Bertrand-Lambotte [36] ont montré une équivalence entre des valeurs de dureté en indentation et de dureté de rayage, pour une même vitesse de déformation, et à partir des mêmes définitions de duretés que celles utilisées dans notre étude.

On peut observer que la dureté augmente lorsqu'on s'éloigne de la surface de l'échantillon et lorsque la vitesse de déformation augmente. Les valeurs de dureté de rayage sont cependant très proches pour la couche de post-remplissage et le cœur.

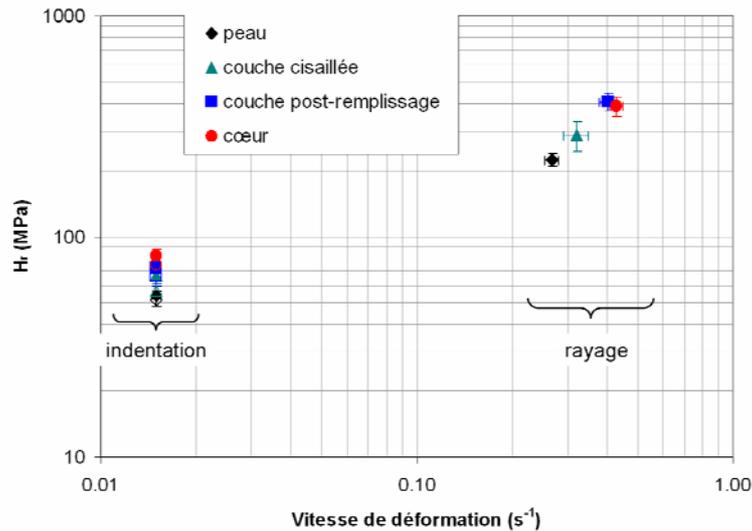


Figure 32 : Dureté de rayage en fonction de la vitesse de déformation, dans les 4 couches du PPI injecté (Indentation : données FD en motif plein et TD en motif creux)

Ces paramètres, largeur de rayure, force tangentielle (ou coefficient de frottement) et dureté de rayage, sont classiquement utilisés dans la littérature pour caractériser la résistance à la rayure ([34, 37-51]). A partir de ces critères, on pourrait déduire que la couche de post-remplissage et le cœur sont plus résistants à la rayure. Toutefois, ces critères ne tiennent pas compte du caractère fragile ou ductile du matériau : un matériau plus dur, donc plus résistant à la rayure d'après ces critères, peut également être plus fragile.

Ainsi, le paramètre H^2/E a été déterminé dans ces différentes couches, à partir des résultats de nanoindentation. La Figure 33 présente les variations de la largeur de rayure (déterminée par microscopie optique) (Figure 33a) et de la force tangentielle (Figure 33b) en fonction du paramètre H^2/E . Ce dernier augmente de la peau vers le cœur, de manière similaire aux propriétés prises séparément. Sur la Figure 33a, nous remarquons que la largeur de rayure diminue de manière linéaire lorsque le paramètre H^2/E augmente. D'autre part, d'après la Figure 33b, la force tangentielle diminue lorsque H^2/E augmente. Avec ce paramètre, la peau serait alors la couche la plus résistante à la rayure, car l'énergie dont elle dispose pour amorcer une fissure est la plus faible (*cf.* chapitre I -B). De plus, la peau disposerait principalement d'une énergie élastique, bénéfique pour limiter les dimensions résiduelles de la rayure (grande recouvrance élastique). Il subsiste alors une contradiction puisque les dimensions de rayure résiduelles sont les plus faibles à cœur. Le paramètre H^2/E doit donc être utilisé avec précautions. Il est à comparer à une énergie de fracture du matériau : le matériau est résistant à la rayure si H^2/E est faible devant cette énergie de fracture. Dans le cas de nos pièces hétérogènes, nous ne pouvons pas connaître G_C pour

chaque couche. Dans ce cas de figure, le paramètre H^2/E ne semble pas pertinent pour caractériser le comportement à la rayure.

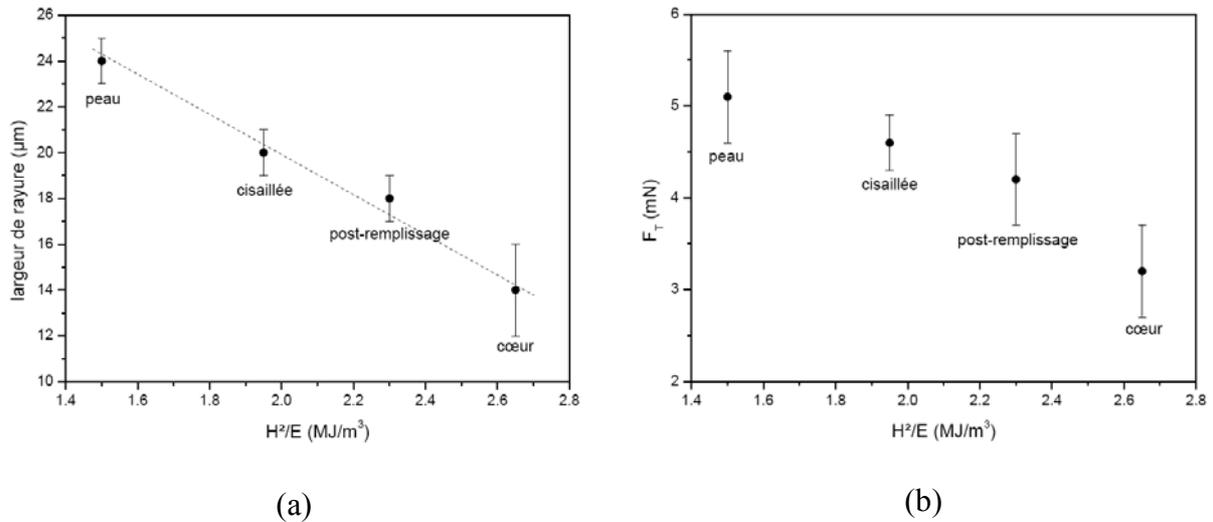


Figure 33 : (a) Largeur de rayure mesurée par microscopie optique (Figure 31a) et (b) force tangentielle en fonction de H^2/E , calculé à partir des valeurs de E^* et H sur la tranche de l'échantillon TD

Afin de chercher des liens entre comportement à la rayure et propriétés mécaniques, nous avons représenté ces mêmes données, largeur de rayure et force tangentielle, en fonction des propriétés élastoplastiques des différentes couches, exprimées en E/H . D'après la Figure 34a, nous remarquons que la largeur de rayure diminue (en s'éloignant de la surface de l'échantillon) lorsque E/H diminue. D'autre part, la Figure 34b présente F_T en fonction de E/H des différentes couches. A nouveau, F_T diminue (en s'éloignant de la surface de l'échantillon) lorsque E/H diminue. Nous confirmons ici la relation qui existe entre F_T et les propriétés élastoplastiques du matériau. La Figure 34c montre enfin que la largeur de rayure semble évoluer linéairement avec la force tangentielle.

Nous avons mis en évidence deux approches possibles dans la suite de ce travail, pour déterminer le(s) matériau(x) le(s) plus résistant(s) à la rayure :

(i) si le matériau n'est pas fragile, nous utiliserons les mêmes critères de résistance à la rayure que ceux présentés dans la littérature, c'est-à-dire les dimensions de rayure et la dureté (ou E/H) principalement ;

(ii) si le matériau présente un caractère fragile, nous rechercherons H^2/E le plus faible.

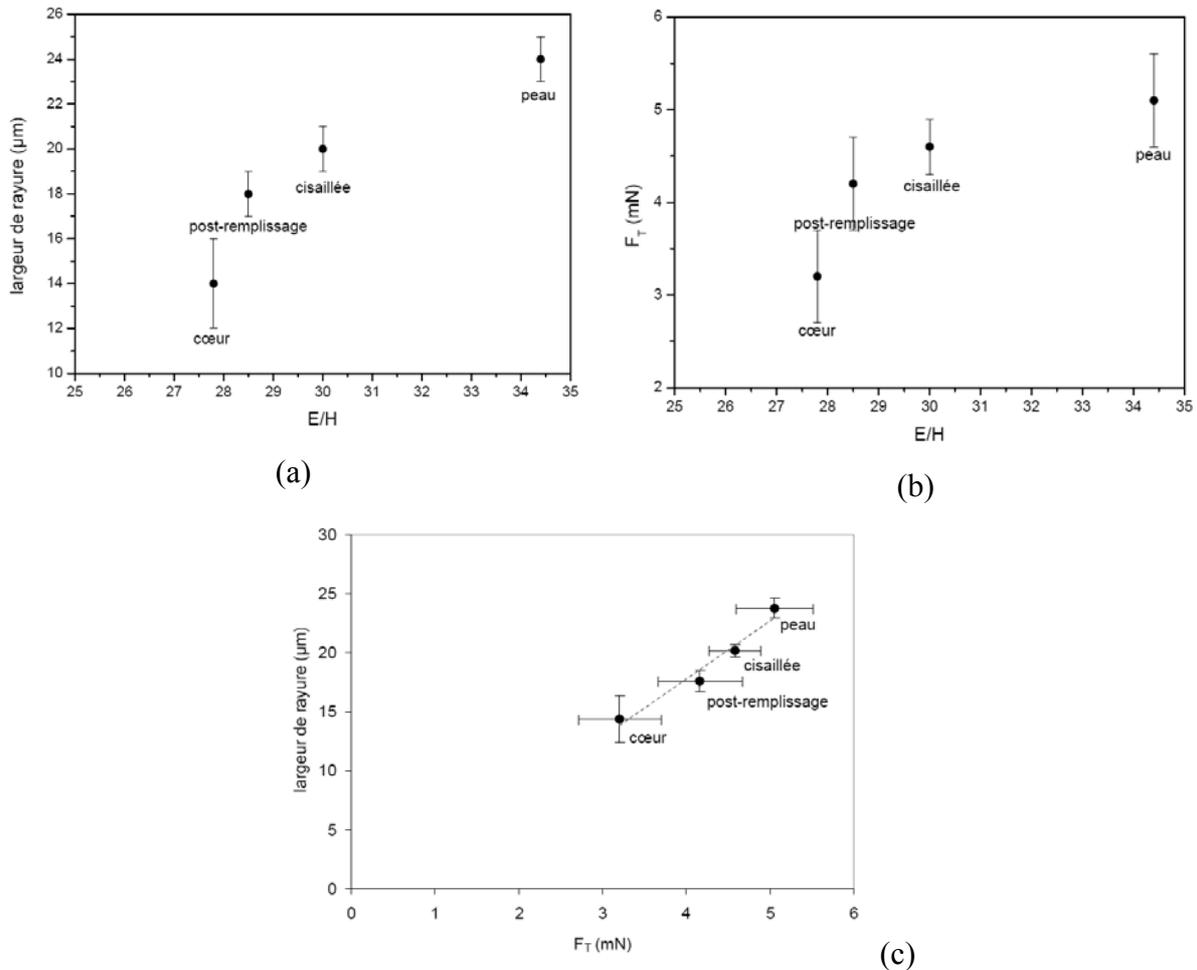


Figure 34 : (a) Largeur de rayure mesurée par microscopie optique (Figure 31a) et (b) force tangentielle en fonction de E/H , déterminées à partir des valeurs de E^* et H sur la tranche de l'échantillon TD. (c) Largeur de rayure en fonction de la force tangentielle

IV. 3. Rayage de la surface

Pour se rapprocher de la problématique industrielle, nous allons caractériser le rayage de la surface du PPI injecté. Deux types d'essais de rayure ont été réalisés, à l'aide d'un indenteur Berkovich face en avant. Il s'agit d'une part d'essais à une vitesse de $10 \mu\text{m/s}$, pour des charges de 5, 10, 50 et 100 mN ; d'autre part d'essais à une charge constante de 10 mN , avec des vitesses de 1, 10, 20 et $50 \mu\text{m/s}$. La Figure 35 présente l'évolution de la dureté de rayage en fonction de la vitesse de déformation, pour ces deux séries d'essais.

Il est possible de décrire l'évolution de la dureté en fonction de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ par une loi puissance de type Norton-Hoff, c'est-à-dire $H \propto \dot{\epsilon}^{1/n}$, avec n l'indice de viscoplasticité. Cet indice permet d'évaluer le caractère viscoplastique du matériau. Si $1/n \approx 1$ (*i.e.* n tend vers 1), le matériau possède un comportement visqueux, et si $1/n$ tend vers 0 (*i.e.* $n \gg 1$), le matériau est plastique. D'après la Figure 35, on obtient $n = 1/0,09 \approx 11$.

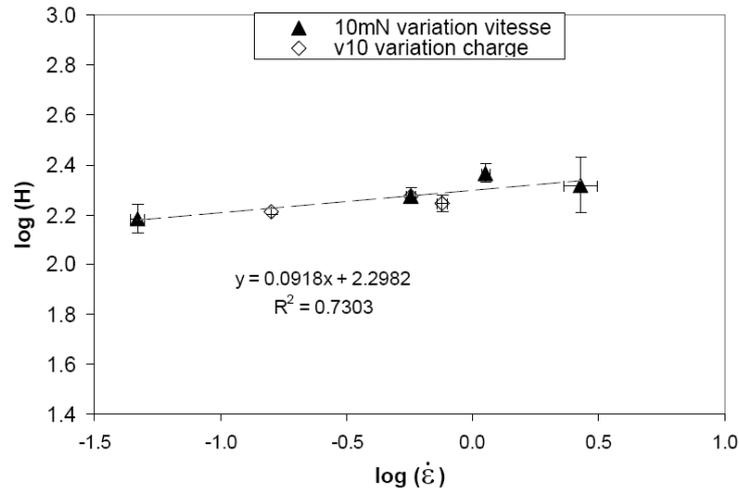


Figure 35 : Evolution de la dureté en fonction de la vitesse de déformation, à partir d'essais à différentes charges (vitesse fixée à $10 \mu\text{m/s}$) et à différentes vitesses (charge fixée à 10mN)

En ce qui concerne l'élasticité du matériau, dans le cas du PPI injecté, les valeurs de recouvrance élastique varient entre 60 et 80 %. Ce résultat concerne aussi bien les essais en surface, que les tests dans les différentes couches. Bien que ces valeurs ne soient que des estimations, elles restent élevées, on peut donc considérer que ce matériau possède un caractère élastique marqué, dans les conditions expérimentales utilisées.

IV. 4. Conclusions sur le comportement en rayure du PPI injecté

En rayage, la déformation permanente de la surface du PPI injecté est principalement ductile. Les observations de rayure à charge croissante à l'aide de différents indenteurs, donc à différentes valeurs de déformation, ne permettent pas d'observer une transition de type ductile – fragile, bien qu'un copeau se forme aux plus grandes déformations. Toutefois, on a pu constater une transition de comportement en rayure que nous avons associée au changement de microstructure entre la peau et la couche cisailée.

L'étude en rayage des différentes couches du PPI injecté a mis en évidence des différences de comportement. Les dimensions de rayure (largeurs et profondeurs) et la force tangentielle diminuent de la peau vers le cœur. Nous avons pu relier la diminution de F_T avec une diminution des propriétés élastoplastiques E/H , lorsque l'on s'éloigne de la surface. En revanche, le paramètre H^2/E varie de manière inverse. Dans la littérature, les dimensions de rayure et une force tangentielle plus faibles sont classiquement corrélées à une meilleure résistance à la rayure. Le paramètre H^2/E et la recouvrance élastique seraient pourtant des éléments à prendre en compte pour quantifier la résistance à la rayure. Pour tenter de répondre au mieux à la problématique, il faudra être capable de définir le caractère ductile ou fragile du matériau. Limiter la valeur de H^2/E présentera donc un intérêt dans le cas d'un matériau qui tend vers un comportement fragile, alors qu'une approche classique pourra être suivie si le matériau est ductile.

L'étude de la surface a permis d'observer que la dureté de rayage semble évoluer selon une loi puissance de type Norton-Hoff, avec un indice de viscoplasticité d'environ 11. Par ailleurs, le paramètre H^2/E n'est pas constant dans la peau, hormis dans les 3 premiers microns, comme cela avait été montré pour les propriétés mécaniques prises individuellement.

V. Synthèse et discussions

Le PPI injecté a été étudié dans le cadre d'une démarche globale de caractérisation structurale et mécanique. Pour cela, l'étude s'est orientée à la fois sur la structure hétérogène multicouches de ce polymère injecté, mais également sur sa surface, siège des rayures.

L'étude de la microstructure a permis de mettre en évidence l'existence de 4 couches : la peau, la couche cisailée, la couche de post-remplissage et le cœur. Les variations du taux de cristallinité ont pu être mises en relation avec les variations des propriétés mécaniques. En première approximation, le module d'Young réduit et la dureté, déterminés par nanoindentation, semblent augmenter proportionnellement avec le taux de cristallinité.

La peau est la couche présentant le plus faible taux de cristallinité. Elle serait constituée d'une phase cristalline hors d'état d'équilibre ou mésomorphe. Ses propriétés mécaniques et sa valeur de H^2/E sont les plus faibles. Nous avons également montré que ses propriétés ne sont pas constantes ; elles augmentent depuis la surface. Prendre en compte l'influence des sous-couches ne suffit pas à expliquer ce résultat. On peut donc supposer une structure hétérogène au sein même de cette couche.

La couche cisailée est légèrement plus cristalline. L'étude structurale a mis en évidence une orientation des entités cristallines, confirmée par l'anisotropie de ses propriétés mécaniques.

La couche de post-remplissage et le cœur sont deux couches de structure proche. Le taux de cristallinité de ces deux couches est supérieur à ceux des deux couches les plus externes. Leur comportement à la rayure semble par ailleurs similaire. La largeur de rayure et la force tangentielle sont plus faibles que dans les couches de surface, mais les valeurs du paramètre H^2/E sont plus élevées.

Nous avons également mis en évidence que le PPI injecté possède des propriétés viscoélastiques significatives. D'une part, la recouvrance élastique lors d'un essai de rayage à l'aide d'un indenteur Berkovich ou d'une sphère est élevée, de 60 à 80 %. D'autre part, nous avons pu constater une évolution nette de la structure et des propriétés mécaniques de pièces conservées plusieurs mois à température ambiante. Ce résultat a été associé à une réorganisation de la structure cristalline avec le temps, vers des entités cristallines plus épaisses et/ou parfaites, ce qui a pour effet de rigidifier le matériau.

Le paramètre H^2/E nous donne des indications qualitatives sur la résistance à la rayure d'un matériau, à travers la quantité d'énergie disponible par le matériau pour atteindre sa limite fragile. Plus H^2/E est faible, plus l'énergie disponible est faible, donc le matériau pourra difficilement se fissurer. D'après nos résultats, il semblerait qu'un faible H^2/E serait corrélé à une recouvrance élastique élevée. Toutefois, nous avons pu voir que la peau du PPI injecté a des propriétés mécaniques plus faibles que les autres couches qui conduisent à des dimensions de rayure plus importantes. En contrepartie, les dimensions de rayure dans le cœur sont plus faibles, et les propriétés mécaniques du cœur sont accrues. Il faudrait donc valider, selon le matériau, la pertinence du paramètre H^2/E ; il est probable que si un matériau est fortement ductile, ce paramètre soit inutilisable tel quel. De plus, nous avons noté que les écarts en rayage entre les différentes couches sont faibles. Il faut donc envisager d'étudier d'autres matériaux, de structures plus contrastées. C'est ce que nous proposons de faire dans le dernier chapitre de cette étude, qui présentera les différentes voies exploratoires pour améliorer la résistance à la rayure du polypropylène injecté.

Outre le choix des paramètres pertinents pour caractériser la résistance à la rayure, il reste à ce stade un certain nombre de questions en suspens. Quelles doivent être la structure et les propriétés mécaniques du PPI pour qu'il soit considéré comme résistant à la rayure ? A quelle échelle d'analyse doit-on se placer pour corréler structure – propriétés – résistance à la rayure ? Quelle est l'influence du taux de cristallinité ? De la dimension des entités cristallines ? De l'épaisseur des lamelles cristallines ? De la nature de la phase cristalline ? A une échelle plus mésoscopique, quelle est l'influence de la rugosité de surface ? Le prochain chapitre a pour but de répondre dans la mesure du possible à ces interrogations.

Références bibliographiques du chapitre III

1. M.R. Kantz, H.D. Newman, and F.H. Stigale, "The Skin-Core Morphology and Structure-property Relationships in Injection-Molded Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science* **vol. 16**, p. 1249-1260 (1972)
2. J.P. Trotignon and J. Verdu, "Skin-core structure-fatigue behavior relationships for injection-molded parts of polypropylene. I. influence of molecular weight and injection conditions on the morphology", *Journal of Applied Polymer Science* **vol. 34**, p. 1-18 (1987)
3. P. Zipper, A. Janosi, W. Geymayer, E. Ingolic, and E. Fleischmann, "Comparative X-Ray Scattering, Microscopical, and Mechanical Studies on Rectangular Plates Injection Molded From Different Types of Isotactic Polypropylene", *Polymer Engineering and Science* **vol. 36**, 4 p. 467-482 (1996)
4. R. Mendoza, *Morphologies induites dans les pièces en polyoléfine moulées par injection*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers (2005)
5. R. Pantani, I. Coccorullo, V. Speranza, and G. Titomanlio, "Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers", *Progress in Polymer Science* **vol. 30**, p. 1185-1222 (2005)
6. G. Kalay and M.J. Bevis, "Processing and Physical Property Relationships in Injection-molded Isotactic Polypropylene. 2. Morphology and Crystallinity", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **vol. 35**, p. 265-291 (1997)
7. J.-W. Housmans, "Structure-property relations in molded, nucleated isotactic polypropylene", *Polymer* **vol.**, p. (Accepté)
8. E.S. Clark and J.E. Spruiell, "Unlimited flex life in the molded-in hinge in polypropylene: a structural hypothesis", *Polymer Engineering and Science* **vol. 16**, 3 p. 176-181 (1976)
9. D.R. Fitchmun and Z. Mencik, "Morphology of injection-molded polypropylene", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **vol. 11**, p. 951-971 (1973)
10. M. Fujiyama, T. Wakino, and Y. Kawasaki, "Structure of skin layer in injection-molded polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science* **vol. 35**, p. 29-49 (1988)
11. Z. Mencik and D.R. Fitchmun, "Texture of injection-molded polypropylene", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **vol. 11**, p. 973-989 (1973)
12. B.A.G. Schrauwen, L.C.A. v. Breemen, A.B. Spoelstra, L.E. Govaert, G.W.M. Peters, and H.E.H. Meijer, "Structure, Deformation, and Failure of Flow-Oriented Semicrystalline Polymers", *Macromolecules* **vol. 37**, p. 8618-8633 (2004)
13. D.R. Norton and A. Keller, "The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene", *Polymer* **vol. 26**, p. 704-716 (1985)
14. J. Varga, "Supermolecular structure of isotactic polypropylene", *Journal of Materials Science* **vol. 27**, p. 2557-2579 (1992)
15. N. Billon, V. Henaff, E. Pelous, and J.-M. Haudin, "Transcrystallinity effects in high-density polyethylene. I. Experimental observations in differential scanning calorimetry analysis", *Journal of Applied Polymer Science* **vol. 86**, p. 725-733 (2002)
16. G.A. Andreev and M. Hartmanova, "Flotation method of precise density measurements", *Physica Status Solidi. A-Applied Research* **vol. 116**, 2 p. 457-468 (1989)
17. L. Lundberg, Y. Sjönell, B. Stenberg, B. Terselius, and J.-F. Jansson, "Influence of microtomy on measurements of orientation", *Polymer Testing* **vol. 13**, p. 441-459 (1994)

18. D. Tranchida and S. Piccarolo, "Relating morphology to nanoscale mechanical properties: from crystalline to mesomorphic iPP", *Polymer* **vol. 46**, p. 4032-4040 (2005)
19. A. Turner Jones, J.M. Aizlewood, and D.R. Beckett, "Crystalline forms of isotactic polypropylene", *Die Makromolekulare Chemie* **vol. 75**, p. 134-158 (1964)
20. B. Wunderlich, *Crystal structure, Morphology, Defects*. Macromolecular Physics, ed. A. Press. Vol. 1. 1973, New York and London. 549.
21. R. El Otmani, *Etude du refroidissement d'un polymère fondu sur une paroi métallique froide : influence des paramètres d'interface*, Thèse de Doctorat, INSA (En cours)
22. L. Balzano, *Flow induced crystallization of polyolefins*, Thèse de Doctorat, Eindhoven University of Technology (2008)
23. R.H. Somani, L. Yang, and B.S. Hsiao, "Effects of high molecular weight species on shear-induced orientation and crystallization of isotactic polypropylene", *Polymer* **vol. 47**, 15 p. 5657-5668 (2006)
24. T. Labour, *Microstructure et comportement mécanique du polypropylène chargé*, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (1999)
25. F.J. Balta Calleja, J. Martinez Salazar, H. Cackovic, and J. Loboda-Cackovic, "Correlation of hardness and microstructure in unoriented lamellar polyethylene", *Journal of Materials Science* **vol. 16**, p. 739-751 (1981)
26. A. Flores, F.J. Balta Calleja, and D.C. Bassett, "Microhardness studies of chain-extended PE: I. Correlations to microstructure", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **vol. 37**, p. 3151-3158 (1999)
27. F.J. Balta Calleja and S. Fakirov, *Microhardness of polymers*. 2000, Cambridge: Cambridge University Press.
28. A. Flores, J. Aurrekoetxea, R. Gensler, H.H. Kausch, and F.J. Balta Calleja, "Microhardness-structure correlation of iPP/EPR blends: influence of molecular weight and EPR particle content", *Colloid Polymere Science* **vol. 276**, p. 786-793 (1998)
29. A. Flores, F. Ania, and F.J. Balta Calleja, "From the glassy state to ordered polymer structures: A microhardness study", *Polymer* **vol. 50**, p. 729-746 (2009)
30. T. Asano, F.J. Balta Calleja, A. Flores, M. Tanigaki, M. Forhad Mina, C. Sawatari, H. Itagaki, H. Takahashi, and I. Hatta, "Crystallization of oriented amorphous poly(ethylene terephthalate) as revealed by X-ray diffraction and microhardness", *Polymer* **vol. 40**, p. 6475-6484 (1999)
31. R.J. Samuels, *Structured polymer properties*, ed. Wiley. 1974, New York.
32. J. Fiebig, M. Gahleitner, C. Paulik, and J. Wolfschwenger, "Ageing of polypropylene: processes and consequences", *Polymer Testing* **vol. 18**, p. 257-266 (1999)
33. J.L. Loubet, *Etude des courbes d'indentation - Cas du poinçon conique et de la pyramide Vickers*, Thèse de Doctorat, Claude Bernard-Lyon I (1983)
34. B.J. Briscoe, "Isolated contact stress deformations of polymers: the basis for interpreting polymer tribology", *Tribology International* **vol. 31**, 1-3 p. 121-126 (1998)
35. L. Odoni, *Propriétés mécaniques et effets d'échelle*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (1999)
36. P. Bertrand-Lambotte, *Sur les mécanismes de rayure des vernis de finition automobile*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (2001)
37. B.J. Briscoe, P.D. Evans, E. Pelillo, and S. Sinha, "Scratching maps for polymers", *Wear* **vol. 200**, p. 137-147 (1996)

38. B.J. Briscoe, E. Pelillo, and S.K. Sinha, "Scratch Hardness and Deformation Maps for Polycarbonate and Polyethylene", *Polymer Engineering and Science* **vol. 36**, 24 p. 2996-3005 (1996)
39. P.J. Blau, W.C. Oliver, and L. Snead, "The scanning micro-sclerometer: a new method for scratch hardness mapping", *Tribology International* **vol. 30**, 7 p. 483-490 (1997)
40. V. Jardret, *Apport des techniques sclérométriques à la caractérisation des propriétés mécaniques ds surfaces*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (1996)
41. V. Jardret, H. Zahouani, J.L. Loubet, and T.G. Mathia, "Understanding and quantification of elastic and plastic deformation during a scratch test", *Wear* **vol. 218**, p. 8-14 (1998)
42. S. Ducret, C. Pailler-Mattéi, V. Jardret, R. Vargiolu, and H. Zahouani, "Friction characterisation of polymers abrasion (UHMWPE) during scratch tests: single and multi-asperity contact", *Wear* **vol. 255**, p. 1093-1100 (2003)
43. H. Ichimura and Y. Ishii, "Effects of indenter radius on the critical load in scratch testing", *Surface and Coatings Technology* **vol. 165**, p. 1-7 (2003)
44. M. Wong, A. Moyse, F. Lee, and H.J. Sue, "Study of surface damage of polypropylene under progressive loading", *Journal of Materials Science* **vol. 39**, p. 3293-3308 (2004)
45. A. Chateauinois, M.C. Baietto-Dubourgb, C. Gauthier, and R. Schirrer, "In situ analysis of the fragmentation of polystyrene films within sliding contacts", *Tribology International* **vol. 38**, p. 931-942 (2005)
46. A. Dasari, J. Rohrmann, and R.D.K. Misra, "Micro- and Nanoscale Evaluation of Scratch Damage in Poly(propylene)s", *Macromolecular Materials and Engineering* **vol. 287**, 12 p. 889-903 (2002)
47. R.S. Hadal and R.D.K. Misra, "Scratch deformation behavior of thermoplastic materials with significant differences in ductility", *Materials Science and Engineering A* **vol. 398**, p. 252-261 (2005)
48. M. Tanniru, R.D.K. Misra, K. Berbrand, and D. Murphy, "The determining role of calcium carbonate on surface deformation during scratching of calcium carbonate-reinforced polyethylene composites", *Materials Science and Engineering A* **vol. 404**, p. 208-220 (2005)
49. S. Zokaei, R. Lesan Khosh, and R. Bagheri, "Study of scratch resistance in homo- and co-polypropylene filled with nanometric calcium carbonate", *Materials Science and Engineering A* **vol. 445-446**, p. 526-536 (2007)
50. K.S. Kanaga Karuppiah, A.L. Bruck, S. Sundararajan, J. Wang, Z. Lin, Z.-H. Xu, and X. Li, "Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene as a function of polymer crystallinity", *Acta Biomaterialia* **vol. 4**, 5 p. 1401-1410 (2008)
51. E. Moghbelli, R.L. Browning, W.-J. Boo, S.F. Hahn, L.J.E. Feick, and H.-J. Sue, "Effects of molecular weight and thermal history on scratch behavior of polypropylene thin sheets", *Tribology International* **vol. 41**, p. 425-433 (2008)

Chapitre IV

Voies exploratoires pour l'amélioration de la résistance à la rayure

Plusieurs pistes ont été envisagées dans le but de comprendre et d'améliorer le comportement à la rayure du polypropylène. La première approche est liée au processus de mise en œuvre. En effet, faire varier les conditions d'injection modifie la microstructure.

Pour remédier aux problèmes lors de la mise en œuvre par injection des pièces, des plaques moulées par compression et ayant subi différents traitements thermiques ont été réalisées afin de simplifier notre étude.

Une autre voie concerne l'étude du polymorphisme du PPI. Nous allons détailler en particulier l'influence du développement de la phase β sur les propriétés mécaniques de surface du PPI. L'étude est réalisée à partir de plaques moulées par compression, riches en phase β grâce à l'ajout d'un agent nucléant, la γ -quinacridone (γ -QA).

Enfin, de nombreuses études bibliographiques et industrielles proposent l'ajout de charges pour améliorer la résistance à la rayure de polyoléfines. A partir d'un examen bibliographique succinct sur les modifications mécaniques induites par l'ajout de charges dans le polypropylène, nous avons analysé l'influence de deux charges, le noir de carbone et le carbonate de calcium.

L'exploration de ces diverses voies nous permettra d'identifier des paramètres pertinents pour caractériser la résistance à la rayure des polyoléfines. Nous serons alors en mesure de définir quelle(s) structure(s) sera(en)t à privilégier pour améliorer cette propriété.

I.	Influence des conditions de mise en œuvre.....	169
I. 1.	<i>Choix des conditions d'injection pertinentes.....</i>	<i>169</i>
I. 2.	<i>Influence de la température de la matière</i>	<i>171</i>
I. 2. a)	<i>Microstructure des pièces.....</i>	<i>171</i>
I. 2. b)	<i>Propriétés mécaniques des pièces</i>	<i>174</i>
I. 2. c)	<i>Comportement à la rayure</i>	<i>181</i>
I. 3.	<i>Conclusions</i>	<i>187</i>
II.	Influence des traitements thermiques.....	188
II. 1.	<i>Microstructure des plaques traitées thermiquement.....</i>	<i>188</i>
II. 2.	<i>Propriétés mécaniques des plaques traitées thermiquement</i>	<i>193</i>
II. 3.	<i>Comportement à la rayure</i>	<i>196</i>
II. 4.	<i>Conclusions</i>	<i>199</i>
III.	Influence des phases cristallines	201
III. 1.	<i>Etude bibliographique : influence de la phase β sur le rapport σ_y^2/E.....</i>	<i>201</i>
III. 2.	<i>Résultats expérimentaux.....</i>	<i>204</i>
III. 2. a)	<i>Microstructure des plaques de PPi contenant de la phase β.....</i>	<i>204</i>
III. 2. b)	<i>Propriétés mécaniques des plaques de PPi contenant de la phase β</i>	<i>208</i>
III. 2. c)	<i>Comportement à la rayure</i>	<i>209</i>
III. 3.	<i>Conclusions</i>	<i>213</i>
IV.	Influence de l'ajout de charges	215
IV. 1.	<i>Etude bibliographique.....</i>	<i>215</i>
IV. 1. a)	<i>Etude de la résistance à la rayure</i>	<i>215</i>
IV. 1. b)	<i>Effet des charges sur le paramètre σ_y^2/E</i>	<i>217</i>
IV. 1. c)	<i>Conclusions</i>	<i>220</i>
IV. 2.	<i>Résultats expérimentaux.....</i>	<i>221</i>
IV. 2. a)	<i>Morphologie et microstructure de pièces chargées</i>	<i>221</i>
IV. 2. b)	<i>Propriétés mécaniques des pièces chargées</i>	<i>225</i>
IV. 2. c)	<i>Comportement à la rayure</i>	<i>228</i>
IV. 3.	<i>Conclusions</i>	<i>232</i>

V.	Discussion	233
<i>V. 1.</i>	<i>Limite ductile – fragile et effet d'échelle</i>	<i>233</i>
<i>V. 2.</i>	<i>Choix des paramètres pertinents pour caractériser la résistance à la rayure du PPI</i>	<i>234</i>
<i>V. 3.</i>	<i>Amélioration de la résistance à la rayure du PPI.....</i>	<i>237</i>
VI.	Conclusion	238

I. Influence des conditions de mise en œuvre

I. 1. Choix des conditions d'injection pertinentes

La morphologie finale d'une pièce injectée est fortement dépendante des conditions de mise en œuvre. Ainsi, pour accroître la résistance à la rayure de pièces injectées, la première voie envisagée concerne la variation des paramètres de mise en œuvre jugés influents sur la microstructure finale. Les paramètres sélectionnés à partir de l'étude bibliographique (chapitre I -A) et d'une étude préliminaire menée chez Alcan Packaging par N. Laforest [1], sont : la température de la matière injectée, la vitesse d'injection, la pression de maintien et le temps de refroidissement dans le moule. Bien que la température du moule soit également un paramètre influent, le dispositif expérimental utilisé chez notre partenaire industriel ne nous a pas permis de le faire varier. Le Tableau 1 présente les désignations des échantillons étudiés.

<i>Désignation</i>	<i>Paramètres d'injection</i>
PP-240 p2,2 5s v58	Paramètres standard
PP-220	Température matière 220°C
PP-260	Température matière 260°C
PP-p1	Pression de maintien 1 MPa
PP-p4	Pression de maintien 4 MPa
PP-3s	Temps de refroidissement 3 s
PP-20s	Temps de refroidissement 20 s
PP-v23	Vitesse d'injection 23 mm/s
PP-v80	Vitesse d'injection 80 mm/s

Tableau 1 : Désignation des différentes conditions d'injection des pièces

Les premières mesures des propriétés mécaniques de surface de ces différents échantillons sont présentées sur la Figure 1. Les essais ont été réalisés le même jour, une semaine après la mise en œuvre des pièces. Qu'il s'agisse du module d'Young réduit (Figure 1a) ou de la dureté (Figure 1b), les valeurs mesurées pour les différents échantillons augmentent en fonction de l'enfoncement. On note toutefois des comportements différents dans les deux premiers microns (courbes de module d'Young réduit) ou dans les quatre premiers microns (courbes de dureté) pour les différents échantillons.

Les valeurs obtenues sont proches, voire similaires pour certains échantillons, excepté pour le PP-220 qui se démarque nettement des autres échantillons. Afin de mettre en évidence l'influence des conditions de mise en œuvre, la Figure 2 présente les valeurs des propriétés mécaniques estimées à 2 μm et 10 μm d'enfoncement en fonction des conditions d'injection, prises séparément. Excepté pour le cas de la température de la matière, la variation des conditions d'injection fait apparaître un optimum pour chaque paramètre : environ 2 MPa pour la pression de maintien (Figure 2b), 5 s pour le temps de refroidissement (Figure 2c), et 58 mm/s pour la vitesse d'injection (Figure 2d), correspondant aux conditions dites

"standard". En revanche, globalement les propriétés mécaniques diminuent lorsque la température de la matière augmente (Figure 2a).

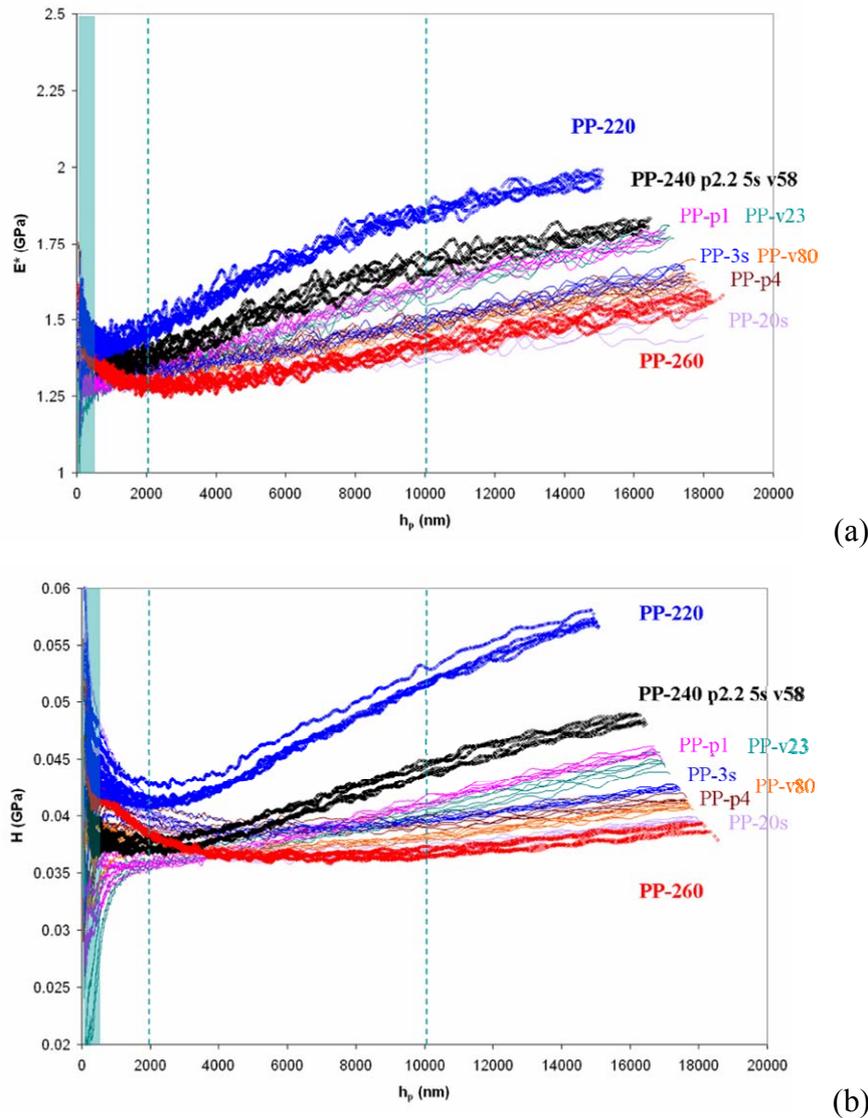


Figure 1 : (a) Module d'Young réduit et (b) dureté des PPI injectés selon les différentes conditions d'injection

Notons que l'influence de la pression de maintien et du temps de refroidissement sur les propriétés mécaniques est surprenante, car ces conditions auraient tendance à affecter en particulier les couches internes, alors que l'on mesure ici des propriétés en surface. Ce résultat semble confirmer que les propriétés mécaniques de surface, mesurées par nanoindentation, subissent l'influence de toutes les couches de la pièce. Il faudra en particulier être vigilant à propos des mesures de dureté : bien qu'elles concernent un enfoncement équivalent à h_p , il semblerait que les sous-couches contribuent également aux valeurs de dureté mesurées dans les premières dizaines de micromètres.

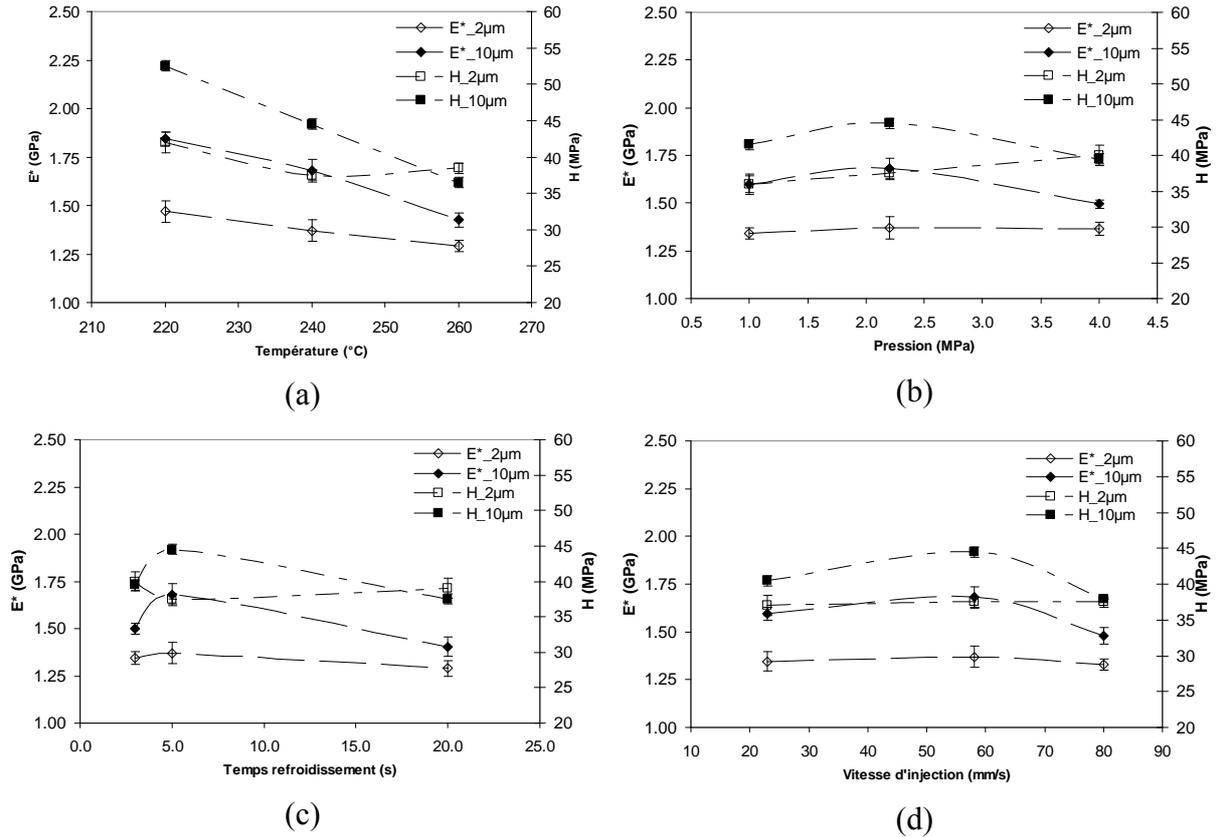


Figure 2 : Evolutions des propriétés mécaniques de surface, mesurées à 2 μm et 10 μm d'enfoncement à partir de la Figure 1, en fonction des conditions d'injection : (a) température de la matière, (b) pression de maintien, (c) temps de refroidissement, et (d) vitesse d'injection

Finalement, il ressort de ces résultats que la température de la matière présente une influence particulière sur les propriétés mécaniques des pièces injectées. En effet, lorsque la température augmente de 220 à 260°C, les propriétés mécaniques diminuent de manière non négligeable, d'environ 10 à 20 %. C'est pour cela qu'une étude plus détaillée de l'influence de ce paramètre sur la microstructure et les propriétés en rayage de ces pièces a été entreprise.

I. 2. Influence de la température de la matière

I. 2. a) Microstructure des pièces

La Figure 3 présente des observations par microscopie optique en lumière polarisée (MOLP) des pièces injectées à différentes températures : 220°C (PP-220), 240°C (PP-240), et 260°C (PP-260). Les traits en bleu indiquent les limites entre les différentes couches. On retrouve le même nombre de couches que dans le PPI mis en œuvre dans les conditions standard (PP-240, détaillé dans le chapitre III), qui sont : la peau, la couche cisailée, la couche de post-remplissage et le cœur. Pour l'échantillon PP-260, notons toutefois que la différenciation entre les couches cisailée et de post-remplissage n'est pas aisée.

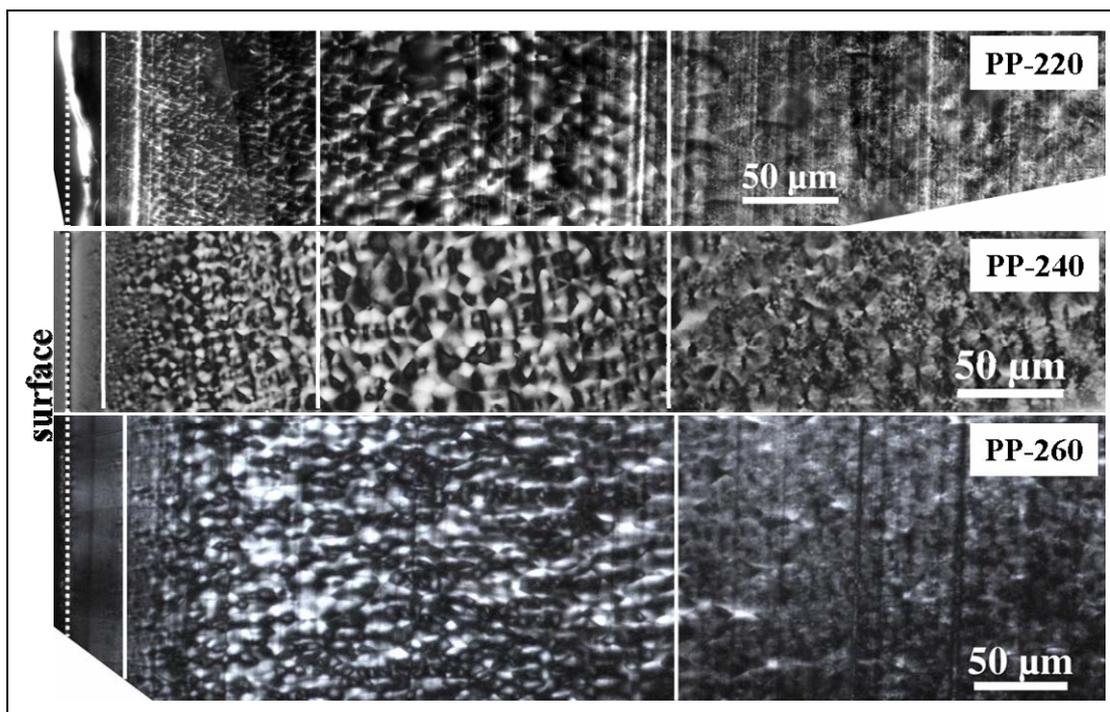


Figure 3 : Observations en MOLP des pièces injectées à différentes températures de matière.
En bleu, les limites entre couches

La Figure 4 présente une micrographie de l'échantillon PP-260 à un grossissement plus élevé, dans les 100 premiers microns depuis la surface. On constate que sous la peau, zone sans entités cristallines visibles, la structure cristalline semble proche de celle de la couche de post-remplissage du PPI standard, avec des sphérolites bien définis en forme de croix de Malte, d'environ 20 μm de diamètre. Entre ces deux couches, des entités cristallines de plus petites dimensions existent. Ce résultat pourrait suggérer que l'injection de la matière à haute température a tendance à limiter les phénomènes d'orientation et donc le développement de la couche dite "cisailée". Cette interprétation est cohérente avec les résultats de Kantz *et al.* [2] qui ont montré que les lamelles cristallines sont moins orientées dans des pièces injectées à 275°C que dans le cas de pièces injectées à 190°C. L'augmentation de la température de la matière favoriserait alors les phénomènes relaxationnels des chaînes au détriment de leur orientation. Ce point pourra être discuté lors d'analyses complémentaires en DRX-2D.

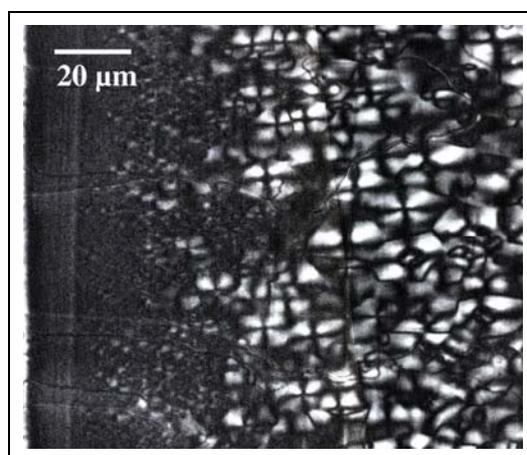


Figure 4 : Observations en MOLP du PP-260 (matière injectée à 260°C). La couche cisailée n'est pas visible entre la peau et la couche de post-remplissage

En revanche, quelle que soit la pièce considérée, on observe dans les couches internes, *i.e.* la couche de post-remplissage et le cœur, des sphérolites de dimension et nature semblables à ceux du PP-240.

A partir de la Figure 3, le Tableau 2 présente les épaisseurs mesurées des différentes couches pour ces trois échantillons. Les écart-types sont estimés à 10 μm sur la peau et la couche cisailée, et à 30 μm sur la couche de post-remplissage et le cœur. Les épaisseurs des 4 couches sont semblables pour les échantillons injectés aux basses températures (220 et 240°C). En revanche, l'épaisseur de la peau et de la couche de post-remplissage sont supérieures pour l'échantillon PP-260. Ce résultat semble en accord avec la littérature, et en particulier les travaux de Kantz *et al.* [2] et Fitchmun et Mencik [3] qui ont observé que l'épaisseur de la couche cisailée diminue lorsque la température de la matière augmente.

	<i>peau</i>		<i>couche cisailée</i>		<i>post-rempl.</i>		<i>cœur</i>	
	valeur (μm)	ép. relative						
PP-220	20	3 %	100	15 %	180	27 %	360	55 %
PP-240	20	3 %	100	16 %	180	28 %	340	53 %
PP-260	30	5 %	–	–	280	43 %	340	52 %

Tableau 2 : Epaisseurs des couches des échantillons mis en œuvre à trois températures matière différentes. Epaisseurs relatives par rapport à la somme des couches sur un même échantillon

Pour compléter ces résultats, des mesures du taux de cristallinité par DSC et par densimétrie (déterminé par la méthode de la poussée d'Archimède), sur les pièces massives, sont présentées sur la Figure 5. D'après les résultats de calorimétrie différentielle à balayage, il semblerait que le taux de cristallinité diminue lorsque la température augmente, passant de 70 à 63 % environ, alors qu'il reste constant en densimétrie, à une valeur d'environ 55 %. D'autre part, les thermogrammes présentés sur la Figure 6 montrent que les températures de fusion sont identiques pour les 3 échantillons. On suppose alors (*cf.* relation de Gibbs-Thomson décrite dans le chapitre II) une épaisseur et/ou une perfection moyenne des lamelles cristallines semblable quelle que soit la température à laquelle la matière a été injectée.

Ces résultats tendraient à montrer que les structures cristallines sont similaires dans les couches internes et plus épaisses (couche de post-remplissage et cœur) des différentes pièces. Des essais additionnels en DRX-2D seraient nécessaires pour confirmer cette observation.

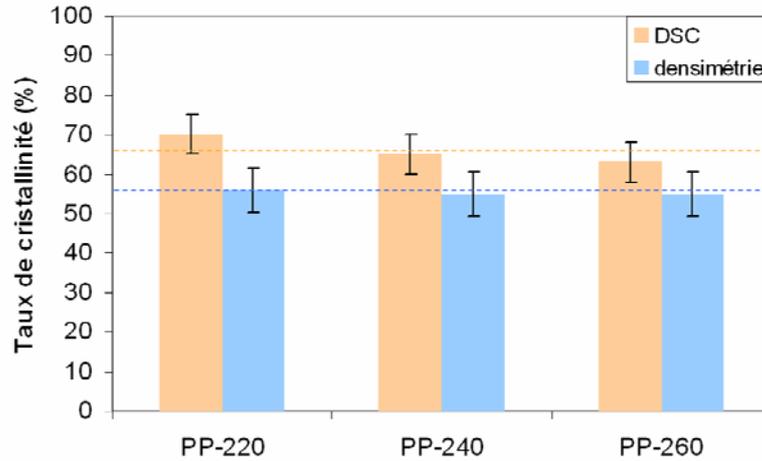


Figure 5 : Taux de cristallinité évalué sur les pièces injectées à différentes températures matière, à l'aide de deux techniques : DSC et densimétrie

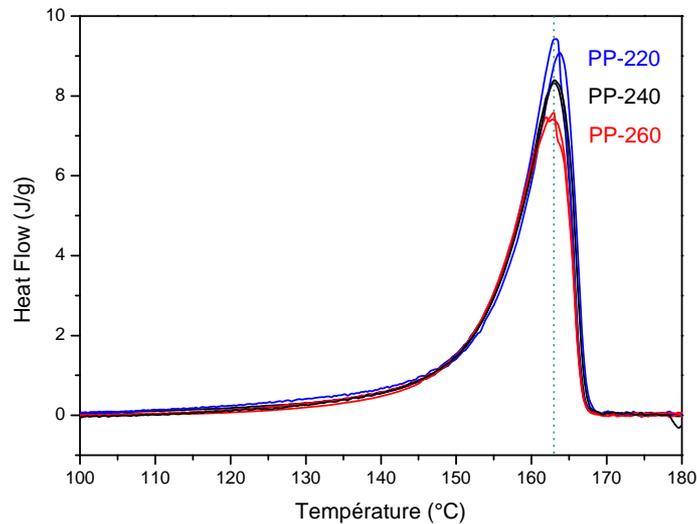


Figure 6 : Thermogrammes des pièces injectées à différentes température matière

Cette étude sur la microstructure des pièces injectées à différentes températures matière a principalement mis en évidence des différences d'épaisseurs des couches externes, résultats acquis à partir d'observations en microscopie optique en lumière polarisée de coupes microtomées sur la tranche des pièces. Il apparaît que lorsque la température de la matière augmente, la peau est plus épaisse, et la couche cisailée tend à diminuer voire à disparaître dans certaines conditions. En revanche, les couches internes seraient moins affectées par ce paramètre.

I. 2. b) Propriétés mécaniques des pièces

Après avoir décrit l'influence de la température matière sur la microstructure du PPI, nous allons maintenant analyser l'incidence de ce paramètre sur les propriétés mécaniques. Nous nous appuyons pour cela sur les résultats présentés au paragraphe I. 1. La Figure 7 présente l'évolution moyenne du module d'Young réduit et de la dureté en fonction de l'enfoncement depuis la surface, pour des pièces injectées à 220°C (PP-220), 240°C (PP-240) et 260°C (PP-260). Dans les trois cas, les valeurs des propriétés mécaniques en surface

(module d'Young réduit et dureté) augmentent avec l'enfoncement. Seule la dureté du PP-260 est quasiment constante avec l'enfoncement, au-delà des premiers microns. Notons que la profondeur d'indentation est inférieure mais proche de l'épaisseur de la peau.

Les propriétés mécaniques de l'échantillon standard PP-240 sont comprises entre celles de l'échantillon PP-220 et PP-260. Les écarts entre chaque échantillon sont d'environ 20 %. Ainsi une augmentation de la température de la matière induit une diminution des propriétés mécaniques en surface.

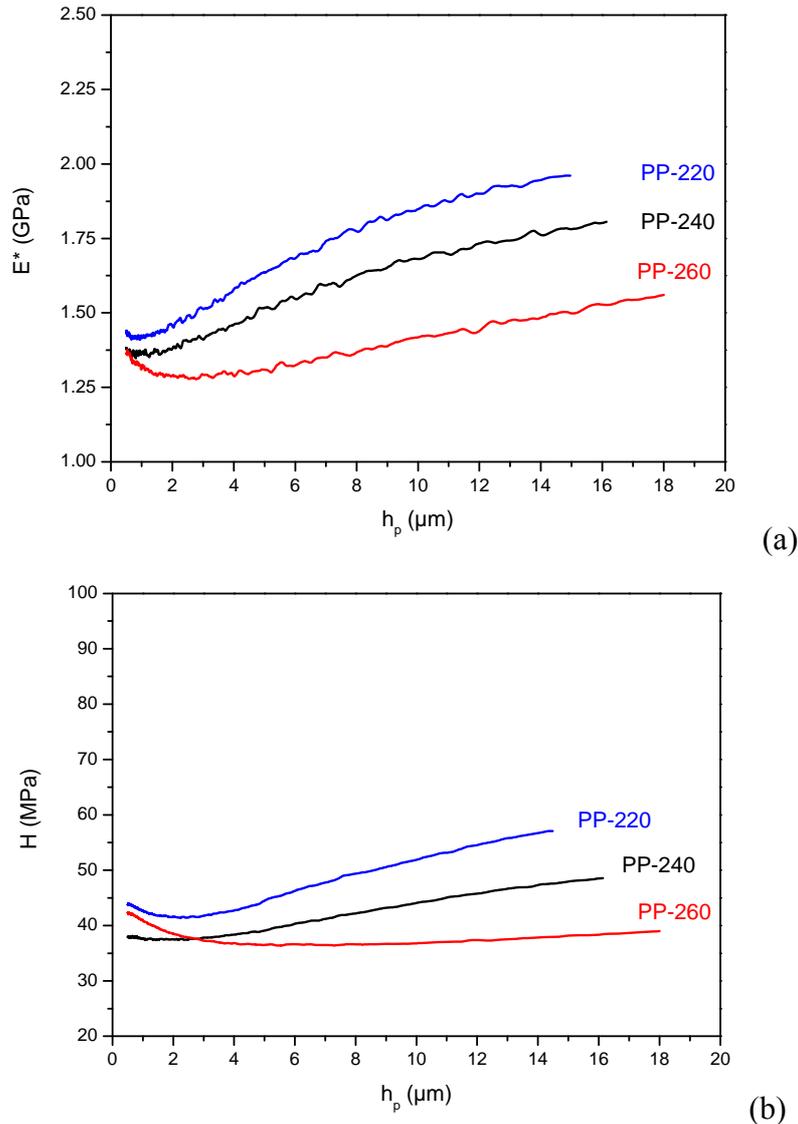


Figure 7 : (a) Module d'Young réduit et (b) dureté mesurés à la surface des pièces injectées à différentes températures de la matière (pièces non vieilles)

Il faut rappeler à ce stade de l'étude une différence importante de la zone sollicitée lorsqu'on considère le module d'Young réduit ou la dureté. La profondeur sollicitée en dureté, qui est une mesure des propriétés plastiques, est bien h_p . En revanche, dans le cas du module d'Young réduit, on interagit avec une zone déformée élastiquement, très grande devant la zone déformée plastiquement. Elle prend en compte les 4 couches du PPI injecté.

Il apparaît alors que la dureté de la peau est différente pour ces 3 échantillons. Plus la température de la matière est élevée, plus la peau est souple. Ce résultat pourrait être

rapproché de la diminution du taux de cristallinité avec la température matière. De plus, la peau présenterait une structure hétérogène, puisque sa dureté augmente avec l'enfoncement. Notons un comportement singulier de la dureté du PP-260 dans les 2 premiers microns. Un gradient thermique plus important pour cet échantillon près des parois du moule pourrait expliquer un tel résultat. D'autre part, la dureté de cet échantillon est quasiment constante après ces 2 μm , montrant une plus grande homogénéité de structure de la peau de cet échantillon, liée vraisemblablement à son épaisseur plus élevée (probabilité plus faible de rencontrer des entités cristallines associées à la couche sous-jacente).

Pour comprendre l'évolution du module d'Young en fonction de l'enfoncement, il nous semble nécessaire de connaître les propriétés mécaniques des autres sous-couches. C'est dans ce but que des essais sur la tranche des pièces PP-220 et PP-260 ont été entrepris, dans les directions FD et TD. Les mesures ont été réalisées 16 mois après la mise en œuvre des pièces. La Figure 8 présente les résultats de ces essais, associés à ceux du PP-240, repris du chapitre III. Les pointillés en bleu, noir et rouge correspondent respectivement à l'épaisseur des différentes couches du PP-220, PP-240 et PP-260.

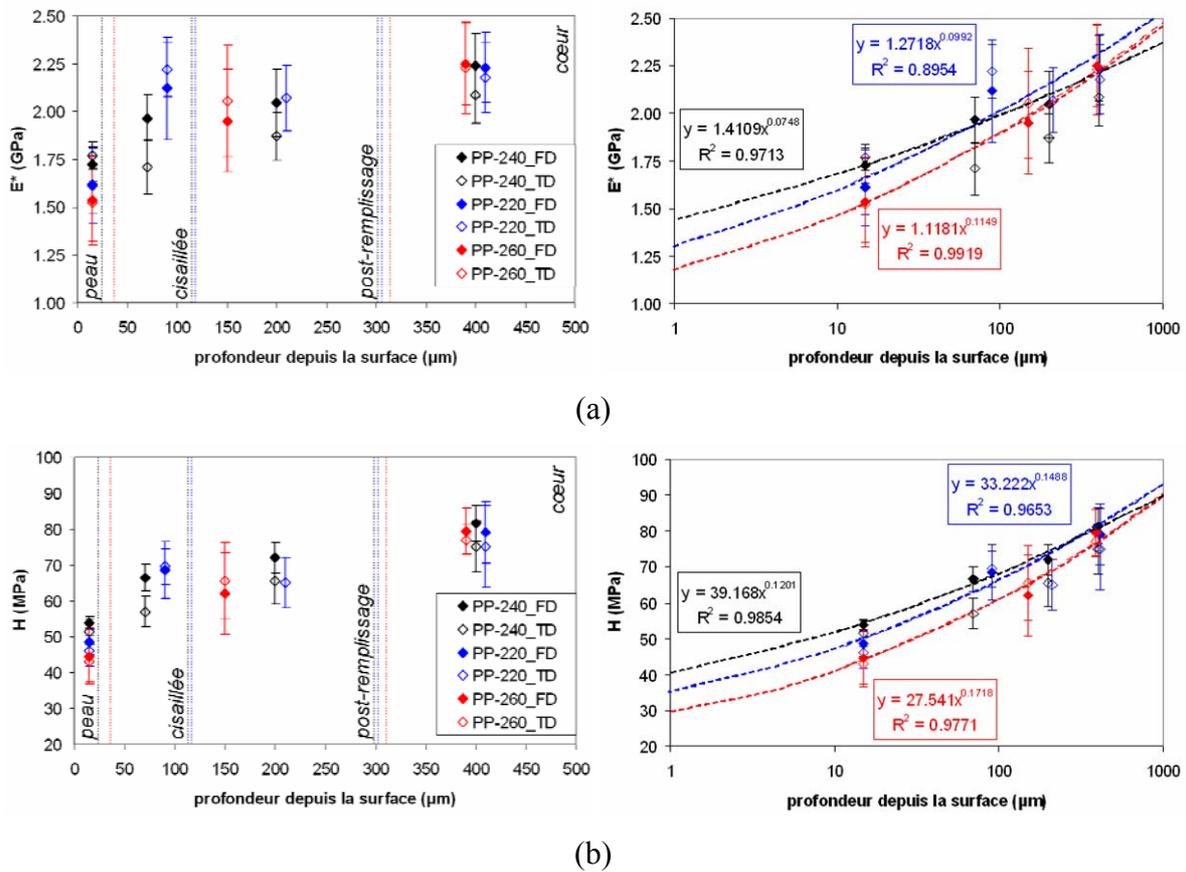


Figure 8 : Propriétés mécaniques des échantillons PP-220, PP-240 et PP-260 prélevés dans le sens de l'écoulement ("FD") et dans le sens perpendiculaire à l'écoulement ("TD"), en fonction de la profondeur ; (a) module d'Young réduit et (b) dureté

On constate que comme dans le cas du PP-240, les propriétés augmentent avec la profondeur : les propriétés à cœur sont les plus élevées. Elles sont de surcroît similaires entre les trois échantillons. Cela confirmerait l'hypothèse que les couches internes présentent des structures similaires. Si l'on décrit ces évolutions par des lois puissance du type $E^* = E_0 h^\alpha$ et

$H = H_0 h^\beta$ (de manière identique au chapitre III), on retrouve les mêmes valeurs des exposants α et β , aux incertitudes de mesure près, pour les échantillons injectés à 220, 240 et 260°C.

La Figure 9 présente les propriétés mécaniques de la peau en fonction de la température de la matière, obtenues à partir de 4 mesures différentes. Les deux premières ("surface 2 μm " et "surface 10 μm ") reflètent les propriétés mécaniques mesurées depuis la surface, et estimées à deux valeurs d'enfoncement : 2 et 10 μm . Les deux dernières reprennent les valeurs obtenues sur la tranche (dans les deux directions TD et FD) et déjà présentées sur la Figure 8. Les écarts-types ne sont pas spécifiés pour des raisons de lisibilité. Ils sont suffisamment faibles pour que les différences entre les valeurs soient significatives.

- ✓ La valeur d'enfoncement de 2 μm a été choisie car elle correspond à l'enfoncement maximal atteint sur la tranche des pièces. Ainsi, on observe les propriétés mécaniques à même volume déformé. Mais on se situe dans une zone plus proche de la surface que les essais sur la tranche.
- ✓ D'autre part, la valeur d'enfoncement à 10 μm a été sélectionnée afin de se rapprocher des propriétés "au cœur" de la peau, mesurées sur la tranche. Mais dans ce cas, le volume déformé est bien plus important. Ces valeurs prennent en compte par ailleurs l'extrême surface, contrairement aux essais sur la tranche.
- ✓ Enfin, les mesures par nanoindentation sur la tranche des pièces conduisent à un volume déformé proche des mesures de surface à 2 μm , et correspondent à une zone proche des 10 μm d'enfoncement depuis la surface.

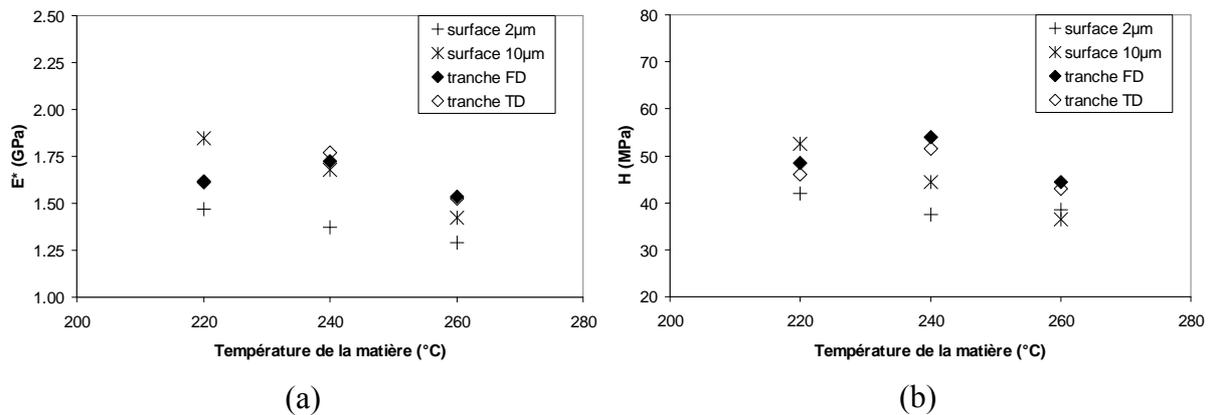


Figure 9 : Propriétés mécaniques de la peau, déterminées à partir des essais de surface (propriétés estimées à 2 et 10 μm d'enfoncement), et rappel des résultats sur la tranche, présentés sur la Figure 8 ; (a) module d'Young réduit, (b) dureté

Dans un premier temps, prenons le cas de l'évolution du module d'Young réduit. On remarque que quel que soit l'essai considéré, exceptés les essais sur la tranche du PP-220, le module diminue lorsque la température de la matière augmente. D'autre part, le module diminue selon l'ordre "tranche" – "surface 10 μm " – "surface 2 μm ". Cela semble cohérent. En effet, d'une part, les propriétés mesurées depuis la surface augmentent avec l'enfoncement (Figure 7) ; d'autre part, les essais sur la tranche mesurent le "cœur de la peau" alors que les mesures à 10 μm à partir des essais de surface prennent en compte l'extrême surface, de propriétés moindres. On observe les mêmes évolutions pour la dureté, exceptée la valeur pour "surface 2 μm " de la pièce PP-260, que nous avons attribuée à un effet plus prononcé du gradient thermique. Nous mettons alors en évidence une cohérence entre les différents résultats, mis à part un cas particulier, le PP-220 observé sur la tranche. Ce comportement est

d'autant plus singulier que nous avons proposé dans la partie précédente que la structure du PP-220 est proche de celle du PP-240. Nous pourrions alors supposer une anisotropie dans la peau, plus marquée pour le PP-220. Des essais en DRX-2D dans la peau seraient nécessaires pour vérifier ce point. Nous pouvons tout de même noter que lorsque la matière est injectée à une température plus basse, la matière est plus visqueuse, et les effets de cisaillement et d'élongation près des parois du moule peuvent être accrus.

Il faudrait néanmoins prendre en compte le fait que les essais sur la tranche ont été réalisés 16 mois après ceux sur la surface. Pour séparer l'influence du vieillissement des pièces des possibles variations de propriétés entre surface et tranches, il nous a semblé nécessaire de déterminer les propriétés mécaniques de surface sur des pièces âgées. La Figure 10 présente les mesures obtenues en surface des pièces, à l'état initial (reprenant la Figure 7), et à l'état vieilli (entre 28 et 36 mois).

Quelle que soit la température à laquelle la matière a été injectée, les propriétés des pièces injectées augmentent avec le temps. Ce résultat laisse supposer que le vieillissement permettrait d'expliquer les propriétés supérieures observées sur la tranche. La dureté dans la peau augmente d'autant plus avec le vieillissement que la pièce est injectée à basse température.

D'autre part, on remarque que les propriétés mécaniques de la pièce PP-260 restent les plus faibles, même lorsque la pièce est vieillie.

Si on regarde en particulier l'évolution de la dureté dans les 2 premiers microns, il semblerait que la dureté augmente d'autant plus que les pièces sont vieillies. Nous avons proposé au chapitre III que le vieillissement des pièces tendait à perfectionner et/ou épaissir les lamelles cristallines. Ce phénomène serait d'autant plus marqué dans les premiers microns de la peau, car moins cristalline.

Notons le comportement singulier du module d'Young réduit du PP-220 vieilli : il augmente jusqu'à 5 μm d'enfoncement puis devient constant. Une certaine homogénéisation de la matière semblerait se produire au cours du temps, cette question restant ouverte.

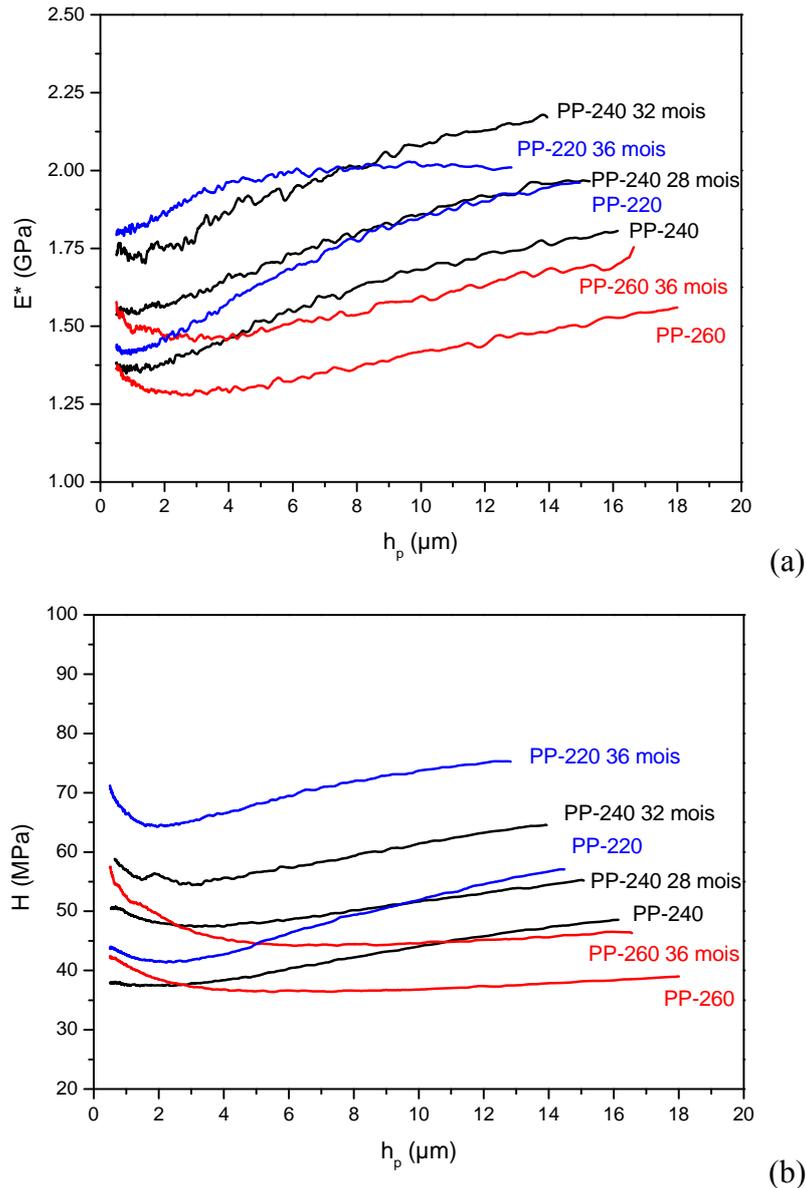


Figure 10 : (a) Module d'Young réduit et (b) dureté des pièces injectées à différentes températures. Effet du vieillissement

La Figure 11 présente les propriétés mécaniques des surfaces vieilles, extraites de la Figure 10, et celles sur la tranche. A part pour le PP-260 où les valeurs sont similaires, les propriétés des surfaces vieilles sont supérieures aux propriétés sur la tranche. Le vieillissement a donc un effet prépondérant sur l'évolution des propriétés mécaniques. Le cas particulier de la pièce vieillie PP-260 peut s'expliquer par sa différence de microstructure. La peau dans cette pièce est plus épaisse, or la différence de propriétés est la plus marquée entre la peau et les autres couches (*cf.* Figure 8). Les propriétés mécaniques apparentes en surface sont donc plus faibles du fait d'une plus grande quantité de matériau avec des propriétés moindres.

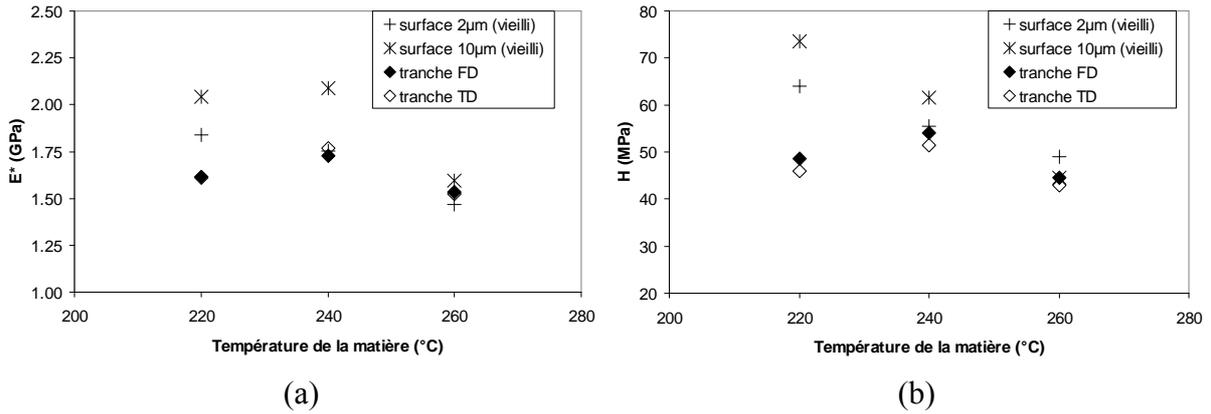


Figure 11 : Propriétés mécaniques de la peau, déterminées à partir des essais de surface sur pièces vieilles, et rappel des résultats sur la tranche (essais réalisés 16 mois après la mise en œuvre des pièces) ; (a) module d'Young réduit, (b) dureté

Afin d'élargir notre analyse sur l'évolution des propriétés mécaniques de surface de ces échantillons en fonction de la vitesse de déformation, des tests de rayure ont permis de calculer la dureté de rayage, pour plusieurs vitesses de déformation (Figure 12). Les tests ont été entrepris 25 mois après la mise en œuvre des pièces. La vitesse de déformation est calculée à partir de la vitesse de rayage et de la largeur de rayure. Ces essais sont réalisés à différentes charges, ce qui conduit à différentes largeurs de rayure, pour une vitesse de rayage fixée à 10 µm/s.

Malgré les écarts-types importants, on retrouve les mêmes tendances que celles indiquées précédemment, quelle que soit la vitesse de déformation : la dureté du PP-240 est comprise entre celles du PP-220 et du PP-260. Lorsque la vitesse de déformation augmente, en particulier pour une valeur d'environ 0,5 s⁻¹, la dureté du PP-220 et du PP-240 semblent plus proches, ce qui est en accord avec les structures similaires observées précédemment dans ces deux échantillons.

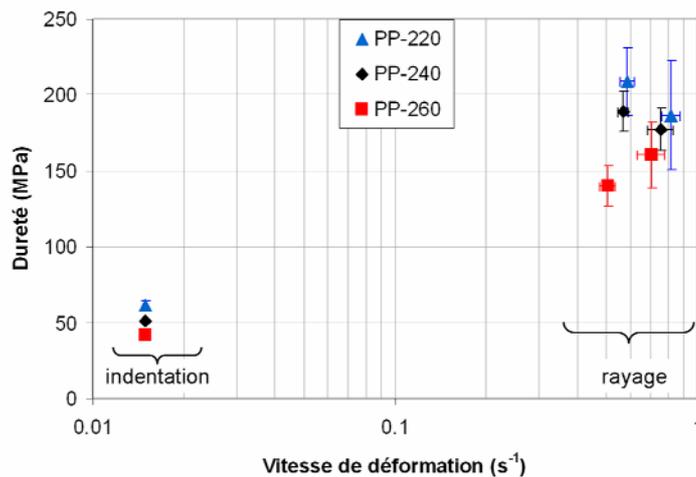


Figure 12 : Evolution de la dureté en fonction de la vitesse de déformation. Les valeurs à 0,015 s⁻¹ sont extraites des résultats de nanoindentation

Cette étude des propriétés mécaniques de pièces injectées à différentes températures matière met en évidence des différences principalement dans la peau des pièces. Les résultats

sur la pièce injectée à 260°C (PP-260) montrent l'influence d'une peau plus épaisse sur les propriétés de surface. En revanche, la pièce injectée à plus faible température (PP-220) présente un comportement singulier. Cela pourrait s'expliquer par une anisotropie plus marquée dans la peau de cet échantillon.

Les couches internes présentent quant à elles des comportements comparables quelle que soit la température. Ce résultat est en accord avec l'analyse microstructurale précédente qui a notamment révélé que la température matière lors de l'injection n'aurait pas d'incidence sur la croissance des structures sphérolitiques des couches internes.

I. 2. c) Comportement à la rayure

L'étude de la microstructure des pièces injectées à différentes températures a permis de montrer que la température de la matière affecte les épaisseurs de la peau et de la couche cisailée des pièces injectées. Afin de vérifier si ces modifications microstructurales sont bénéfiques ou non sur leur résistance à la rayure superficielle, des essais de rayage à une charge constante de 100 mN, avec un indenteur Berkovich orienté face en avant, ont été menés. Une telle charge conduit à des profondeurs de rayure résiduelles de moins de 5 µm, ce qui permet de respecter les conditions de profondeurs estimées à partir de l'expertise de pièces industrielles endommagées. Le vieillissement des pièces, identique pour toutes, est de 25 mois. La Figure 13 présente les micrographies, les profils transverses de rayures, la pénétration pendant le rayage (1) et la pénétration résiduelle (2) des pièces injectées à 220, 240 et 260°C.

D'après ces figures, les résultats sont proches entre ces différents échantillons. On pourrait noter une profondeur de pénétration plus grande dans le cas du PP-260, ou plus précisément un écart type plus important. Ainsi, il semblerait que ce type de tests de rayage, à charge constante, ne soit pas adapté pour caractériser quantitativement le comportement à la rayure de matériaux polymères de structure proche, car cela ne permet pas de les différencier.

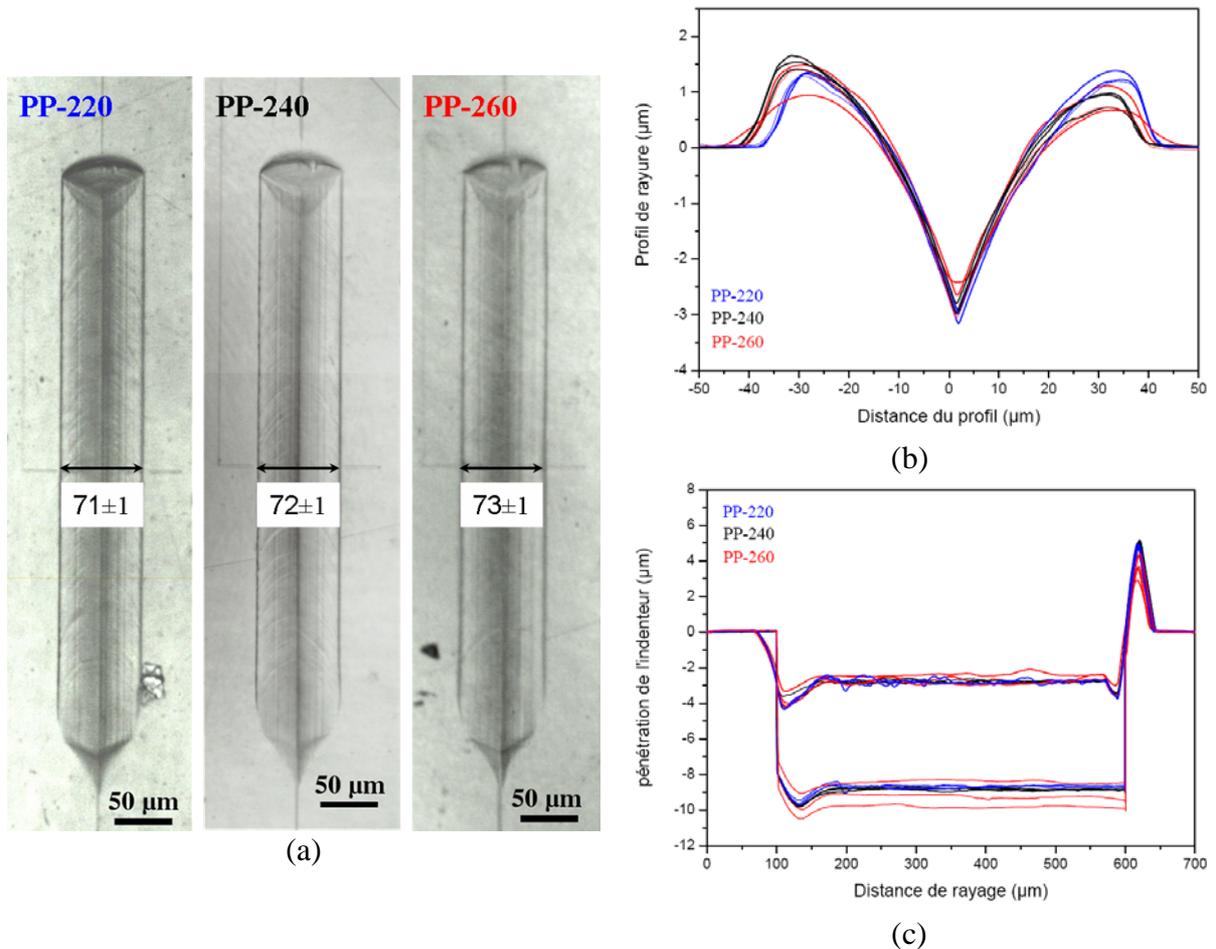


Figure 13 : (a) Micrographies, (b) Profils topographiques perpendiculaires à la direction de la rayure et (c) Profils de rayage (1 profil sous charge, 2 profil après décharge) des PPI injectés à différentes températures de la matière, rayés à une charge de 100 mN (3 essais présentés pour chaque échantillon)

Des tests de rayage à charge croissante ont alors été entrepris (charge maximale de 100 mN). Afin de nous affranchir de l'influence du vieillissement des pièces, les essais ont été réalisés sur des pièces ayant subi un même vieillissement de 36 mois. Pour cela, les essais sur le PP-240 ont été refaits. La Figure 14 présente les observations en microscopie optique sur les pièces rayées. On remarque que les faciès de rayure sont similaires, mais les largeurs maximales de rayure sont différentes : la rayure est plus large lorsque la température de la matière augmente. Le bourrelet frontal semble par contre plus hétérogène dans le cas du PP-220 (Figure 15). Ce même échantillon aurait tendance à former des déformations plastiques hétérogènes en bord de rayures, contrairement aux autres échantillons.

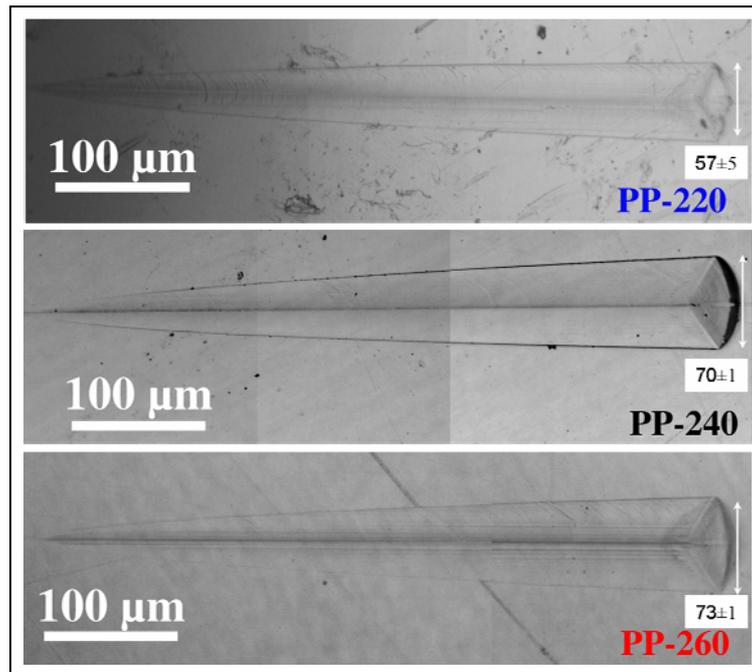


Figure 14 : Micrographies de rayures à charge croissante à l'aide d'un indenteur Berkovich (orienté face en avant) sur les échantillons PP-220, PP-240 et PP-260

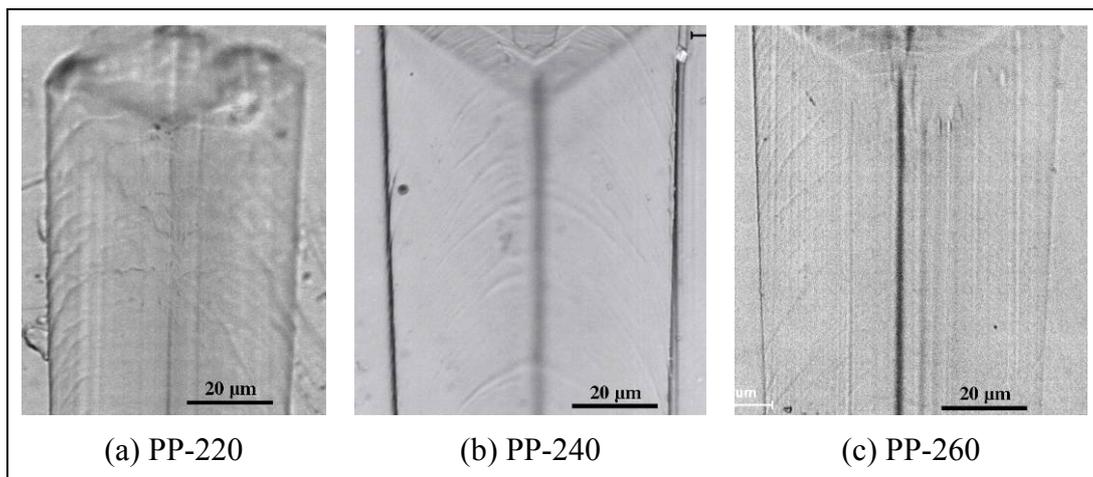


Figure 15 : Observations à plus fort grossissement de rayures à charge croissante sur (a) PP-220, (b) PP-240 et (c) PP-260

Pour compléter ces observations, les Figure 16 et Figure 17 présentent les courbes de pénétration de l'indenteur au cours du rayage à charge croissante avec deux indenteurs différents, un indenteur Berkovich et un indenteur "cube corner", orientés face en avant. Comme précédemment, les courbes du groupe (1) correspondent à la pénétration de l'indenteur sous charge et les courbes du groupe (2) sont les mesures de la profondeur résiduelle de la rayure. Toutes les courbes expérimentales sont présentées.

Aux plus faibles déformations (indenteur Berkovich, Figure 16), on remarque que l'indenteur pénètre plus profondément dans le PP-260, jusqu'à 10 µm environ, mais le sillon résiduel ne dépasse pas 2 µm, ordre de grandeur de la profondeur rémanente obtenue pour toutes les pièces. La recouvrance élastique est donc plus élevée pour le PP-260. La Figure 18 présente les valeurs de force tangentielle mesurée en fin de rayure, c'est-à-dire à la charge

maximale. Cette force tangentielle est la plus faible pour le PP-260. D'autre part, le comportement à la rayure est différent pour le PP-220 : le bourrelet frontal est clairement plus faible et la trace finale est légèrement moins profonde que les autres.

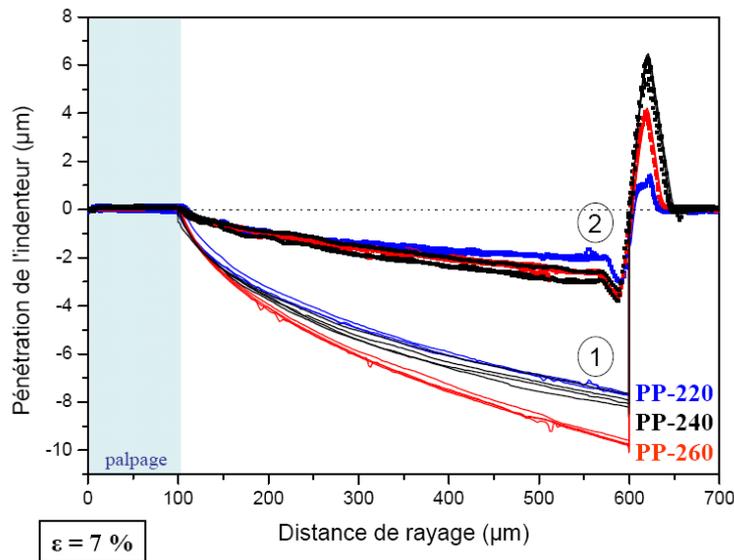


Figure 16 : Profils de rayage à charge croissante, à l'aide d'un indenteur Berkovich. (1) profil sous charge, (2) profil après décharge

A déformation plus importante (indenteur de type "cube corner", Figure 17), une transition est observée, quel que soit l'échantillon. Nous l'avons associée, au chapitre III, à la transition entre la peau et la couche cisailée. Nous remarquons ici que cette transition prend place pour des enfoncements moins importants sur le PP-220 et PP-260 que sur le PP-240 : moins de 10 μm , environ 10 μm et environ 20 μm respectivement (Figure 17b). La pénétration de l'indenteur est plus élevée pour le PP-240, puis le PP-260, et plus faible pour le PP-220. On constate d'autre part que le retour élastique dans la trace est très faible, et équivalent dans les différents échantillons. Précisons qu'en fin de rayure on observe un copeau quel que soit l'échantillon. Ainsi, ce n'est pas un bourrelet qui est visible en fin de trace mais le copeau dont la hauteur ne peut être interprétée (ni comparée à la hauteur des bourrelets observés avec l'indenteur Berkovich).

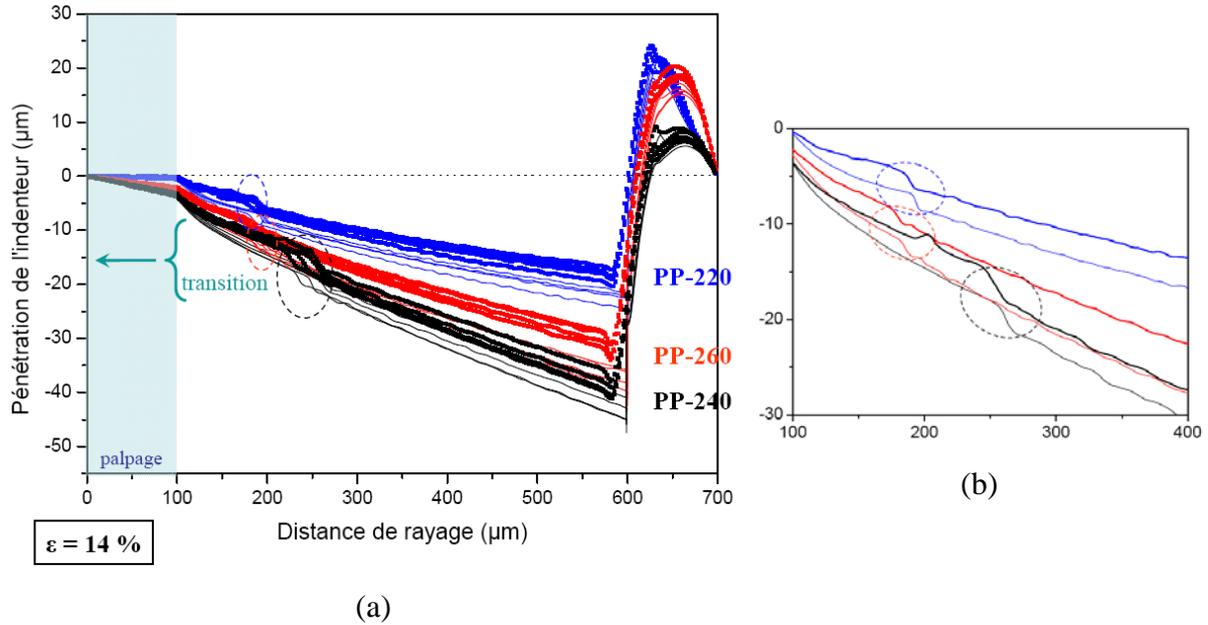


Figure 17 : (a) Profils de rayage à charge croissante, à l'aide d'un indenteur "cube corner". Sont représentés le profil sous charge (trait fin) et le profil après décharge (trait épais), (b) zoom sur la zone de transition

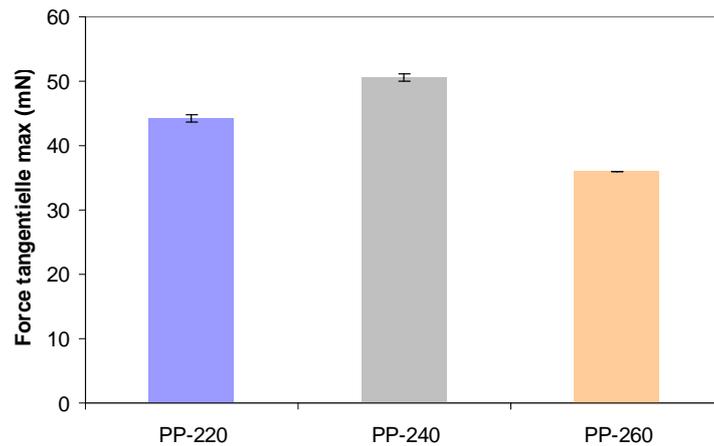


Figure 18 : Force tangentielle mesurée en fin de rayure à charge croissante avec l'indenteur Berkovich (charge de 100 mN)

Il semble difficile de corrélérer ces comportements à la rayure aux différences de structure révélées dans ces échantillons. Afin de trouver de nouveaux éléments de réponse, nous allons maintenant nous intéresser au paramètre H^2/E , estimé sur des pièces vieilles de 36 mois, pour rester cohérent avec les tests de rayure présentés précédemment. La Figure 19a présente l'évolution moyenne de H^2/E en fonction de l'enfoncement, pour les échantillons PP-220, PP-240 et PP-260. On observe une évolution similaire aux propriétés E^* et H prises séparément. Alors que pour le PPI standard (PP-240) et pour l'échantillon PP-220, H^2/E est croissant avec l'enfoncement à partir d'un enfoncement de 3 à 4 μm , H^2/E est constant dans le cas de l'échantillon sans couche cisailée (PP-260) aux plus grands enfoncements, comme l'était la dureté (Figure 7). De plus, la valeur de H^2/E est plus faible pour cet échantillon, excepté dans les 2 premiers microns. Le cas du PP-220 est à nouveau singulier : l'évolution de

H^2/E avec l'enfoncement varie dans un grand intervalle, de 2,2 à 2,9 MJ/m³ avec un minimum à 3 μm d'enfoncement environ.

Une fois de plus, nous mettons en évidence l'hétérogénéité de ces matériaux même dans les premières dizaines de microns, ce qui rend la compréhension de leur comportement à la rayure difficile.

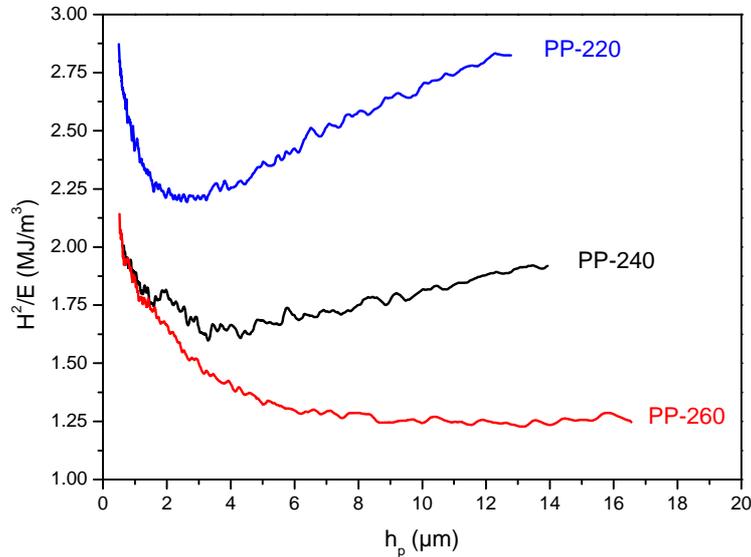


Figure 19 : (a) Paramètre H^2/E déterminés à partir des propriétés mécaniques mesurées sur la surface des pièces injectées à différentes températures de la matière, sur pièces vieilles (> 30 mois)

Il semble donc nécessaire d'étudier des pièces homogènes. D'ailleurs, dans la littérature, on trouve très peu d'études sur la résistance à la rayure de polyoléfines injectées qui tiennent compte de la microstructure particulière engendrée par ce procédé. Nous pouvons seulement citer Wong *et al.* [4] et Zokaei *et al.* [5] qui prennent en considération la structure cœur-peau du polypropylène injecté. Wong *et al.* s'assurent que les essais de rayure ne sollicitent que la peau, par des observations de la tranche des pièces par microscopie optique en lumière polarisée. Mais c'est sans tenir compte du volume déformé élastiquement lors du rayage de la surface de l'échantillon, qui correspond à un enfoncement bien supérieur à l'enfoncement de l'indenteur. Par cette même méthode, Zokaei *et al.* observent uniquement la profondeur des rayures, sans considérer l'influence des sous-couches.

I. 3. Conclusions

Nous avons mis en évidence que, parmi les paramètres d'injection, la température de la matière injectée a une influence notable sur la structure et le comportement mécanique des pièces injectées, dans les premières dizaines de microns d'épaisseur.

A température de matière élevée (260°C), la peau est plus épaisse, et on n'observe pas de couche cisailée, à l'échelle d'analyse considérée. A propriétés mécaniques des couches sous-jacentes identiques, cette morphologie spécifique pourrait expliquer que les rayures à charge croissante, réalisées à l'aide d'un indenteur Berkovich, pénètrent plus profondément dans le matériau, mais se relaxent d'autant plus. La force tangentielle est également plus faible sur cet échantillon, et la rayure est peu visible. La valeur plus faible du paramètre H^2/E semble en bon accord avec ces résultats, bien qu'on ait observé une évolution singulière de ce paramètre dans les premiers microns.

D'autre part, à température de matière plus basse (220°C), la morphologie est proche du PPI injecté dans les conditions standard (température de 240°C), mais il est possible d'observer des différences en rayage : une déformation plastique hétérogène est visible sur les rayures à charge croissante (indenteur Berkovich), les dimensions des rayures résiduelles sont plus faibles ainsi que la hauteur du bourrelet frontal. Nous pourrions corréliser ces dimensions réduites aux propriétés mécaniques de surface plus élevées de cet échantillon ; H^2/E est d'ailleurs le plus élevé des 3 échantillons étudiés dans cette partie. Ce comportement particulier ne peut s'expliquer à ce stade. Il manquerait une étude plus approfondie de la microstructure de ces pièces, avec notamment des mesures de DRX-2D pour estimer une orientation probablement plus marquée des entités cristallines dans la peau du PP-220, orientation conservée à température ambiante du fait de la moindre intensité des phénomènes relaxationnels.

Ainsi, du PPI injecté à plus basse température présente les dimensions de rayure les plus faibles, alors qu'à température élevée, sur une pièce présentant une peau plus épaisse, la recouvrance élastique est légèrement plus élevée. Etant donné que ces deux échantillons sont très ductiles, nous pourrions supposer que malgré une valeur de H^2/E élevée, le PP-220 soit un bon candidat pour l'amélioration de la résistance à la rayure. Ce résultat est en accord avec la littérature : selon Wong *et al.* et Zokaei *et al.* [4, 5], la résistance à la rayure est moindre dans une zone de faible module d'Young, telle que la peau, puisque la taille des sphérolites y est moindre. L'effet serait alors négatif sur la résistance à la rayure. Ils cherchent donc à avoir la peau la plus fine possible, voire inexistante. Cette approche est toutefois limitée, puisque le module d'Young est loin de gouverner à lui seul le comportement à la rayure des matériaux, comme nous avons pu le montrer jusqu'à présent.

II. Influence des traitements thermiques

Nous avons montré, en accord avec la littérature, que la morphologie du PPI injecté est fortement hétérogène dans l'épaisseur du matériau analysé, ce qui conduit à une analyse complexe du comportement à la rayure en surface des pièces. Pour simplifier l'étude, et ainsi tenter d'établir des relations entre microstructure et propriétés mécaniques du PPI, il a été envisagé d'analyser des pièces homogènes. Dans ce but, des plaques mises en œuvre par compression ont été préparées, à partir du même PPI, procédé limitant les phénomènes de cristallisation sous écoulement. L'épaisseur des plaques est de 1 mm, épaisseur similaire à celle des pièces injectées. Deux traitements thermiques ont été privilégiés, permettant l'obtention de structures distinctes : le premier est de type trempé, le second est de type recuit. Le détail de la mise en œuvre de ces pièces a été présenté dans le chapitre I -C.

II. 1. Microstructure des plaques traitées thermiquement

Les observations à l'échelle microscopique de la structure des plaques traitées thermiquement ont été obtenues par microscopie optique en lumière polarisée. La Figure 20 présente une micrographie de la plaque trempée et un rappel de la micrographie de la pièce injectée. Les échelles sont identiques entre les deux images.

Certaines similitudes peuvent être décelées entre la plaque trempée et la pièce injectée industriellement : dans les deux cas, on retrouve une structure de type cœur-peau. Toutefois, alors que 4 couches distinctes avaient été identifiées dans le cas du PPI injecté, on dénombre 3 couches uniquement dans la plaque trempée. Les épaisseurs des différentes couches sont comparées dans le Tableau 3, ainsi que les dimensions des entités cristallines présentes dans ces couches. Les écart-types sur les épaisseurs des couches sont estimés à 10 μm sur la peau et la couche 2 (ou couche cisailée pour la pièce injectée), et à 30 μm sur la couche 3 (ou couche de post-remplissage pour la pièce injectée) et le cœur.

La première différence observée concerne la peau. Elle est trois fois plus épaisse dans le cas de la plaque trempée. De plus, on peut distinguer des sphérolites de petites dimensions, estimées à $4 \pm 2 \mu\text{m}$. Ensuite, la couche intermédiaire fait apparaître un gradient en dimensions des sphérolites, de 10 à 15 μm . La structure de ces sphérolites semble proche de celle du PPI injecté dans sa couche de post-remplissage (nommée couche 3 dans le Tableau 3). L'épaisseur du cœur est également supérieure à celle du cœur de la pièce injectée. D'après la Figure 21, qui présente des micrographies dans le cœur des échantillons, les sphérolites semblent de structure proche entre le cœur de la plaque trempée et celui du PPI injecté (Figure 21 a et b), mais leurs dimensions sont légèrement inférieures dans la plaque trempée : $16 \pm 4 \mu\text{m}$ contre $18 \pm 4 \mu\text{m}$ dans le cœur de la pièce injectée. Bien que présentant une structure "cœur-peau", ces résultats tendraient à confirmer la plus grande homogénéité de structure des plaques trempées par rapport aux pièces injectées.

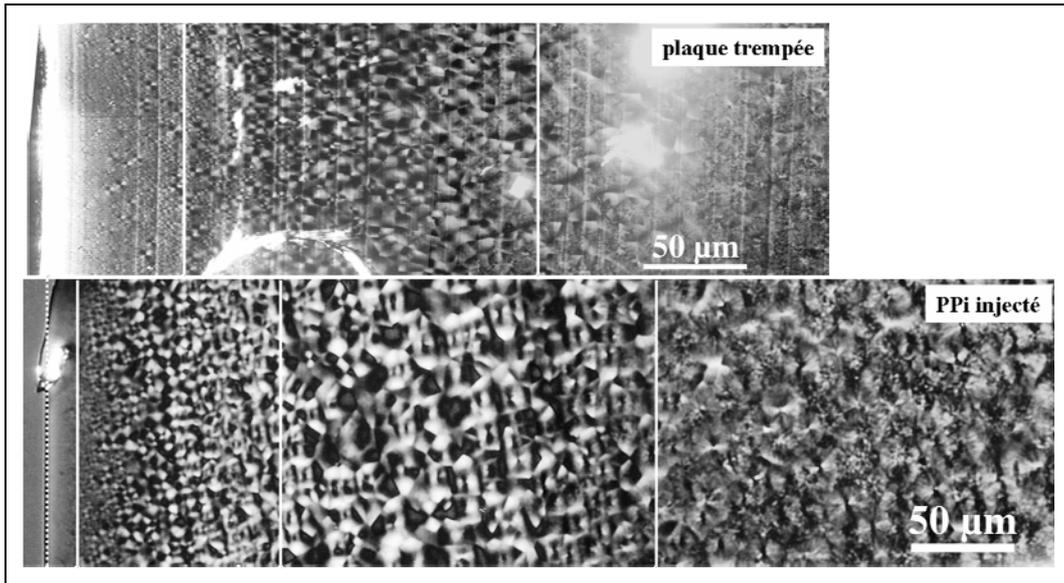


Figure 20 : Micrographie de la plaque trempée, comparée à celle de la pièce injectée. Les traits verts représentent les limites entre couches, et le trait pointillé, la surface

		<i>peau</i>	<i>couche 2</i>	<i>couche 3</i>	<i>cœur</i>
<i>épaisseur (μm)</i>	plaque trempée	60		170	720
	PP-240	20	100	180	340
<i>épaisseur relative</i>	plaque trempée	6 %	–	18 %	76 %
	PP-240	3 %	16 %	28 %	54 %
<i>Ø entités cris. (μm)</i>	plaque trempée	4 ± 2	–	10 à 15 ± 4	16 ± 4
	PP-240	–		15 ± 4	18 ± 4

Tableau 3 : Epaisseurs des couches et dimensions des entités cristallines de la plaque trempée et du PP-240 (pièce injectée dans les conditions standard) estimées à partir des micrographies. Epaisseurs relatives par rapport à la somme des couches sur un même échantillon

La Figure 21 présente également une micrographie de la plaque recuite (Figure 21c). Cette dernière est homogène dans son épaisseur, avec des dimensions de sphérolites bien plus élevées, de l'ordre de 60 μm. De telles entités semblent également différentes par rapport aux deux autres échantillons présentés. On peut en effet distinguer plusieurs types de sphérolites, certains sont fortement biréfringents. Dans le cas des sphérolites de PPI sous forme α, cette biréfringence peut être associée au développement de lamelles tangentielles. On remarque également que les frontières entre sphérolites, ou intersphérolitiques, sont plus nettes. Il est évident que dans le cas de la plaque recuite, le refroidissement lent (à environ 5°C/min) favorise la cristallisation secondaire du PPI. La vitesse de refroidissement dans la plaque trempée a été estimée à 50°C/min, soit 10 fois supérieure à celle imposée dans le cas du traitement de recuit.

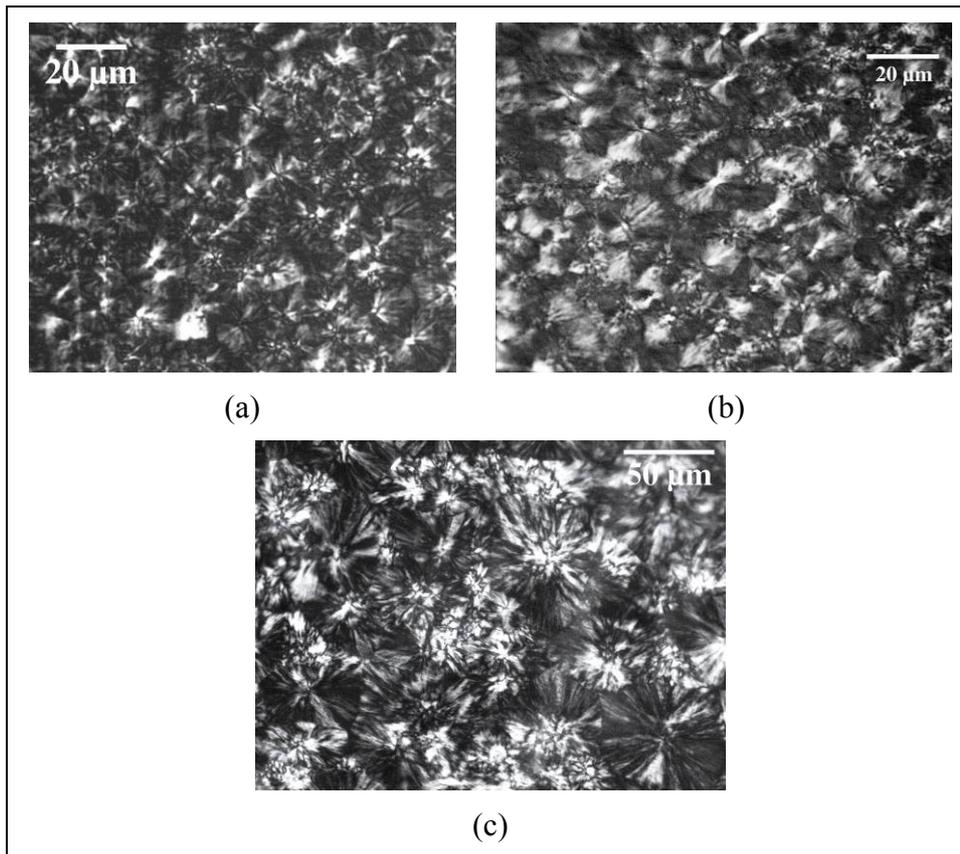


Figure 21 : Micrographies (a) à cœur de la plaque trempée, (b) à cœur de la pièce injectée, (c) de la plaque recuite (échelle différente pour cette dernière)

Des analyses par DSC ont été menées sur les pièces massives dans le but de compléter ces résultats, sachant que de tels essais prendront en compte principalement les couches internes, du fait de leurs épaisseurs importantes. La Figure 22 présente les thermogrammes des plaques traitées thermiquement et de la pièce injectée dans les conditions dites standard. On remarque tout d'abord que la température de fusion est dans ces 3 cas d'environ 163°C. On constate également que l'enthalpie de fusion de la plaque trempée est plus faible que celle de la plaque recuite. Enfin, le pic de fusion est plus étroit dans le cas de la plaque recuite. On peut corrélérer ces résultats à une distribution en taille (ou en perfection) des entités cristallines plus réduite (plus parfaite) pour la plaque recuite et un taux de cristallinité supérieur.

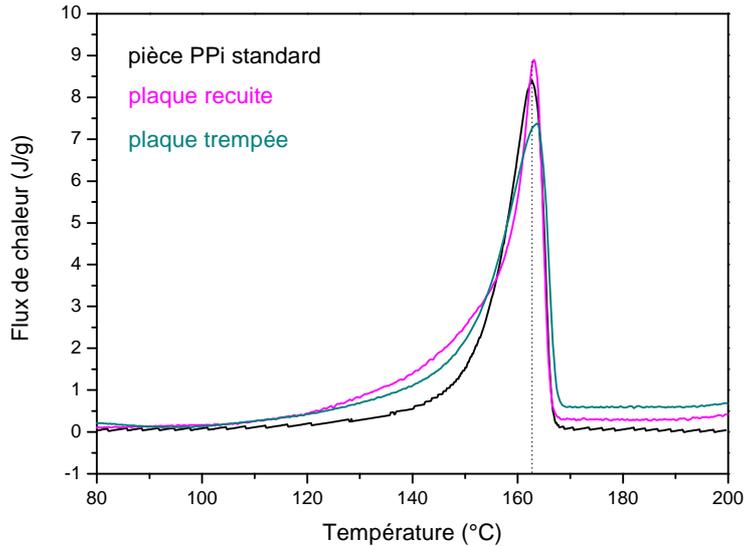


Figure 22 : Thermogrammes des plaques traitées thermiquement, comparées à la pièce injectée standard

Pour compléter cette analyse, des essais de DRX en incidence rasante ont été entrepris, à un angle d'incidence de $0,15^\circ$. Les diffractogrammes présentés sur la Figure 23 montrent à nouveau les pics relatifs à la structure monoclinique. D'autre part, seule la plaque recuite présente deux pics distincts relatifs aux plans cristallographiques (111) et (131)+(041). Ce résultat confirmerait la présence d'entités cristallines plus épaisses et/ou parfaites dans cette plaque, ce qui semble cohérent avec les thermogrammes précédents. Le petit épaulement visible à 20° pourrait être relatif à de la phase γ , en très faible quantité, en accord avec les résultats de Arranz-Andrés *et al.* qui ont montré que la phase γ était favorisée par des faibles vitesses de refroidissement [6].

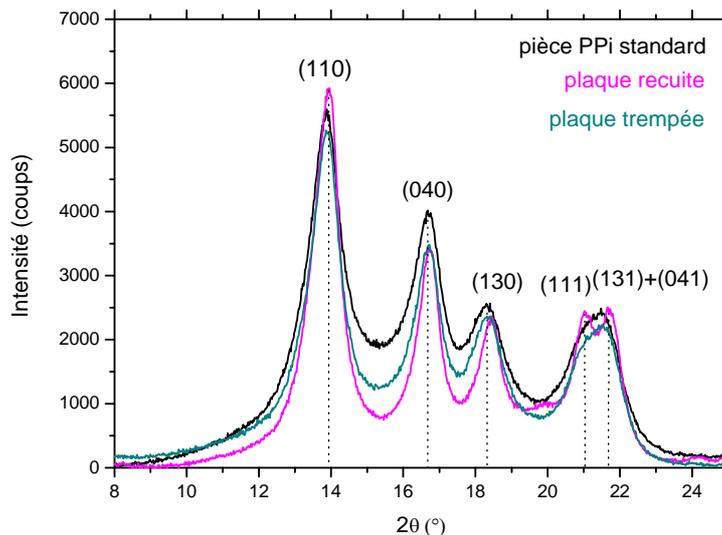


Figure 23 : Diffractogrammes des plaques traitées thermiquement, comparées à la pièce injectée standard. Tests en incidence rasante à $0,15^\circ$

La Figure 24 présente les taux de cristallinité de ces 3 échantillons, déterminés à partir (i) des thermogrammes présentés sur la Figure 22, (ii) des diffractogrammes de la Figure 23 et

(iii) des mesures de densimétrie. Comme attendu, le taux de cristallinité de la pièce trempée est plus faible que celui de la plaque recuite, et ce quelle que soit la méthode de mesure. En effet, le refroidissement rapide imposé au PPI limite la croissance des entités cristallines, au profit de la germination. En témoignent l'épaisseur de peau très importante, et la présence de sphérolites de faible dimension dans cette peau. Mais l'influence de la vitesse de refroidissement semble également visible dans les couches internes de la plaque, comme l'illustrent notamment les dimensions sphérolitiques à cœur des pièces, plus de 3 fois plus importantes dans la plaque recuite.

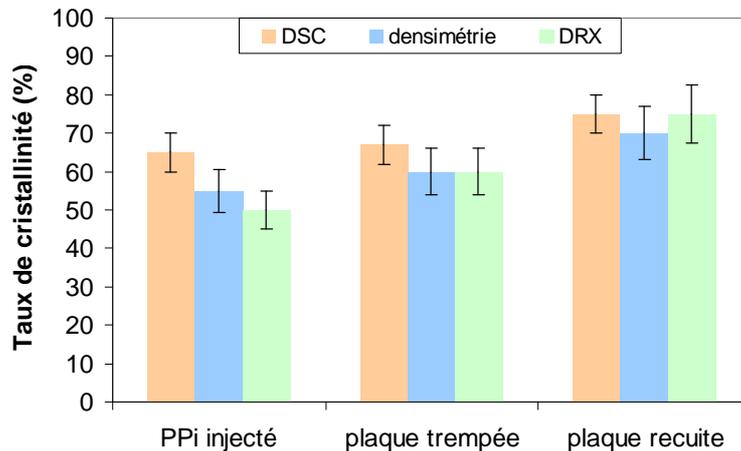


Figure 24 : Taux de cristallinité des différents échantillons déterminé par mesures DSC, par DRX et par densimétrie

La plaque trempée présente cependant un taux de cristallinité plus élevé que celui du PPI injecté. Ce résultat peut s'expliquer par le gradient thermique supérieur imposé lors de l'injection de pièces plastiques, qui a tendance à limiter les phénomènes de cristallisation ; la variation de la microstructure cristalline de pièces injectées en PPI au cours du temps à température ambiante va dans ce sens. Afin de valider ce point particulier, des mesures par spectrométrie mécanique sur les plaques traitées thermiquement ont été réalisées (Figure 25). Les courbes du facteur d'amortissement, $\tan \delta$, de la plaque trempée et de la plaque recuite se distinguent par plusieurs points :

Tout d'abord, la relaxation α , relative à la transition vitreuse, présente une amplitude du pic plus faible dans la plaque recuite. On pourrait associer ce résultat au taux de cristallinité supérieur relevé dans cette plaque. On observe également un décalage du maximum du pic vers les basses températures pour la plaque recuite, caractéristique d'une plus grande mobilité des chaînes à grande distance. La plaque recuite présente également une amplitude du pic de la relaxation α' plus faible et son maximum est décalé vers les hautes températures ; ces résultats tendent à montrer que la quantité de défauts dans la phase cristalline serait moindre dans la plaque recuite, en accord avec nos interprétations précédentes sur l'augmentation de la perfection et/ou de la taille des entités cristallines à l'aide de ce traitement thermique.

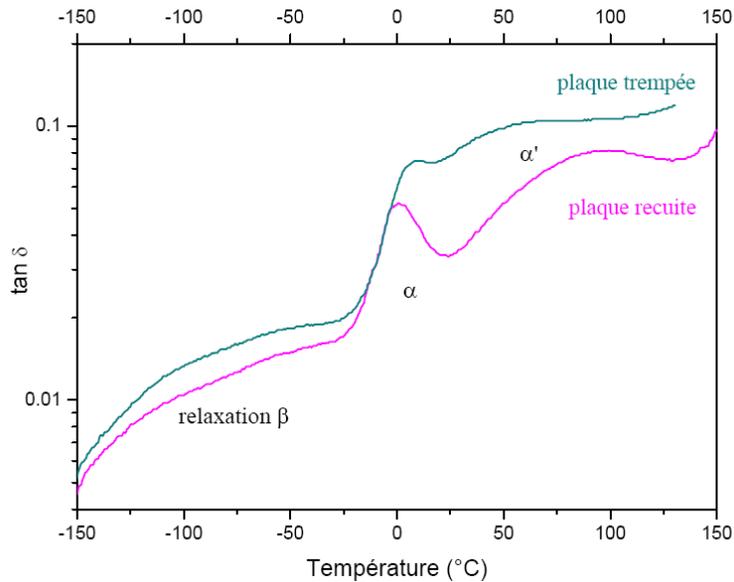


Figure 25 : Variation du facteur d'amortissement en fonction de la température des plaques traitées thermiquement à une fréquence de 1 Hz

Malgré l'absence de contraintes de cisaillement lors du procédé de mise en œuvre de compression, la plaque trempée présente une morphologie multicouche dans son épaisseur. Trois strates ont ainsi pu être identifiées, avec une peau et un cœur de fortes épaisseurs et une zone intermédiaire. Des sphérolites de faibles dimensions sont visibles dans la peau de la plaque trempée, alors que les sphérolites à cœur présentent une structure proche de celle des sphérolites au cœur de la pièce injectée. Le taux de cristallinité moyen semble légèrement supérieur dans la plaque trempée, avec une valeur de 60 % d'après les mesures de densité contre 55 % pour la pièce injectée.

La microstructure du PPI des plaques recuites est significativement différente. Elle est premièrement homogène dans son épaisseur, ce qui justifie de l'utilisation de ce nouveau procédé de mise en œuvre. Les dimensions des sphérolites sont bien plus importantes. Ils seraient composés de lamelles moins distribuées en épaisseur ou en perfection. Le taux de cristallinité, plus élevé, atteindrait 70 %, d'après les mesures de densité.

II. 2. Propriétés mécaniques des plaques traitées thermiquement

Nous allons maintenant déterminer si le comportement mécanique des plaques trempée et recuite se distinguent.

Tout d'abord, nous appréhendons les propriétés mécaniques des plaques traitées thermiquement à une échelle macroscopique. La Figure 26 présente les courbes de traction obtenues sur la pièce injectée dans la direction FD et sur les différentes plaques. Rappelons que l'essai de traction donne des informations moyennes, sur des échantillons massifs.

Les profils des courbes sont similaires entre la pièce injectée et la plaque trempée, avec la présence d'un seuil d'écoulement. Toutefois, le seuil d'écoulement plastique σ_y est plus faible pour la plaque trempée, de l'ordre de 28 MPa contre 33 MPa environ pour la pièce injectée. De plus, la partie zoomée en haut à droite de la Figure 26 montre clairement que la pente de la courbe aux déformations les plus faibles est moins prononcée pour la plaque trempée, signifiant un module d'Young légèrement plus faible.

En revanche, le comportement mécanique de la plaque recuite est très différent : elle se rompt avant de se déformer plastiquement. Ce comportement est typique d'un matériau fragile. La contrainte à la rupture σ_r de la plaque recuite, de l'ordre de 27 MPa, est de l'ordre de la contrainte au seuil d'écoulement de la plaque trempée. Tout se passe comme si la striction des plaques recuites était instable dans les conditions d'essais utilisées, générant une rupture fragile de ces échantillons. D'autre part, la pente aux premiers taux de déformation semble légèrement plus élevée, signifiant un module d'Young légèrement supérieur.

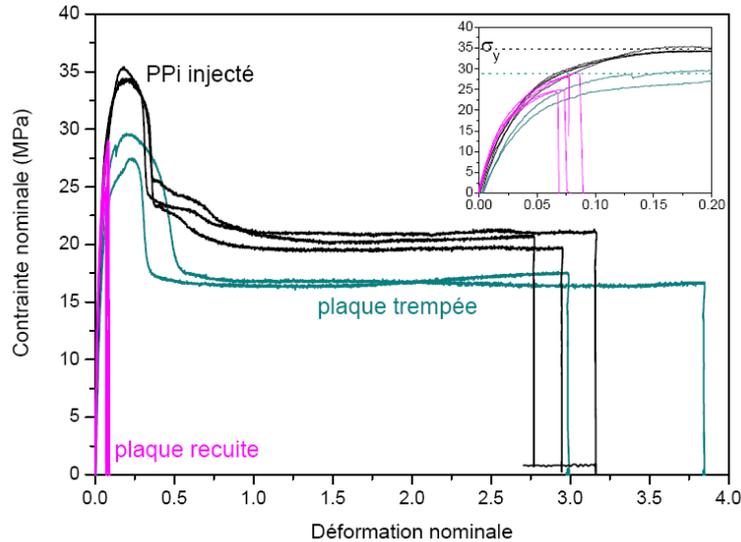


Figure 26 : Courbes contrainte-déformation sur le PPI injecté et les plaques traitées thermiquement. En haut à droite, courbes zoomées aux premiers taux de déformation

Le caractère fragile de la plaque recuite peut être relié à sa morphologie. Une structure fortement cristalline, des frontières sphérolitiques marquées, et des lamelles cristallines plus épaisses et/ou parfaites sont autant de facteurs supposés fragiliser un matériau semi-cristallin [7, 8]. En effet, Aboufaraj *et al.* [8] ont montré que des sphérolites α de grandes dimensions (environ 100 μm) se déforment sous traction uniaxiale principalement de manière fragile. Des craquelures se développent en particulier aux frontières intersphérolitiques, zone de concentration de défauts. Selon Ibadon [7], 100 μm serait la taille critique des sphérolites au-delà de laquelle le PPI se déformerait de manière fragile. Il suppose que les dimensions des sphérolites est le facteur principal qui contrôle les mécanismes de rupture. Bien qu'inférieurs à cette taille limite (60 μm), la propagation de la striction dans nos échantillons se fait de façon critique.

Pour compléter ces résultats, des tests ont été réalisés à une échelle inférieure, par nanoindentation. La Figure 27 présente les propriétés mécaniques (E^* sur la Figure 27a, et H sur la Figure 27b) réalisées sur la tranche des plaques traitées thermiquement (3 mois de vieillissement) et de la pièce injectée (16 mois de vieillissement), en fonction de la profondeur depuis la surface. Les évolutions de ces propriétés en fonction de l'enfoncement sont également décrites à l'aide de lois puissance.

On remarque tout d'abord que les propriétés de la plaque recuite sont nettement supérieures à celles des autres échantillons. Le module d'Young réduit plus élevé est en accord avec le résultat des essais de traction. Rappelons que l'essai d'indentation sollicite le matériau principalement en compression, ce qui explique une valeur élevée de dureté dans cet échantillon fragile. D'autre part, les propriétés près de la surface sont plus faibles que celles au

cœur de la plaque. Ce résultat peut paraître surprenant, à partir des observations en microscopie optique, qui indiquaient que la plaque était homogène dans l'épaisseur.

Une autre constatation est que les propriétés de la plaque trempée à cœur sont similaires à celles du PPI injecté à cœur, mais supérieures dans la peau. Ce résultat peut être rapproché de la plus grande homogénéité de structure observée dans les plaques trempées par rapport aux pièces injectées, où respectivement 3 et 4 couches distinctes ont pu être séparées.

Les propriétés mécaniques proches à cœur des pièces injectées et des plaques trempées tendraient à confirmer l'hypothèse que leurs microstructures sont similaires dans cette région. On pourrait donc supposer qu'au cœur des pièces, c'est avant tout le gradient thermique qui conditionne la structure et les propriétés, que ce soit en injection ou en compression. Les propriétés mécaniques supérieures dans la peau de la plaque trempée pourraient enfin provenir soit d'un taux de cristallinité supérieur soit de l'absence de phase mésomorphe révélée à la surface des pièces injectées.

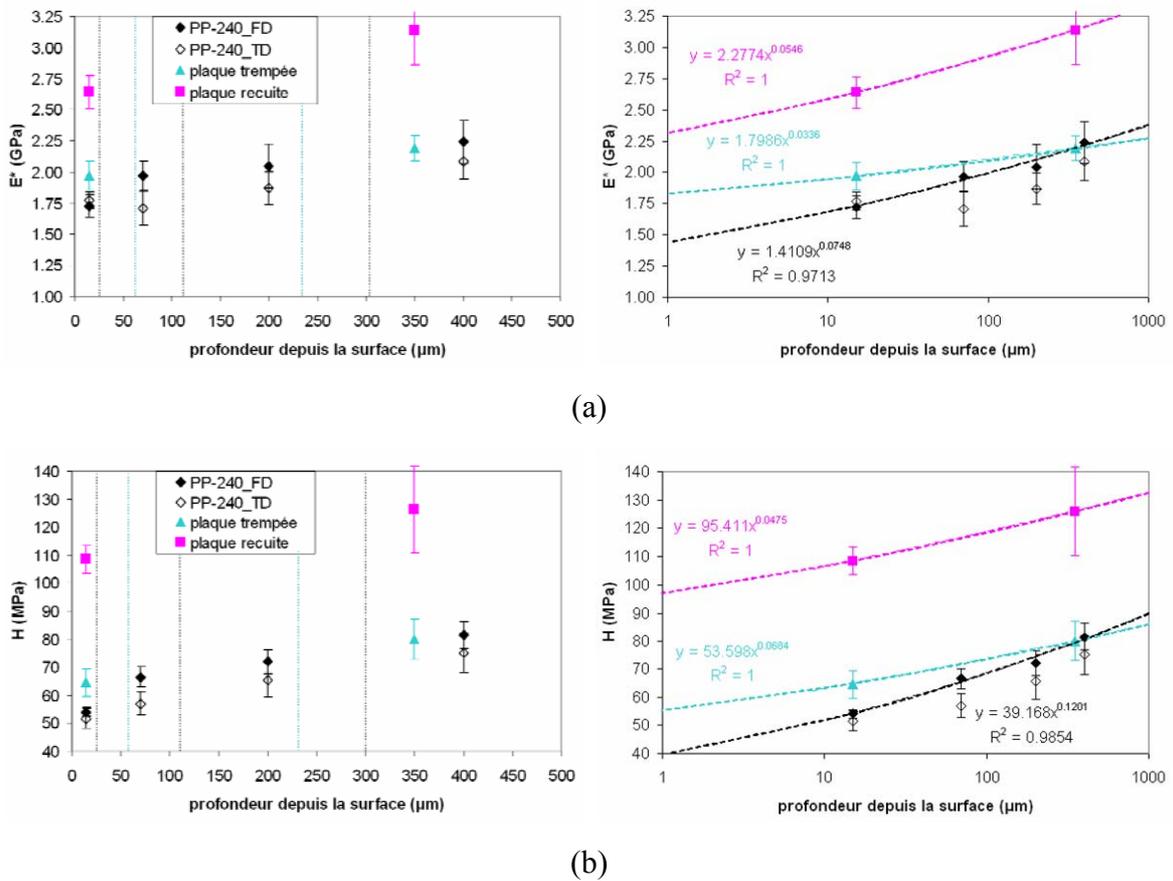


Figure 27 : (a) Module d'Young réduit et (b) dureté des plaques traitées thermiquement, en fonction de la distance depuis la surface. En noir, rappel des valeurs sur la pièce injectée. Les traits pointillés représentent les limites entre les couches

Pour compléter ces résultats, nous avons caractérisé ces mêmes échantillons, depuis la surface cette fois-ci. La Figure 28 présente l'évolution des propriétés mécaniques mesurées en nanoindentation en fonction de l'enfoncement depuis la surface, pour les plaques traitées thermiquement et la pièce injectée. Les propriétés mécaniques de la plaque recuite sont à nouveau les plus élevées. Elles sont constantes en fonction de l'enfoncement, ce qui est cohérent avec le développement d'une structure homogène dans l'épaisseur.

En ce qui concerne la plaque trempée, il apparaît que le module d'Young réduit et la dureté sont légèrement supérieurs à ceux de la pièce injectée. Toutefois, la dureté de la plaque est constante et tend vers celle de la pièce injectée, en accord avec les résultats précédents.

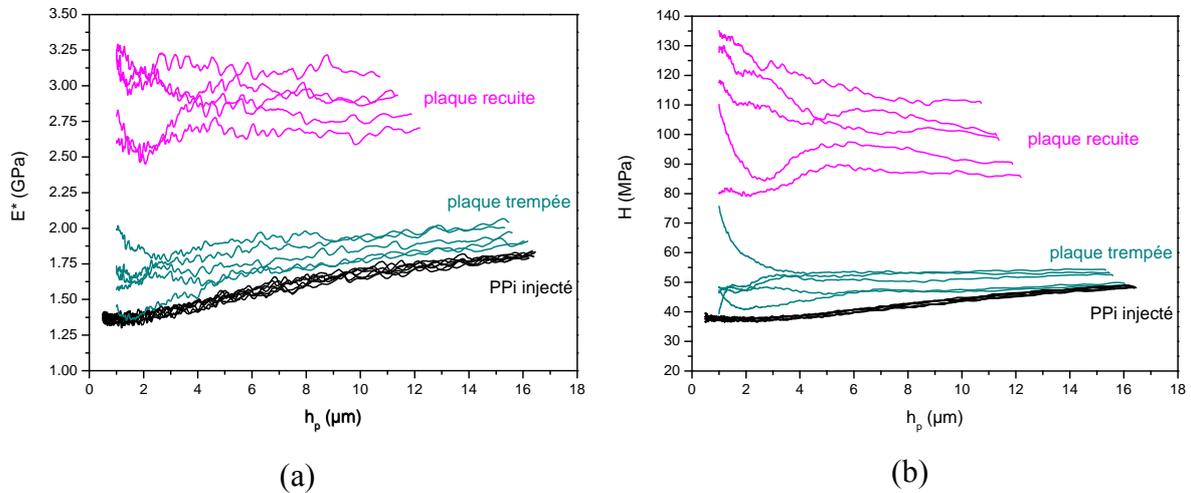


Figure 28 : (a) Module d'Young réduit E^* et (b) dureté H mesurés sur la surface des plaques traitées thermiquement et de la pièce injectée

La dispersion des résultats plus grande pour les plaques traitées thermiquement que pour la pièce injectée s'explique par leur état de surface. Les plaques traitées thermiquement sont non seulement ondulées, mais elles présentent également une rugosité supérieure aux pièces injectées (Figure 29). On peut voir sur cette figure que l'indent est asymétrique, ce qui peut induire des erreurs sur le calcul de l'aire de contact projetée, qui est utilisée en indentation pour déterminer les propriétés mécaniques.

Nous verrons par la suite quelle est l'influence de cet état de surface sur le comportement à la rayure des plaques.

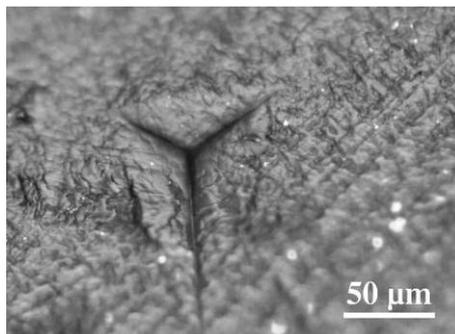


Figure 29 : Exemple d'indent réalisé à la surface de la plaque trempée (charge de 450 mN)

II. 3. Comportement à la rayure

Des essais de rayure à charge constante de 100 mN ont été menés sur la surface des plaques traitées thermiquement, 9 mois après leur mise en œuvre. La Figure 30 présente les résultats de ces essais, avec (a) les rayures de ces pièces observées en microscopie optique, (b) la pénétration pendant le rayage et la pénétration résiduelle et (c) les profils de rayure

transverses. En comparaison, les résultats obtenus sur la pièce injectée, à un vieillissement de 25 mois, sont également présentés sur cette figure.

D'après la Figure 30a, les faciès de rayure des plaques sont très différents de celui de la pièce injectée, alors qu'ils sont proches, à cette échelle d'observation, entre les deux plaques. Ces ressemblances d'aspect proviennent principalement de l'état de surface des plaques. D'autre part, les largeurs de rayure sont proches entre la pièce injectée et la plaque trempée, alors qu'elles sont clairement plus faibles pour la plaque recuite. Ce paramètre pourrait être retenu dans une éventuelle corrélation avec la microstructure.

Afin de confirmer ce point, nous avons tracé sur la Figure 30b les profils transverses des rayures. D'après la Figure 30b, il est difficile de définir une largeur de rayure d'après le profil dans le cas de la plaque recuite : les bourrelets latéraux ne sont pas homogènes ni clairement visibles, vraisemblablement à cause de la taille importante des sphérolites faussant la mesure. En revanche, les profils topographiques de la plaque trempée et de la pièce injectée sont proches.

La Figure 30c présente les variations de (1) la pénétration de l'indenteur pendant le rayage et (2) le retour élastique, le long de la rayure. Les courbes de la Figure 30c sont fortement marquées par la rugosité des plaques, que ce soit pendant le rayage ou dans la trace résiduelle. Les courbes sont très différentes dans le cas de la pièce injectée. D'autre part, on peut remarquer des similitudes entre les profondeurs de rayure (pendant le rayage et rayure résiduelle) et les hauteurs de bourrelet de la plaque trempée et de la pièce injectée. Dans le cas de la plaque recuite, les profondeurs de rayure et les hauteurs de bourrelet sont plus faibles.

D'autre part, la recouvrance élastique est plus faible pour la plaque recuite. Ce dernier résultat est en accord avec l'analyse microstructurale précédente qui a montré un taux de cristallinité supérieur de cette plaque par rapport aux plaques trempées ou aux pièces injectées.

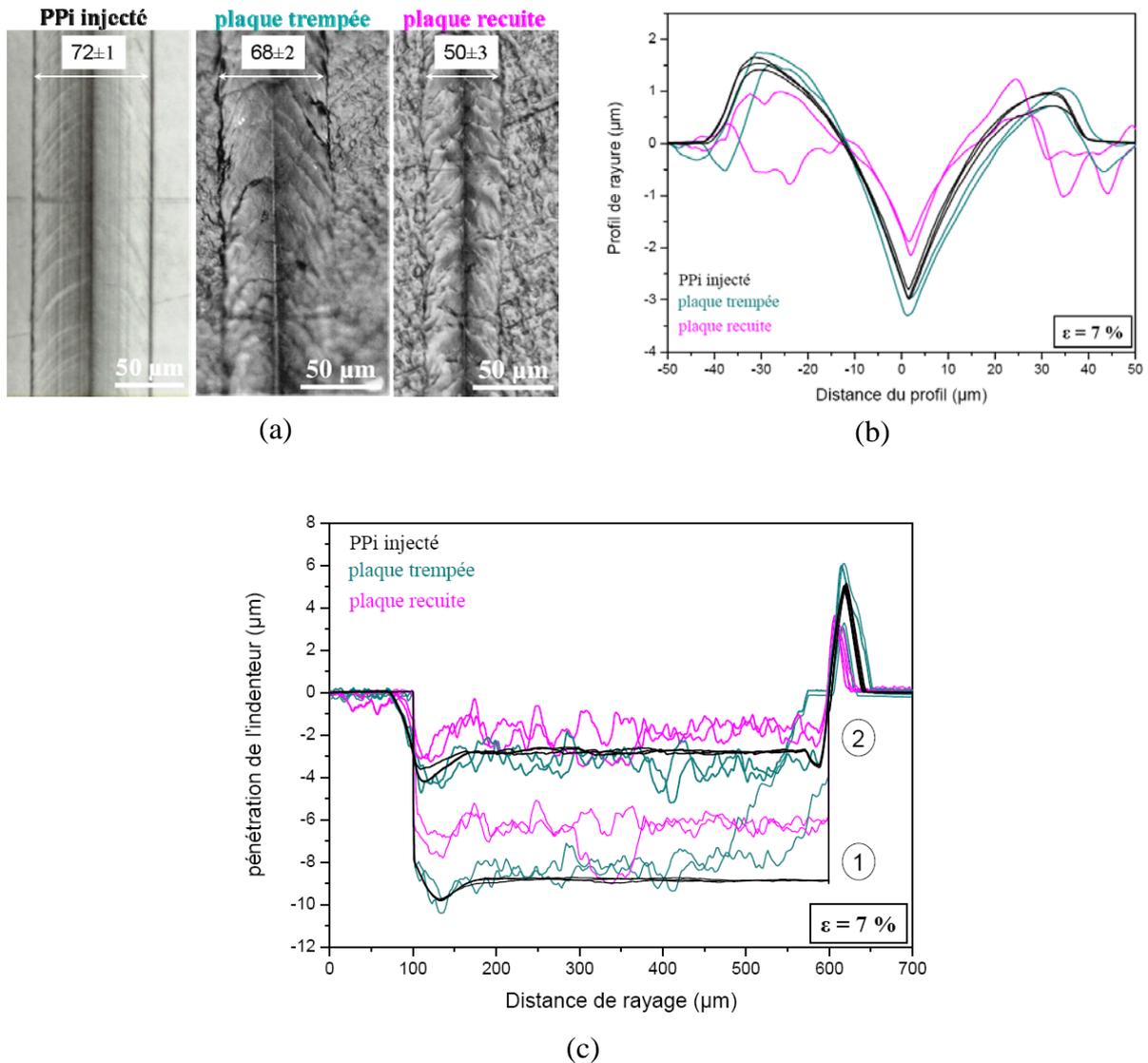


Figure 30 : Résultats de rayage à une charge de 100 mN des plaques traitées thermiquement et de la pièce injectée ; (a) micrographies, (b) profils transverses de rayure et (c) pénétration de l'indenteur pendant le rayage (1) et pénétration résiduelle (2)

Afin de développer cette approche, la Figure 31 présente les valeurs de H^2/E , mesurées en surface à 10 μm et sur la tranche. On retrouve la même tendance que celle notée lors de l'analyse séparée des propriétés mécaniques : **la valeur de H^2/E de la plaque recuite est bien supérieure à celle des autres échantillons.**

A partir de ces résultats, il semble possible de corréler la différence de recouvrance élastique et le paramètre H^2/E . **La recouvrance élastique semble être d'autant plus faible que le paramètre H^2/E est élevé.**

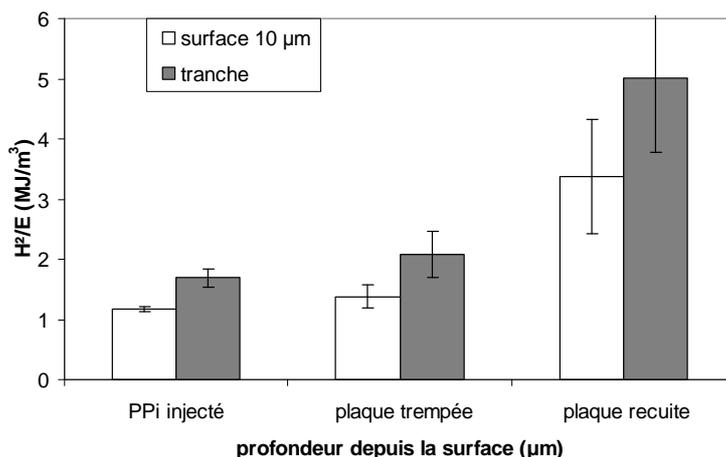


Figure 31 : H^2/E des plaques traitées thermiquement et du PPI injecté. Mesures à 10 μm des essais de surface, et essais sur la tranche

Intéressons-nous au cas particulier de la plaque recuite. C'est la seule pièce qui présente un caractère fragile à l'échelle macroscopique. Or, le paramètre H^2/E est clairement plus élevé dans cette plaque. Ainsi, **nous pourrions en première approximation évaluer la limite ductile – fragile du PPI à cette valeur de H^2/E , comprise entre 3 et 6 MJ/m³**. Ce point, important pour définir la résistance à la rayure, sera développé dans la partie V-Discussion.

Pour conclure, il apparaît que la morphologie cristalline a une influence significative sur les dimensions des rayures, notamment leur largeur, leur profondeur sous charge pendant le rayage, le bourrelet frontal, et la recouvrance élastique. La rugosité de surface affecterait quant à elle la rugosité dans la trace. Nous avons également remarqué qu'à l'échelle macroscopique, les rayures sont moins visibles sur les surfaces rugueuses des plaques traitées thermiquement.

II. 4. Conclusions

Une des voies exploratoires envisagées pour comprendre et améliorer la résistance à la rayure des polymères s'est tournée vers la réalisation de pièces par compression, afin d'éviter les phénomènes de cristallisation sous contrainte qui se manifestent lors de l'injection. Deux traitements thermiques ont alors été appliqués à nos plaques, une trempe et un recuit, afin de générer des morphologies cristallines distinctes. Nous avons ainsi observé que la structure des plaques traitées thermiquement était très différente. Alors que la plaque trempée est composée de 3 couches, dont une peau épaisse présentant des sphérolites de faibles dimensions, la plaque recuite, plus cristalline, est homogène dans l'épaisseur, et les dimensions des sphérolites sont importantes : 60 μm. Les épaisseurs des lamelles cristallines sont également moins distribuées en taille dans cette plaque. Les propriétés mécaniques semblent être en accord avec ces observations : les propriétés de la plaque trempée sont proches de celles de la pièce injectée, alors que les propriétés mécaniques de la plaque recuite sont bien supérieures.

Le comportement à la rayure superficielle de la plaque trempée est proche de celui de la pièce injectée. Ainsi, les différences de structure et de propriétés dans la peau de ces deux échantillons n'auraient pas une influence marquée sur cette propriété, à l'échelle d'analyse

considérée. D'autre part, la surface de la plaque trempée et de la plaque recuite sont toutes deux rugueuses, et leur faciès de rayure sont similaires, ce qui impliquerait un effet de la rugosité sur l'apparence de la rayure.

Toutefois, nous avons constaté un écart important en termes de recouvrance élastique entre ces deux plaques. Il semblerait, à partir des essais de rayure, que ce paramètre soit directement relié à la microstructure des pièces. Il peut être associé au paramètre H^2/E , lui aussi différent entre les deux plaques traitées thermiquement. Les dimensions de rayure pourraient elles-mêmes être corrélées aux propriétés mécaniques : elles sont moindres pour la plaque recuite, qui présente des propriétés mécaniques et un taux de cristallinité supérieurs.

Les essais de traction montrent que la plaque recuite présente un comportement fragile à l'échelle macroscopique. Ainsi, nous pourrions associer sa valeur de H^2/E , comprise entre 3 et 6 MJ/m^3 , à la limite ductile-fragile du PPI. Ce résultat met en évidence la difficulté de caractériser la résistance à la rayure : dans le cas particulier des plaques traitées thermiquement, il apparaît que le matériau qui présente les dimensions de rayure résiduelle les plus faibles est fragile à l'échelle macroscopique. L'absence de rayure fragile sur cet échantillon pourrait provenir d'un effet de taille critique, décrit dans les travaux de Bertrand-Lambotte [9]. Ce point sera discuté dans la suite. Une fois de plus, nous mettons l'accent sur la recherche du bon compromis. Il nous faut donc envisager de nouvelles pistes pour améliorer cette propriété d'usage.

III. Influence des phases cristallines

Après avoir étudié la microstructure et le comportement de matériaux fortement hétérogènes (pièces injectées), puis de plaques dont le taux de cristallinité et les dimensions des entités cristallines diffèrent, nous allons maintenant nous intéresser à analyser l'influence de la présence de la structure cristalline hexagonale ou β sur la résistance à la rayure. D'après la littérature, cette phase cristalline posséderait des propriétés différentes de la phase cristalline α [8, 10-17]. Avant de décrire nos résultats, nous allons nous reposer sur une étude bibliographique sur l'influence du développement d'une telle phase sur les propriétés mécaniques du PPi. Cette étude portera notamment sur le rapport σ_y^2/E , proportionnel à H^2/E .

III. 1. Etude bibliographique : influence de la phase β sur le rapport σ_y^2/E

D'un point de vue structural, la phase β du PPi est moins compacte que la phase α (cf. chapitre I -A). Ses propriétés mécaniques intrinsèques diffèrent donc de la phase prédominante du PPi. Dans le but d'initier la formation d'une telle phase, il a été nécessaire d'utiliser des agents nucléants ; des traitements thermiques seuls ne permettent pas d'obtenir une quantité conséquente de phase β .

Bien que peu de données existent dans la littérature sur les propriétés mécaniques intrinsèques de cette phase β (module et limite élastique), le rapport σ_y^2/E a été estimé à partir des travaux de Karger-Kocsis et Varga [11], Tjong *et al.* [12], Sterzinsky *et al.* [13, 14] et Labour [15]. Ce rapport est présenté sur la Figure 32. A des fins comparatives, les valeurs de σ_y^2/E indiquées sur la figure ci-dessous sont normalisées par rapport aux valeurs du PP non additivé déterminées à partir des valeurs de module d'Young et de contrainte au seuil d'écoulement présentées dans chaque article. Quelles que soient les données, le rapport σ_y^2/E est plus faible lorsque de la phase β est présente en grande quantité dans le PPi (noté PPi- β). Nous tenterons dans la suite de cette étude de vérifier ce résultat puis de comprendre l'origine de cette diminution.

Certains agents nucléants de la phase β sont très efficaces ; ils génèrent en effet la formation de cette phase à des taux d'adjonction inférieurs au millième de %, comme la γ -quinacridone (γ -QA). Un tel pigment (de couleur rouge) a été identifié il y a plus de 30 ans comme étant très actif sur la germination de la phase β dans le cas du polypropylène [10, 13, 18, 19]. Sterzynski *et al.* [13, 14] ont alors mesuré les propriétés mécaniques du PPi- β dans le cas de pièces injectées. Seules les données concernant un copolymère éthylène-propylène sont cependant exploitables en termes de σ_y^2/E [14]. Elles sont présentées sur la Figure 32. Dans cet article, les résultats sont comparés à un PPi nucléé à l'aide d'un agent de germination de la phase α , une autre forme de quinacridone. Ces auteurs comparent alors les propriétés mécaniques du PPi en fonction de la phase cristalline présente ; les autres paramètres cristallins étant supposés constants. Avec l'ajout de $5 \cdot 10^{-4}$ % des deux types d'agent nucléant, ils montrent que les dimensions des sphérolites sont de l'ordre de 5 μm . Le PPi- β contiendrait par ailleurs 90 % de phase β .

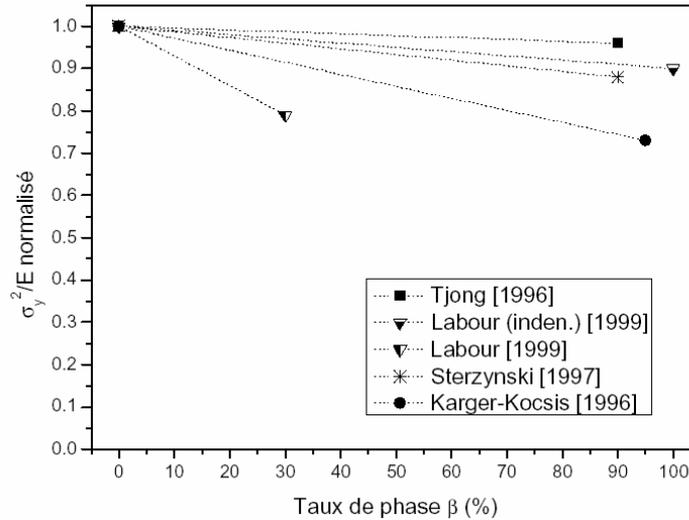


Figure 32 : Evolution de σ_y^2/E en fonction du taux de phase β [11, 12, 14, 15]. Remarque : le cas de Labour est particulier puisque le matériau contient 10 % de CaCO_3 , et des mesures d'indentation sont employées, en plus des classiques essais de traction

Karger-Kocsis et Varga [11] et Tjong *et al.* [12] utilisent un mélange de sel de calcium et d'acide pimélique comme agent de germination de la phase β , à un taux de 0,1 % massique. Karger-Kocsis et Varga [11] favorisent le développement de la phase β sur des pièces compressées avec un traitement thermique spécifique (maintien à une température de 115°C). Ils observent que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ suite à l'application d'une contrainte mécanique permet d'accroître la ténacité du matériau. Ils montrent que la phase β présente une contrainte au seuil d'écoulement inférieure à celle de la phase α , et que le matériau est plus déformable (*cf.* Figure 33) et plus tenace. Chen *et al.* [20] supposent qu'il existe d'autres mécanismes capables d'absorber une partie de l'énergie mécanique, autre que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$: le PPI- β est d'autant plus tenace que sa masse molaire est élevée, résultat associé à une densité d'enchevêtrements plus importante. D'autre part, l'arrangement lamellaire des sphérolites β favoriserait un meilleur transfert de contraintes. Ils estiment tout de même que la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est le mécanisme prédominant lorsque la température est inférieure à T_g et/ou lorsque la vitesse de sollicitation est élevée.

Tjong *et al.* [12] observent un taux de phase β de l'ordre de 50 % dans la peau et de 90 % dans le cœur de pièces injectées. Ils détaillent la morphologie des sphérolites β : ils sont de dimension inférieure aux sphérolites α , leur structure est en forme de gerbes, et les lamelles proches des frontières intersphérolitiques se croisent, rendant ces frontières difficilement discernables. C'est un des aspects évoqués pour justifier de la plus grande ténacité des PPI- β , puisque les frontières intersphérolitiques des sphérolites α étant très marquées, c'est dans ces zones que la fracture du matériau peut s'initier [8]. De plus, la quantité de molécules liens serait plus importante dans le PPI- β du fait des dimensions réduites des sphérolites. Enfin, des microvides apparaissent lorsqu'on applique une contrainte mécanique. D'après les résultats des travaux de Tjong *et al.*, il apparaît que la quantité plus importante de molécules liens serait un des éléments majeurs qui justifierait la capacité plus importante de la phase β à absorber les chocs et à dissiper l'énergie mécanique.

La Figure 33 présente les courbes σ - ϵ des PPI cristallisés sous forme α et β [11, 12]. Les allures de ces deux graphes sont similaires, avec un nez de striction plus marqué pour les PPI- α . Les PPI- β quant à eux présentent un module d'Young et un seuil de plasticité plus faibles alors que l'allongement à la rupture serait supérieur.

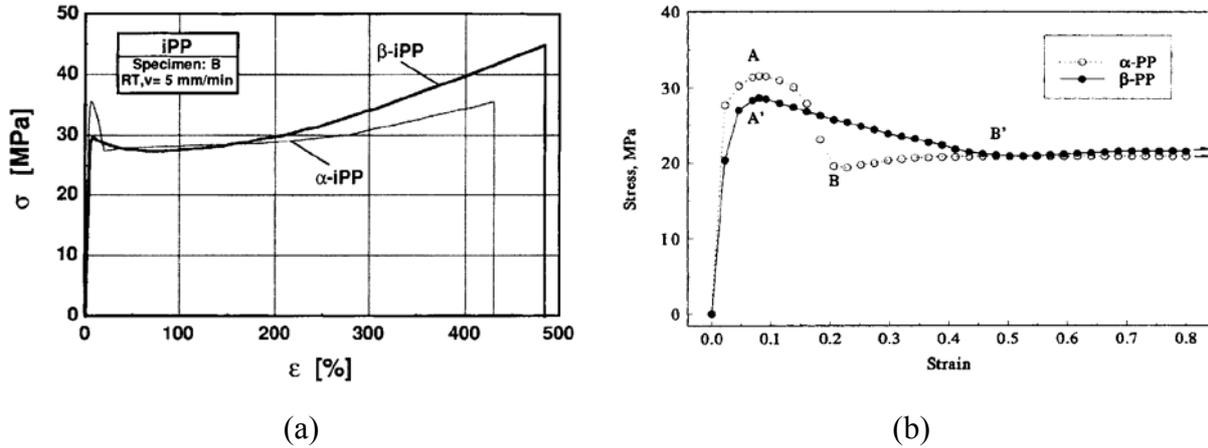


Figure 33 : Courbes contrainte-déformation du PPI- α et du PPI- β . (a) Les tests sont réalisés à 5 mm/min, d'après [11] ; (b) les tests sont réalisés à 1 mm/min (Les déformations supérieures à 0,8 ne sont pas indiquées sur cette figure), d'après [12]

Bien que n'affectant peu ou pas la cristallinité de la phase α du PPI, le CaCO_3 est un autre élément d'addition capable de favoriser la formation de la phase β . Pour cela, il est nécessaire de lui associer des traitements thermiques spécifiques. A titre d'exemple, Labour [15] a montré que l'ajout de CaCO_3 de dimensions nanométriques enrobé d'acide stéarique peut favoriser la formation de phase β jusqu'à un taux de 60 %. Comme Tjong *et al.* [12] et Aboulfaraj *et al.* [8], Labour met en avant les différences de structures sphérolitiques des phases α et β pour justifier de la diminution du module et de la dureté entre les sphérolites α et β , à partir d'essais d'indentation sur chaque nature de sphérolites. En effet, la structure en gerbes et la plus grande distance entre chaînes de la phase β rendraient les sphérolites β plus déformables que les sphérolites α , rigidifiés par la croissance épitaxiale des lamelles secondaires (cross hatching) [8]. Enfin, la présence de CaCO_3 , en plus de son effet de germination de la phase β , a une influence propre sur le comportement mécanique de ces matériaux : le module est accru [15].

Pour conclure sur l'influence de la phase β sur les propriétés mécaniques du PPI, il s'avère que les propriétés mécaniques du PPI- β sont bien différentes de celles du PPI- α . Il présente des propriétés élastiques moindres mais serait plus ductile. Selon Labour [15], les différences de comportement entre ce polymère cristallisé sous différentes formes proviendraient de :

- (i) la faible stabilité de la phase β , se transformant aisément sous une forme monoclinique au cours de l'application d'une sollicitation mécanique,
- (ii) les arrangements des lamelles cristallines qui diffèrent fortement entre ces deux phases ; une morphologie "en gerbe", une distance entre chaînes plus grande (pas de cross hatching), et, au niveau des frontières intersphérolitiques, le croisement des lamelles, tous ces éléments induisent une mobilité moléculaire accrue dans le PPI- β , plus ductile que le PPI- α .

III. 2. Résultats expérimentaux

Des traitements thermiques seuls ne permettent pas la formation d'une quantité suffisante de phase β dans le PPI étudié. Ainsi, des plaques compressées contenant un agent nucléant de cette phase ont été réalisées, associées à des traitements thermiques spécifiques.

Plusieurs types de plaques ont été mises en œuvre. D'une part, des plaques contenant un agent nucléant (la γ -QA) dispersé dans leur volume, elles sont nommées $10^{-3}T$ et $10^{-3}L$ et diffèrent par leurs conditions de refroidissement (T pour trempe, et L pour refroidissement lent). Le terme 10^{-3} signifie que le taux de γ -QA introduit est de 10^{-3} % massique. D'autre part, les problèmes de rayure concernent principalement la surface des pièces. Si la phase β s'avère bénéfique sur le comportement global à la rayure du PPI, il est probable que sa présence en surface soit suffisante à l'amélioration de cette propriété. Dans le but de vérifier cette hypothèse, une plaque pour laquelle le même agent nucléant a été déposé à la surface des pièces a été élaborée. Elle sera désignée dans la suite de cette étude par le terme "surfT". Elle a subi un refroidissement rapide. Les détails de la mise en œuvre de ces différentes plaques ont été présentés au chapitre I -C.

III. 2. a) Microstructure des plaques de PPI contenant de la phase β

Les premières observations obtenues par microscopie optique de ces plaques sont présentées sur la Figure 34. Les plaques $10^{-3}T$ et $10^{-3}L$ sont constituées à la fois de sphérolites très brillants et de sphérolites plus sombres. Cette différence de teinte, associée à la biréfringence, pourrait provenir du développement de sphérolites de phases α et β , confirmant le choix de notre agent nucléant et du traitement thermique associé. Bien que les contours des sphérolites soient difficilement discernables, nous évaluons les dimensions de ces entités à environ $15 \mu\text{m}$ dans la plaque $10^{-3}T$, et de l'ordre de 20 à $25 \mu\text{m}$ dans la plaque $10^{-3}L$, sans distinction notable entre les dimensions des sphérolites sombres et clairs. Les formes des sphérolites des plaques $10^{-3}T$ et $10^{-3}L$ sont similaires au bord des coupes (*cf.* Figure 35).

En revanche, la plaque surfT présente clairement une bande de sphérolites fortement brillants en périphérie de la plaque, sur une épaisseur comprise entre 15 et $40 \mu\text{m}$. Nous confirmerons plus tard qu'il s'agit bien de la cristallisation de la phase β , par action de la γ -QA en surface. A l'extrême surface (dans les 5 premiers microns), on observe des zones plus sombres. D'autre part, l'épaisseur de ces sphérolites de type β n'est pas homogène, et certaines zones en semblent dépourvues, comme on peut le voir sur la Figure 35. Les sphérolites à cœur, quant à eux, ont une morphologie proche de celles des sphérolites au cœur des pièces injectées en PPI (chapitre III), mais de dimensions supérieures : $25 \pm 5 \mu\text{m}$ et dont les frontières sphérolitiques sont plus marquées.

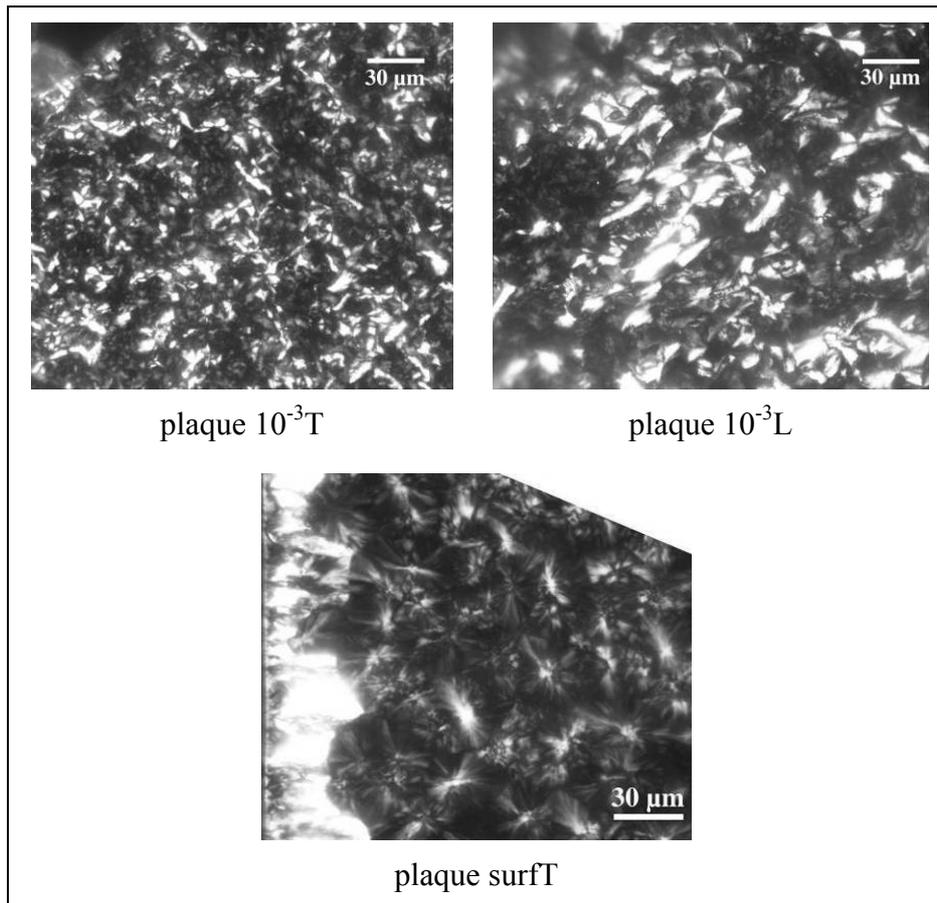


Figure 34 : Micrographies des plaques de PPI cristallisées en phase β en volume (plaques $10^{-3}T$ et $10^{-3}L$) et en surface (plaque surfT)

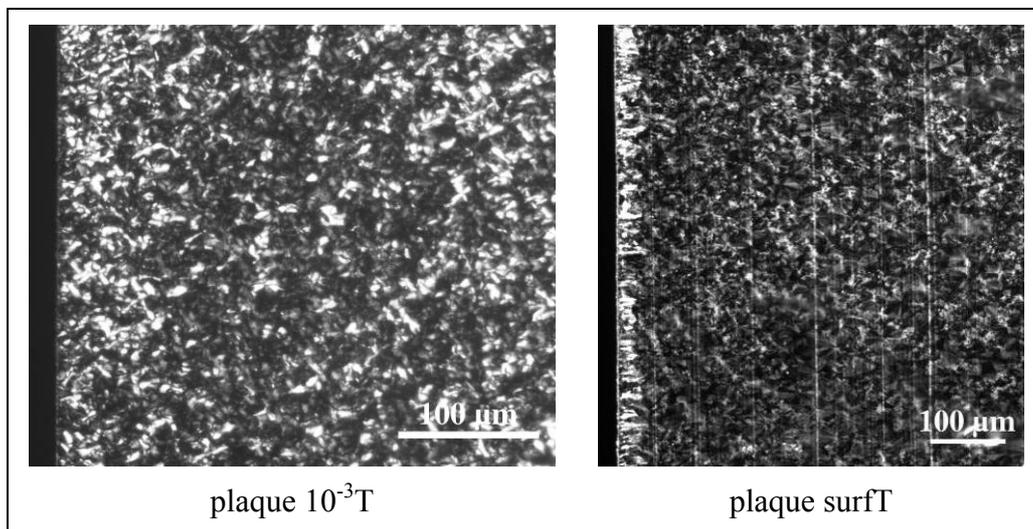


Figure 35 : Micrographies des plaques trempées ($10^{-3}T$ et surfT), à plus faible grossissement que la Figure 34

A partir de ces observations, il nous reste à valider la présence de phase β dans les différentes plaques, que ce soit en surface ou en volume. Pour cela, nous avons eu recours à deux techniques complémentaires: la DSC et la DRX.

Les thermogrammes sont présentés sur la Figure 36. La plaque surfT n'a pas subi ces tests, car la présence de phase β sur un si faible volume ne serait pas détectable par cette technique. On constate sur la Figure 36 que pour les deux plaques considérées, plusieurs pics de fusion sont visibles ; 2 pour la plaque $10^{-3}L$, et 3 pour la plaque $10^{-3}T$. En accord avec la littérature, le pic à $158^{\circ}C$ (plaque $10^{-3}L$) ou $160^{\circ}C$ (plaque $10^{-3}T$) serait relatif à la fusion de la phase α . Il est clairement de moindre amplitude pour la plaque $10^{-3}L$.

Les maxima des autres pics se situent à des températures de $141^{\circ}C$ et $146^{\circ}C$ environ. Ces températures sont en accord avec la température de fusion de la phase β et/ou des transformations $\beta \rightarrow \alpha$ dans le cas de la plaque trempée, en accord avec la littérature (cf. chapitre I -A). Toutefois, cette technique n'est pas la plus pertinente pour identifier la nature des phases cristallines en présence. En effet, lors d'un essai par DSC, sachant que la phase β n'est pas une phase stable, elle peut notamment se transformer en phase α . On peut également envisager une réorganisation structurale de la phase α , ce qui pourrait expliquer la présence du pic intermédiaire en accord avec la littérature, lors de la trempe de ce type d'échantillon. Des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles ont alors été effectuées pour identifier et quantifier la ou les phases en présence dans ces plaques contenant l'agent nucléant.

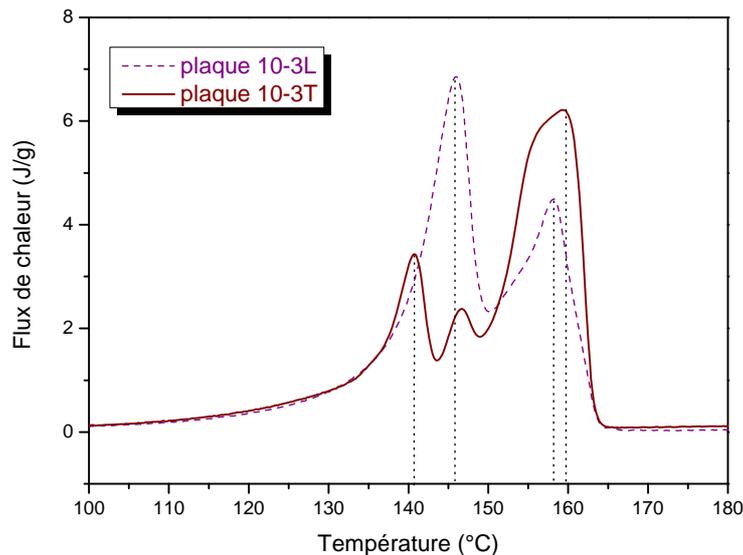


Figure 36 : Thermogrammes des plaques contenant γ -QA en volume

Les diffractogrammes obtenus à partir d'essais de DRX en incidence rasante, à $0,15^{\circ}$, sont présentés sur la Figure 37. En plus des 5 pics principaux relatifs à la structure monoclinique α , un pic supplémentaire est nettement visible à $16,2^{\circ}$. Il correspond au plan (300) de la phase hexagonale β . Ce pic est d'amplitude plus importante dans les plaques $10^{-3}T$ et $10^{-3}L$ que dans la plaque surfT. Le pic relatif au plan (301) de la phase β peut également être discerné sur ces deux plaques, pic se superposant au pic du plan (111) de la phase α , à $21,2^{\circ}$.

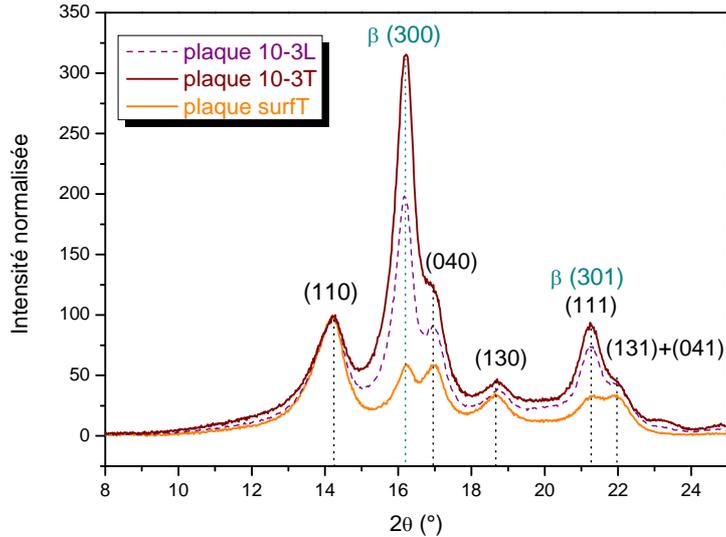


Figure 37 : Diffractogrammes des plaques contenant γ -QA en volume et en surface

Une estimation de la quantité de phase β peut être obtenue à partir de la détermination du paramètre B, défini par Turner-Jones [21] (Figure 38). Dans tous les cas, la quantité de phase β est inférieure à 50 %. La plaque $10^{-3}T$ contiendrait la quantité la plus importante de phase β , suivie de la plaque $10^{-3}L$ puis de la plaque surfT. Rappelons que la différence entre les plaques $10^{-3}T$ et $10^{-3}L$ est leur vitesse de refroidissement. On pourrait déduire de ce résultat que la formation de la phase β serait favorisée lors de la trempe des échantillons, en accord avec la littérature [22].

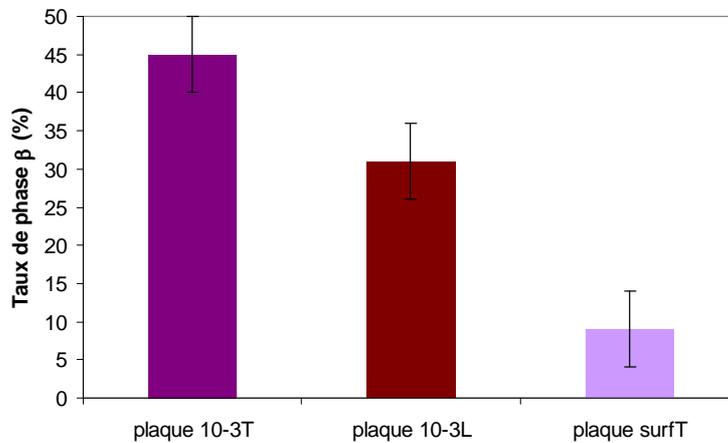


Figure 38 : Estimation du taux de phase β

La quantité de phase β de la plaque surfT, estimée à partir des diffractogrammes, serait de l'ordre de 10 %. Mais nous avons constaté au chapitre III qu'il subsiste des incertitudes sur la profondeur réelle analysée lors des essais de DRX en incidence rasante, à $0,15^\circ$. Il est fort probable que la profondeur analysée soit plus élevée que celle prédite à partir du calcul théorique, d'environ $20\ \mu\text{m}$. Ainsi, la quantité de phase β dans les 20 premiers microns pourrait être sous-estimée.

Si on essaye de relier ces résultats aux thermogrammes précédents, le premier des 3 pics observés en DSC (Figure 36) sur la plaque $10^{-3}T$ à 141°C serait relatif à la fusion de la phase cristalline β . Le second pic (à 146°C) pourrait quant à lui être associé à un phénomène

de fusion de lamelles cristallines de phase β de taille et/ou de perfection différentes, ou de la fusion de lamelles induites lors d'une transformation $\beta \rightarrow \alpha$ [13, 17]. Le dernier pic correspondrait enfin à la fusion des entités cristallines de la phase α .

En résumé, les différentes plaques mises en œuvre par compression avec de la γ -QA contiennent toutes de la phase β , en quantité plus ou moins importante, objectif fixé pour cette partie. Les morphologies présentes dans les différentes plaques diffèrent par les dimensions et quantité relative des phases α et β . Nous allons maintenant nous intéresser à déterminer l'influence de la présence et de la quantité de phase β sur le comportement mécanique du PPI.

III. 2. b) Propriétés mécaniques des plaques de PPI contenant de la phase β

Les propriétés mécaniques des différentes plaques ont été mesurées en surface. Etant donné que l'état de surface de certaines pièces n'est pas optimal pour des essais de nanoindentation (plaques non planes), d'autres essais sur la tranche, à environ 300 μm de la surface et à une charge de 100 mN (pour solliciter un volume de matière du même ordre de grandeur que les tests en surface), ont été réalisés, excepté sur la plaque surfT. Le module d'Young réduit et la dureté de ces pièces, non vieilles, sont présentés sur la Figure 39.

Les propriétés mécaniques de la plaque 10^{-3}L sont plus élevées que celles des plaques 10^{-3}T et surfT, quel que soit le type d'essai. Ce résultat pourrait s'expliquer soit par le fait que cette plaque présente un taux de cristallinité global supérieur aux deux autres plaques, résultat pouvant être observé à partir des endothermes globaux de fusion supérieurs de cet échantillon (Figure 36), soit par une quantité moindre de phase β (Figure 37 ou Figure 38).

Notons le comportement singulier de la plaque surfT. Le module d'Young réduit et la dureté mesurés jusqu'à un enfoncement plastique de 4 μm sont inférieures aux propriétés mesurées pour des profondeurs plus grandes. Cette singularité est difficilement explicable, même si l'on peut être tenté de l'associer à la coexistence de germes de phases α et β à l'extrême surface de cet échantillon.

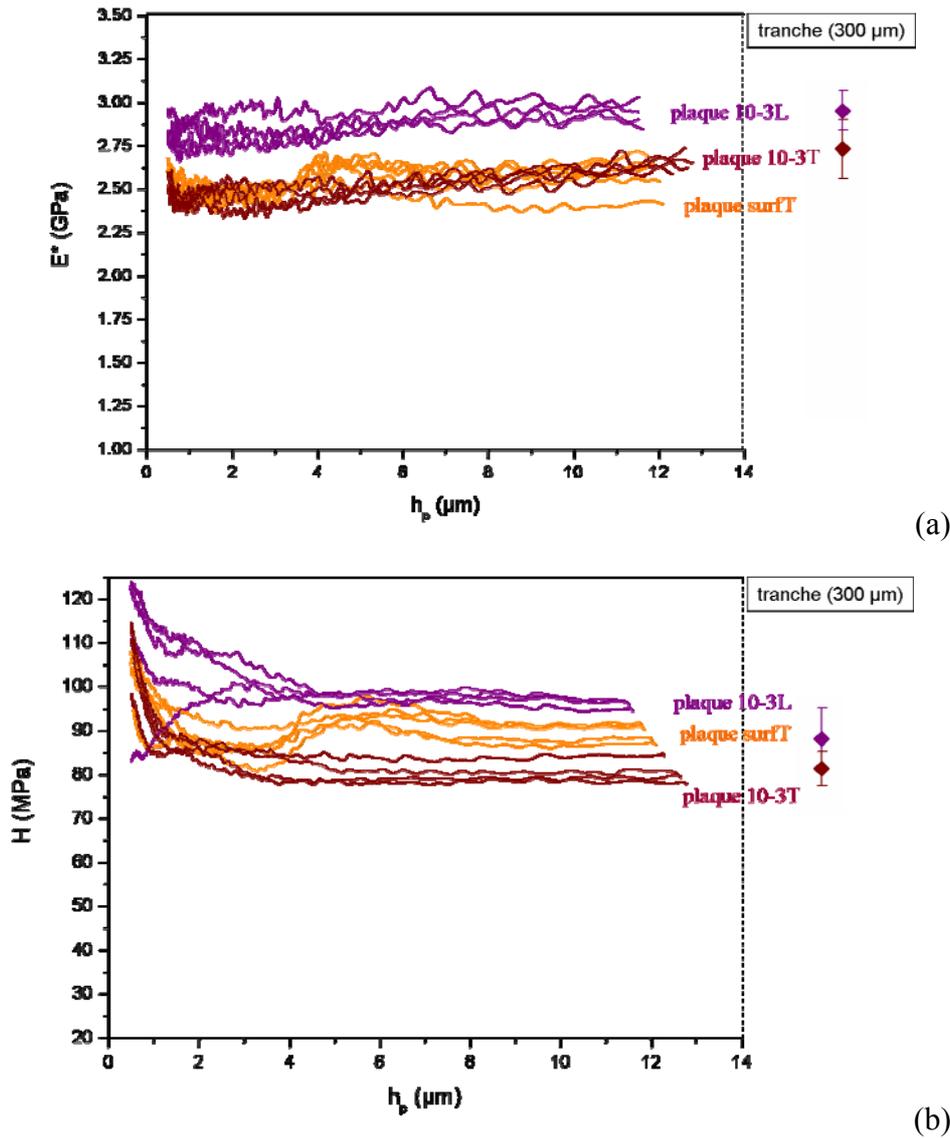


Figure 39 : (a) Module d'Young réduit et (b) dureté des plaques $10^{-3}L$, $10^{-3}T$ et surfT

III. 2. c) Comportement à la rayure

Des essais à charge constante et croissante ont été réalisés, à une charge maximale de 100 mN. Les essais à charge constante sont obtenus à l'aide d'un indenteur Berkovich, et les essais à charge croissante sont obtenus à l'aide d'un indenteur cube corner, afin de voir l'influence de la déformation moyenne appliquée au matériau. Les plaques ont été rayées 1 mois après leur mise en œuvre.

La Figure 40 compare les résultats obtenus à partir d'essais de rayage à charge constante, sur les plaques $10^{-3}T$, $10^{-3}L$ et surfT, et la plaque recuite précédente. D'après la Figure 40a, les faciès de rayure sont similaires pour les trois échantillons contenant de la phase β , et les largeurs de rayure sont du même ordre de grandeur, avec une valeur légèrement inférieure pour la plaque ayant subi un refroidissement lent ($10^{-3}L$), de façon analogue aux résultats préalablement acquis sur la plaque recuite. Ce résultat est moins visible sur la Figure 40c. D'autre part, d'après la Figure 40b, alors que la profondeur résiduelle est identique quel que soit l'échantillon, on observe des différences dans la profondeur sous charge, entre les plaques ayant subi un refroidissement lent (plaque $10^{-3}L$ et plaque recuite) et

les plaques ayant subi une trempe (plaque 10⁻³T et surfT). Ainsi, la recouvrance élastique est plus élevée dans le cas de ces dernières : environ 74 et 77 % (plaque 10⁻³T et surfT respectivement), contre 70 % pour les deux autres plaques (plaque 10⁻³L et plaque recuite).

On observe également un comportement comparable entre la plaque 10⁻³L, comprenant 30 % de phase β , et la plaque recuite. Ce résultat tendrait à montrer que le développement de cette phase (et des sphérolites associés) n'affecterait pas la profondeur de pénétration de l'indenteur.

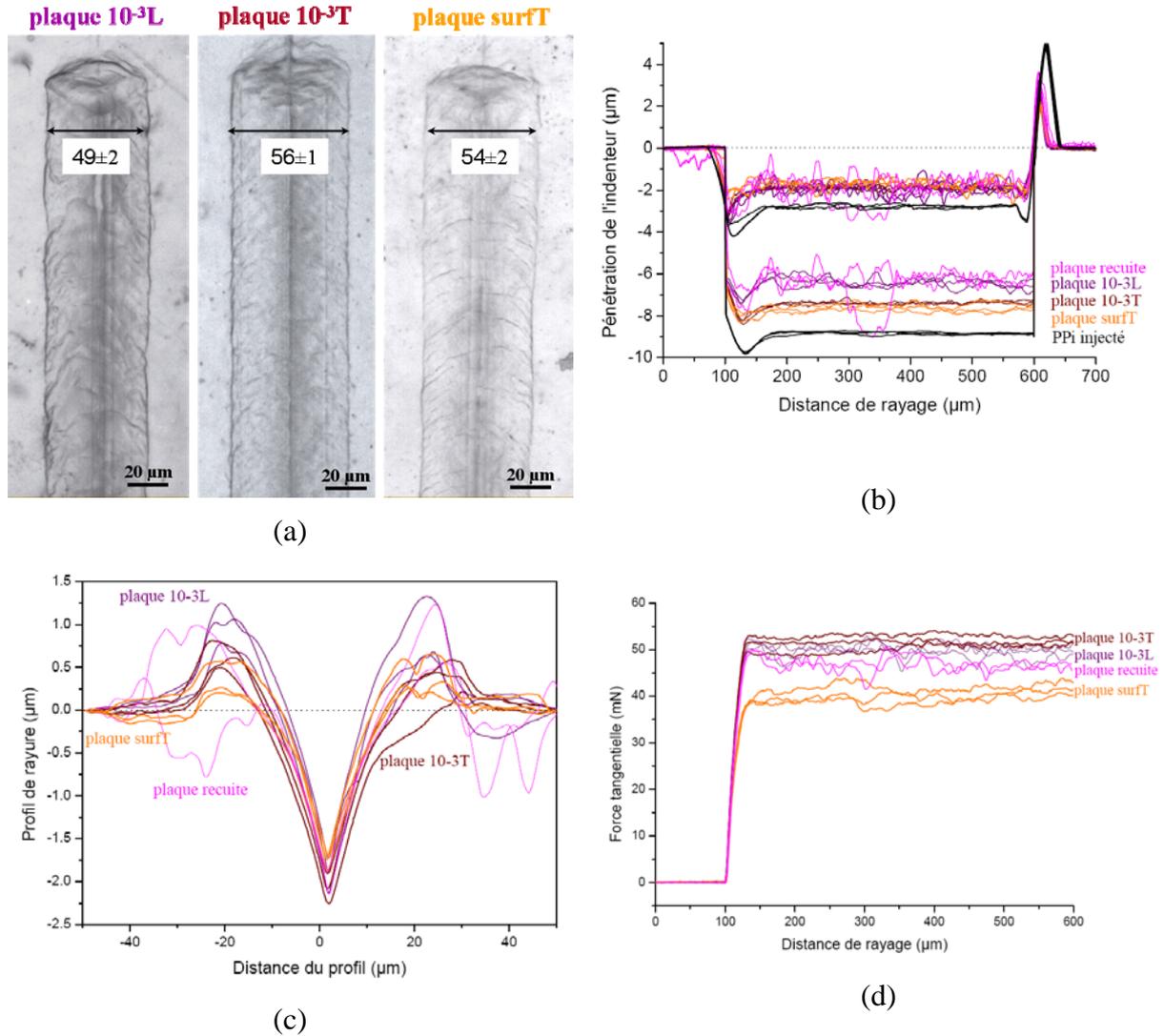


Figure 40 : Résultats du rayage des plaques contenant de la phase β et la plaque recuite, à une charge de 100 mN avec un indenteur Berkovich ; (a) micrographies, (b) profils de rayage : (1) profil sous charge (trait fin) et (2) profil après décharge (trait épais), (c) profils transverses et (d) force tangentielle

Enfin, on peut voir sur la Figure 40d que la force tangentielle de la plaque surfT est plus faible que celle des autres plaques. Il semblerait que la force tangentielle diminue lorsque les propriétés élastoplastiques, E/H, diminuent également, malgré les écarts-types élevés (Figure 41).

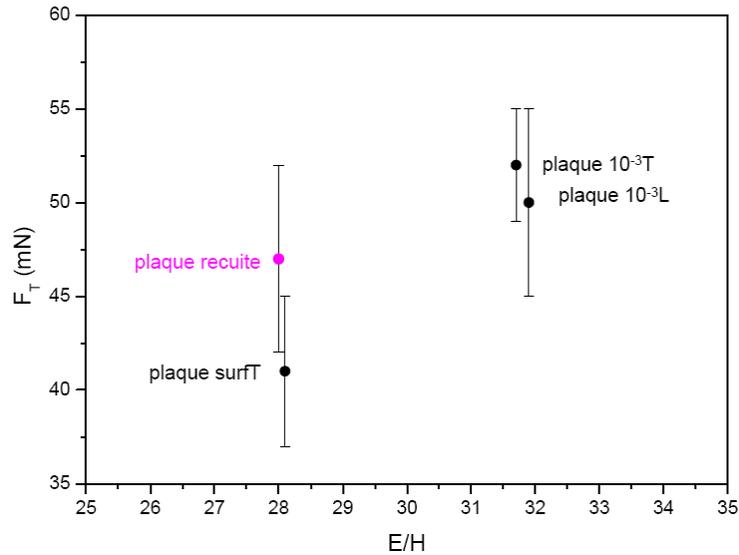


Figure 41 : Force tangentielle en fonction de E/H , déterminé à partir des courbes de E^* et H mesurées en surface, à $10\ \mu\text{m}$ d'enfoncement (Figure 39)

Il apparaît difficile à la vue de ces résultats de proposer un rôle bénéfique ou néfaste de la présence de la phase β et des sphérolites associés sur les différents paramètres de rayure mesurés. Pour accentuer son influence, nous avons réalisé des essais à des niveaux de sollicitation supérieurs. La Figure 42 présente la pénétration de l'indenteur lors d'un essai à charge croissante à l'aide d'un indenteur cube corner, appliquant une déformation moyenne de 14 %. On note tout d'abord que la pénétration maximale de l'indenteur pendant le rayage est élevée : environ $50\ \mu\text{m}$ contre $8\ \mu\text{m}$ avec l'indenteur Berkovich. D'autre part, on constate un comportement différent entre la plaque 10^{-3}L et la plaque surfT.

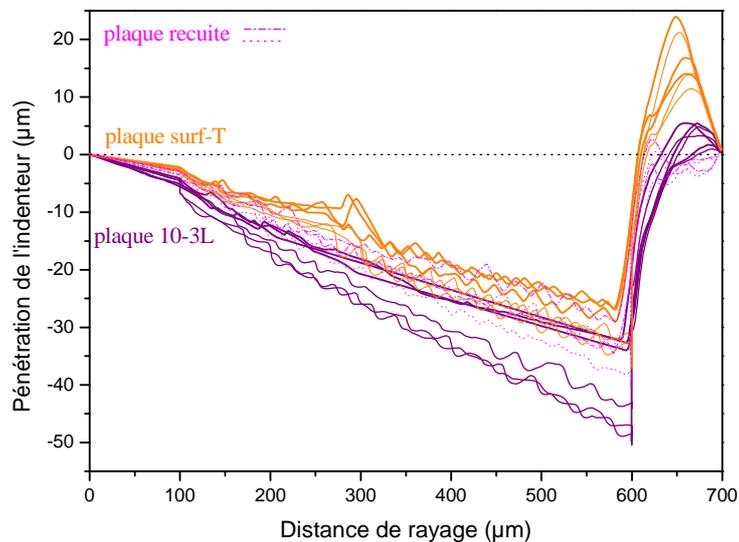


Figure 42 : Profils de rayage à l'aide d'un indenteur cube corner (les profils après décharge sont représentés par des traits plus épais que les profils sous charge)

La profondeur atteinte pendant le rayage et après le rayage de la plaque surfT sont similaires à celles de la plaque recuite. La Figure 43 présente les rayures observées en microscopie optique. On observe alors sur cette figure que les faciès de rayure sont également

identiques entre la plaque surfT et la plaque recuite, avec la présence de chevrons dans la trace. A ces profondeurs, l'absence de phase β dans la plaque surfT pourrait expliquer ces similitudes avec la plaque recuite. On note par ailleurs une transition de comportement du rayage de la plaque surfT. Cette transition rappelle celle observée dans le cas des pièces injectées. Elle était alors associée au changement de structure entre la peau et la couche sous-jacente des pièces. Ici, nous pourrions l'attribuer à la transition entre l'extrême surface et les couches internes. Notons que cette transition prend place pour des enfoncements compris entre 15 et 40 μm .

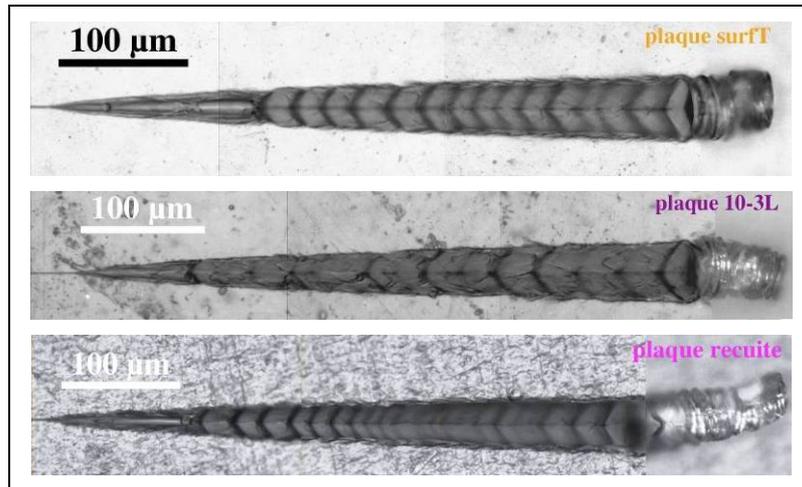


Figure 43 : Micrographies du rayage de la surface de la plaque 10^3L et de la plaque recuite par un indenteur cube corner

En revanche, la profondeur atteinte pendant le rayage de la plaque 10^3L est plus élevée que dans les autres cas. On observe également une recouvrance élastique très élevée comparée à tous les essais effectués à l'aide d'un indenteur cube corner. Enfin, la courbe de pénétration résiduelle semble lissée (Figure 42), où la distance entre chevrons est plus importante (Figure 43). Ce résultat est à rapprocher des résultats issus de la littérature qui ont notamment mis en évidence que les sphérolites β sont plus déformables et capables de développer une très grande plasticité, par rapport aux sphérolites α [8]. Ce comportement observé lors d'essais de traction pourrait se retrouver lors d'essais de rayure, puisqu'une part non négligeable de la déformation provient de contraintes en traction, à l'arrière du contact. Mais ces différences de comportement mécanique entre les sphérolites α et β seraient peu visibles si la zone déformée est de dimension réduite par rapport aux dimensions sphérolitiques (ici de 20 à 25 μm), ce qui est le cas lors des essais de rayures à l'aide d'un indenteur Berkovich (profondeur maximale de 8 μm). En revanche, le rayage de la surface de la plaque 10^3L à l'aide d'un indenteur cube corner solliciterait une quantité de matière suffisamment élevée pour mettre en évidence ces différences.

Pour compléter cette analyse, la Figure 44 présente l'évolution du paramètre H^2/E en fonction de l'enfoncement. Il est intéressant de noter que l'on retrouve le même classement entre les différentes plaques que celui observé pour E^* et H pris séparément, excepté pour la plaque surfT pour laquelle le paramètre H^2/E est aussi élevé que celui de la plaque 10^3L aux plus grands enfoncements. Dans les 4 premiers microns, il est similaire à celui de la plaque 10^3T . Sur la tranche, les valeurs sont plus proches entre les différents échantillons.

D'autre part, on se situe à des valeurs supérieures à celles observées sur les pièces injectées. Rappelons que la limite ductile-fragile est définie à partir du paramètre H^2/E comparé à G_c . Or, il est possible de trouver dans la littérature des valeurs de G_c dans le cas de

PPi- β [17, 20] bien supérieures à celles observées sur du PPi- α . A titre d'exemple, Grein *et al.* [17] observent une valeur proche de 30 kJ/m² dans du PPi- β contre 8 kJ/m² dans du PPi- α . Ainsi, à même H²/E, la limite ductile-fragile est plus éloignée dans le cas de sphérolites β .

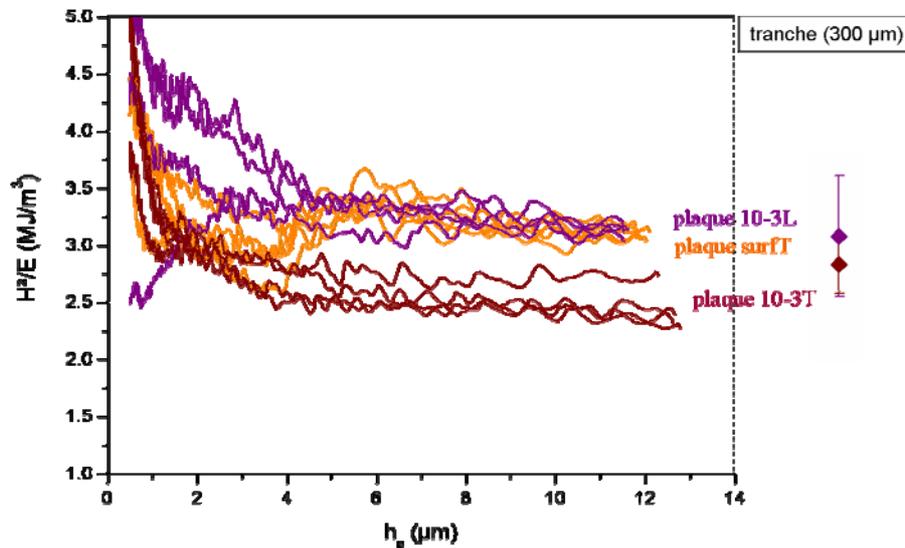


Figure 44 : Paramètre H²/E des plaques β (phase β en volume ou en surface). A droite des courbes, propriétés mesurées sur la tranche des plaques β en volume

Finalement, nous pourrions conclure de ces résultats que plus la quantité de phase β est élevée en surface, plus la résistance à la rayure des plaques est accrue, dans le cas des fortes déformations. Aux plus faibles déformations, nous pourrions associer une recouvrance élastique élevée à une valeur de H²/E faible.

III. 3. Conclusions

Nous avons préparé 3 plaques contenant un agent nucléant de la phase β (mêlé ou déposé en surface). Les résultats acquis lors de l'analyse microstructurale peuvent être résumés en 3 points :

- ✓ Les plaques 10⁻³T et 10⁻³L sont homogènes dans leur épaisseur, avec des dimensions de sphérolites estimées entre 15 μ m et 20-25 μ m pour la plaque 10⁻³T et la plaque 10⁻³L respectivement.
- ✓ La plaque surfT présente une bande transcristalline en surface, sur une épaisseur de 15 à 40 μ m.
- ✓ Les taux de cristallinité globaux de ces plaques sont proches ; la plaque 10⁻³T serait la moins cristalline mais présenterait une quantité supérieure de phase β (de l'ordre de 50 %). La quantité de phase β est également élevée mais limitée à l'extrême surface de la plaque surfT.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques de ces plaques, nous pouvons extraire de nos mesures les points suivants :

- ✓ La plaque $10^{-3}L$, qui contient le moins de phase β , présente les propriétés mécaniques les plus élevées. Ce résultat serait en accord avec les propriétés (élastique et dureté) supposées moindres de la phase β .
- ✓ Les tests de rayage nous ont permis de mettre en évidence que plus la quantité de phase β était élevée, plus la recouvrance élastique était importante, et le rapport H^2/E faible.
- ✓ Bien que les valeurs de H^2/E en surface soient plus élevées dans ces plaques que dans les pièces injectées, aucun comportement fragile ou transition ductile-fragile n'a été relevé du fait de la plus grande énergie nécessaire pour rompre ces entités.

Par rapport à la problématique proposée par notre partenaire industriel, un matériau semble se dégager de cette étude : la plaque surfT. Nous avons en effet constaté lors du rayage de cette plaque que la profondeur résiduelle de rayure et le bourrelet frontal sont de faibles dimensions, même dans le cas d'une sollicitation importante telle que le rayage par un indenteur cube corner, qui raye au-delà de l'épaisseur de la couche initiale où coexistent les deux phases cristallines du PPI. En revanche, aux plus faibles déformations, les dimensions sphérolitiques et/ou le taux de cristallinité auraient une influence plus grande que la présence de phase β sur le comportement à la rayure de ces pièces. Il resterait à vérifier que ces plaques contenant de la phase β , ne sont pas fragiles à l'échelle macroscopique.

IV. Influence de l'ajout de charges

La dernière voie envisagée dans ce travail pour améliorer la résistance à la rayure du PPI est celle de l'ajout de charges dans la matrice polymère. Ce chapitre est divisé en deux parties. La première concerne une étude bibliographique permettant de définir la nature et le taux optimum de charges à ajouter à la matrice organique pour améliorer cette propriété d'usage. Basé sur cet état de l'art, deux charges ont été retenues et incorporées dans le PPI, à savoir du noir de carbone (NC) et du carbonate de calcium (CaCO₃). Nous tenterons de montrer dans la seconde partie de ce paragraphe leur influence sur la résistance à la rayure des polymères chargés.

IV. 1. Etude bibliographique

Une partie des travaux sur le rayage des polymères se concentre sur la compréhension des mécanismes mis en jeu, par le biais d'études de matériaux modèles (polymères amorphes, structure homogène, ...) (*cf.* chapitre I -B.) D'autres études plus pragmatiques s'intéressent à l'amélioration de cette propriété par l'ajout de différentes charges modifiées ou non en surface. Nous nous sommes intéressés à décrire en particulier l'influence de l'ajout de charges sur les propriétés mécaniques du polypropylène. Le paramètre σ_y^2/E , proportionnel à H^2/E , défini à partir des données bibliographiques, va être utilisé pour mettre en relation les résultats de ces différentes études sur le PP.

IV. 1. a) Etude de la résistance à la rayure

Certaines études mettent en évidence l'effet bénéfique de l'ajout de charges sur la résistance à la rayure des polyoléfines [1, 5, 23-28]. A titre d'exemple, Laforest [1] a rayé des surfaces de PPI et PPI chargé avec du noir de carbone avec un indenteur de type Rockwell (cône en diamant à pointe sphérique de rayon 200 μm). Il observe une diminution d'environ 20 % de la largeur de rayure avec l'ajout de 2 % de noir de carbone dans le PPI.

Misra *et al.* [26] étudient le rayage de PP chargé par de la wollastonite modifiée en surface, à l'aide d'un indenteur conique de 120° (angle au sommet) et de rayon de courbure de 5 μm , à une vitesse d'environ 2 mm/s pour une charge appliquée de 7 N. Ces auteurs mesurent des dimensions de rayure résiduelles (largeur et profondeur), et ils définissent une dureté de rayage par $H = \frac{F}{3\pi d^2}$ avec F la charge appliquée et d la profondeur de la rayure. Par ailleurs, ils réalisent des tests de traction et déterminent le module d'Young et la contrainte au seuil d'écoulement, σ_y . Ils observent que le module d'Young du PP augmente avec l'ajout de 20 % de wollastonite, alors que le seuil d'écoulement reste constant. Selon ces auteurs, l'augmentation du module d'Young impliquerait une amélioration du comportement à la rayure. En effet, ils observent que la dureté de rayage est plus élevée et les dimensions de rayure sont plus faibles. De plus, contrairement à la déformation de la matière visible sous forme de chevrons dans le cas du PP non chargé (Figure 45a), ils observent une trace de rayure difficilement discernable (Figure 45b). Le seuil d'écoulement varie peu, ils associent ce résultat au facteur de forme important de la wollastonite. Selon eux, les particules se détachent alors de la matrice lorsque le niveau de contrainte est supérieur à σ_y .

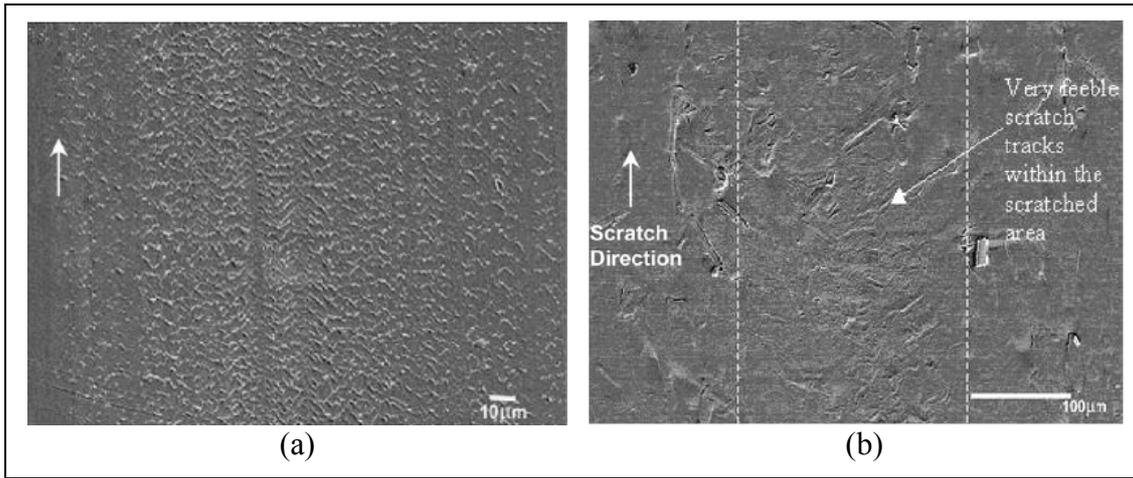


Figure 45 : Observations par MEB des surfaces rayées de (a) PP et (b) PP chargé à 20 % de wollastonite, d'après [26]

Zokaei *et al.* [5] étudient par ailleurs le rayage du PP chargé par des particules de carbonate de calcium précipité de taille nanométrique. Ils utilisent pour cela un indenteur conique d'angle au sommet de 120° et de rayon de courbure de $5\ \mu\text{m}$ et une vitesse d'environ $2\ \text{mm/s}$ pour une charge appliquée de $4\ \text{N}$. Ces auteurs évaluent la résistance à la rayure à partir de l'inverse du périmètre de la rayure $1/L$ (L est défini par le trait rouge sur la Figure 46). Ils suggèrent que, comme L exprime à la fois la profondeur de la rayure et sa largeur, $1/L$ est une mesure plus fiable pour estimer la résistance à la rayure. L'augmentation de $1/L$ (donc pour ces auteurs, l'amélioration de la résistance à la rayure) est observée lorsque le taux de CaCO_3 augmente. De plus, leurs observations par MEB des traces de rayure leur permettent de déduire que la rupture passe d'un caractère fragile à ductile par l'ajout de nanocharges. Ce même constat a été établi par Tanniru *et al.* [27], sur du polyéthylène (PE) chargé par ces mêmes charges. Zokaei *et al.* [5] associent le gain de ductilité à la présence de microvides dus au déchaussement des charges ; selon Tanniru *et al.* [27], cette évolution positive du comportement à la rayure est liée en partie à la bonne dispersion des charges dans le PE, confirmé par analyse d'images. Un autre facteur proposé par ces auteurs pour expliquer le rôle bénéfique de cette charge sur le comportement à la rayure du PE est son rôle d'agent nucléant : à partir de mesures en DSC, le taux de cristallinité passe en effet de 43 à 67% , l'épaisseur des lamelles de 9 à $14\ \text{nm}$, et les dimensions des sphérolites évoluent de 400 à $40\ \mu\text{m}$, pour un taux de CaCO_3 passant de 0 à 20% .

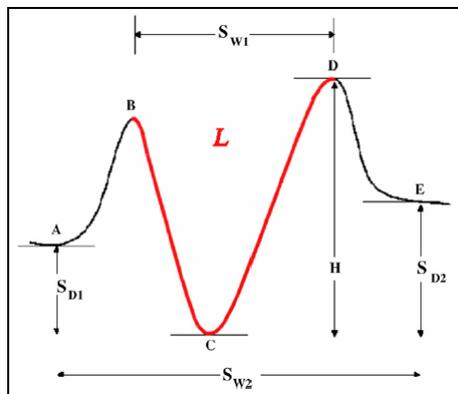


Figure 46 : Schéma du profil d'une rayure. L représente la longueur du contour de la rayure, d'après [5]

Les résultats extraits des articles présentés ci-dessus, en termes de dureté de rayage et dimensions de rayure, sont comparés au rapport σ_y^2/E , calculé à partir des données extraites de ces mêmes articles (Tableau 4 et Figure 47). Il apparaît que les matériaux considérés comme résistants à la rayure (dureté de rayage importante, dimensions de rayure faibles) présentent le rapport σ_y^2/E le plus faible.

Matériau	PP	PP chargé wollastonite	PE	PE chargé CaCO ₃
dureté de rayage (GPa)	0,22	0,97	0,11	0,21
largeur de rayure (µm)	317	200	1560	1230
profondeur de rayure (µm)	59	28	83	43
σ_y^2/E (MJ/m ³)	0,90	0,40	0,57	0,34

Tableau 4 : Corrélation entre le paramètre σ_y^2/E et les résultats en rayage de [26] et [27] (taux de charges : 20 %)

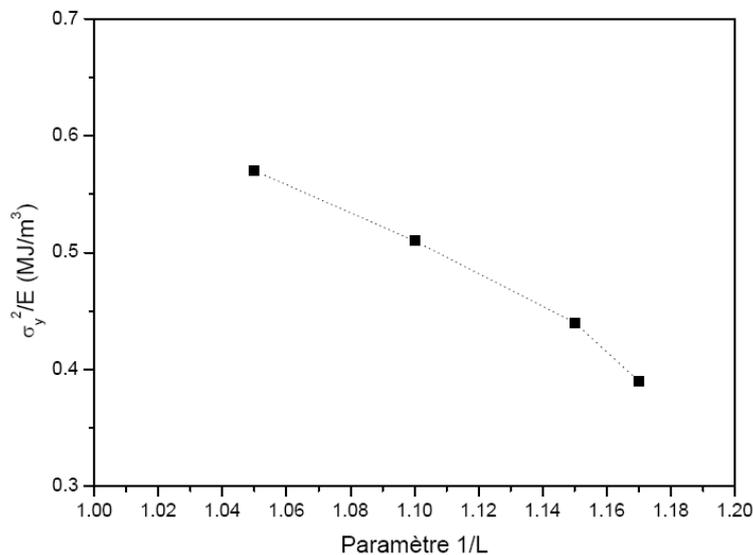


Figure 47 : Evolution du rapport σ_y^2/E en fonction de la résistance à la rayure d'après les résultats publiés par Zokaei et al. [5]

IV. 1. b) Effet des charges sur le paramètre σ_y^2/E

Peu d'études se sont intéressées à relier la résistance à la rayure de polyoléfin renforcées à la modification de leur microstructure. Pour apporter des informations sur le lien microstructure – résistance à la rayure, une étude bibliographique sur l'influence de différentes natures de charges sur le rapport σ_y^2/E a été entreprise. A des fins comparatives, les valeurs de σ_y^2/E indiquées sur les figures ci-dessous sont normalisées par rapport aux valeurs du PP non chargé déterminées à partir des valeurs de module d'Young et de contrainte au seuil d'écoulement présentées dans chaque article. Sont également reportées sur ces figures les résultats extraits des articles traitant de l'amélioration de la résistance à la rayure de polyoléfin chargées par des particules de CaCO₃ [5, 27].

La Figure 48 présente l'évolution du rapport σ_y^2/E en fonction du taux de charges pour différentes natures de charges, de dimensions micrométriques. D'une manière générale, le rapport σ_y^2/E diminue d'autant plus que le taux de charges est élevé.

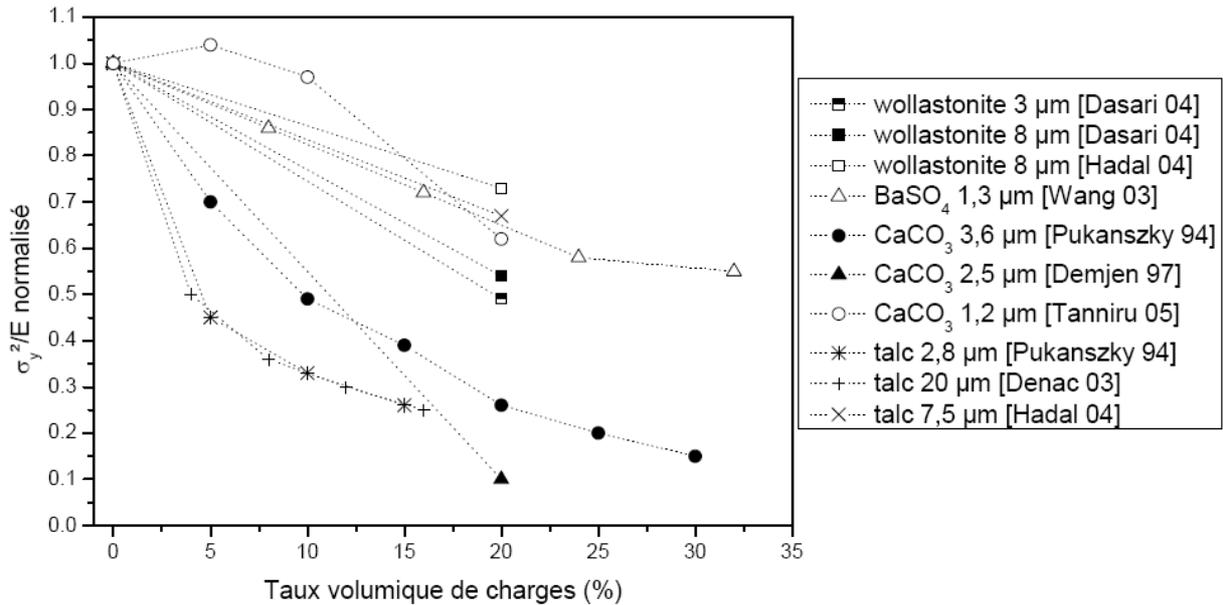


Figure 48 : Variation de σ_y^2/E en fonction du taux de charges, pour différentes natures de charges

Le rapport σ_y^2/E peut diminuer si (i) σ_y diminue, (ii) E augmente, ou (iii) il existe un effet couplé. D'après les résultats issus de la littérature, le module d'Young augmente dans tous les cas, quel que soit le taux ou la nature de la charge introduite dans le PP. En revanche, nous avons observé plusieurs évolutions possibles de σ_y . Dans la plupart des cas, σ_y diminue [5, 25, 29-32], mais il subsiste des cas pour lesquels σ_y augmente avec le taux de charges [26, 33]. Enfin, le cas de Tanniru *et al.* [27] est particulier : σ_y augmente jusqu'à un taux de charges limite (10 %), puis diminue.

✓ Effet de l'ajout de charges sur la cristallinité

La cristallinité du PP peut être plus ou moins affectée par la présence de charges. Certaines charges, telles que la montmorillonite [33] ou le talc [25, 30, 34], induisent des modifications microstructurales du PP. En effet, il a été établi que ces charges jouent le rôle d'agents nucléants de la phase α . Deshmane *et al.* [33] proposent par exemple que l'amélioration des propriétés mécaniques du PP (augmentation du module d'Young et de la contrainte au seuil d'écoulement) est favorisée par les fortes interactions qui se créent entre la montmorillonite traitée et le PP, ce qui affectent alors la cristallinité du polymère. Ces auteurs observent une augmentation de la température de cristallisation et une diminution de T_g lors de l'addition de 4 % de montmorillonite ; le taux de cristallinité reste quant à lui constant. Dans le cas du talc, Hadal *et al.* [25] observent un accroissement de la température de cristallisation. Pukanszky et Moczo [34] notent de surcroît une augmentation du taux de cristallinité en présence de ces charges, résultat contredit par Denac *et al.* [30] où le taux de cristallinité passe de 65 à 45 % avec l'addition du talc.

La wollastonite aurait également une influence sur la cristallisation du PP. Hadal *et al.* [25, 26] ont noté que le taux de cristallinité augmente de 46 à 68 % avec 20 % de wollastonite.

Certaines charges n'ont peu ou pas d'effet sur la cristallinité du PP, telles que du BaSO₄ [31] ou du CaCO₃ [32, 34]. L'effet de CaCO₃ serait visible seulement pour des taux élevés, estimés à 25 % d'après Pukanszky et Moczo [34].

✓ **Effet des interactions charge-charge et charge-matrice sur σ_y^2/E**

Sur la Figure 48, on observe une forte corrélation entre les résultats obtenus par Pukanszky *et al.* [29] et par Denac *et al.* [30] sur du PP chargé par du talc, bien que les dimensions des charges soient différentes. En revanche, les résultats obtenus par Hadal *et al.* [25] sur ce même type de matériau sont éloignés de ces deux derniers. Il faut préciser que la diminution de σ_y avec l'ajout de charges est généralement liée à un problème d'interface entre charge et polymère. Ces derniers ont également observé une résistance à la rayure moindre. De plus, pour des taux de talc supérieurs à 15 %, les éprouvettes cassent avant écoulement [29]. C'est typiquement ce que nous souhaitons éviter en cherchant un rapport σ_y^2/E le plus faible.

La taille des charges est également un paramètre clé pour améliorer les propriétés mécaniques globales des matériaux. La Figure 49 présente l'évolution de σ_y^2/E en fonction du taux de charges pour des tailles de particules élémentaires de CaCO_3 allant de 70 nm à 3,6 μm .

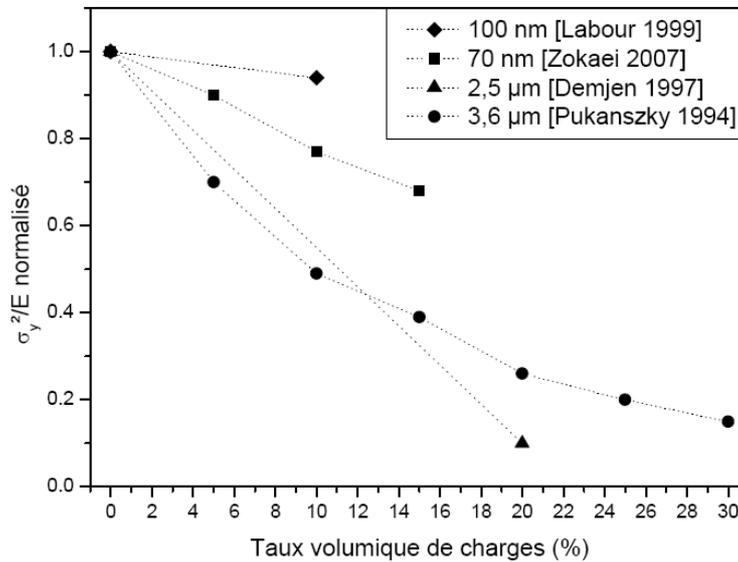


Figure 49 : Variation de σ_y^2/E de PP chargé en fonction du taux de CaCO_3 non traité [5, 15, 29, 35]

La tendance générale que l'on peut extraire de cette figure est que, pour un même taux de charges, la diminution de la taille élémentaire des particules tend à augmenter le rapport σ_y^2/E . Ces résultats sont cependant à prendre avec précaution car ils supposent une répartition homogène des particules de différentes tailles dans la matrice organique.

De nombreux travaux se sont focalisés sur l'influence de traitement de surface des charges afin d'accroître les interactions entre charges et polymère, et tenter de minimiser ainsi l'agrégation des particules élémentaires ou des agrégats primaires. La Figure 50 présente l'évolution du rapport σ_y^2/E en fonction du taux du carbonate de calcium traité ou non. Il ressort de cette figure que le traitement de surface déposé sur le carbonate de calcium semble plus efficace pour des charges de 100 nm que pour celles de 2,5 μm .

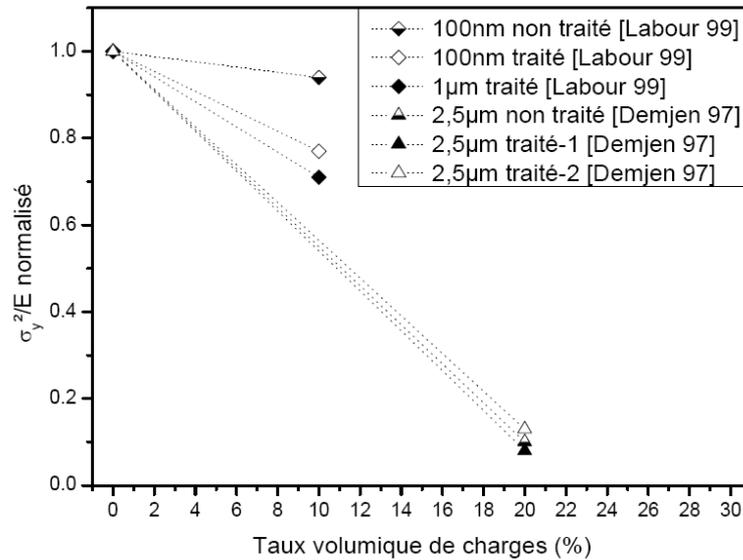


Figure 50 : Evolution de σ_y^2/E en fonction du traitement de surface et des dimensions de la charge. Données extraites de [15]

Certaines contradictions subsistent quant à l'apport de l'ajout de charges dans le comportement à la rayure de polyoléfin. Le déchaussement des particules lors du rayage peut être préjudiciable et rendre la rayure plus visible. Les taux de charges importants ou la diminution de la taille de l'objet renforçant peuvent également favoriser le caractère fragile du matériau. Au contraire, certains auteurs estiment que ce déchaussement des particules favorise l'écoulement plastique en générant des microvides dans le polymère. Une étude sur le rôle joué par les charges sur la résistance à la rayure des polyoléfin semble pertinente et sera décrite par la suite.

IV. 1. c) Conclusions

Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer la diminution du rapport σ_y^2/E lors de l'introduction de particules dans des matrices polymères. Cette variation serait due :

- (i) aux propriétés intrinsèques de la charge, supérieures à celles du polymère. On parle alors d'effet de couplage mécanique [36] ;
- (ii) aux modifications de structure du polymère induites par la charge.

La séparation de ces deux effets nécessite une étude approfondie sur les conséquences induites par l'addition de particules sur la morphologie du polymère. Dans le cas du PP chargé avec du CaCO_3 , il a été montré que la variation du rapport σ_y^2/E avec le taux de charges provenait principalement d'un effet de couplage mécanique, et non de modifications structurales de la matrice polymère.

IV. 2. Résultats expérimentaux

Cette partie détaille comment le noir de carbone (NC) et le carbonate de calcium (CaCO_3) influencent la microstructure de ce polymère et ses propriétés mécaniques dont le comportement à la rayure. Les différentes pièces étudiées sont mises en œuvre par injection, afin de se rapprocher de la problématique industrielle. Elles sont désignées par PP-NC (pièce renforcée par 0,5 % de noir de carbone), PP-C5 et PP-C10 (pièces chargées à 5 et 10 % massique de CaCO_3 respectivement). Elles sont décrites dans le chapitre I -C.

IV. 2. a) Morphologie et microstructure de pièces chargées

La Figure 51 présente une observation par MEB de la morphologie présentée par les composites PP-C5 et le PP-C10. Des agrégats orientés de charges se distinguent clairement sur ce cliché (ici PP-C10), également présents dans le composite PP-C5. Les dimensions maximales de ces agrégats dépassent $100\ \mu\text{m}$, ce qui les rend visible à l'échelle macroscopique. Mis à part ces agrégats de grandes dimensions, les charges sont dispersées de manière relativement homogène dans les différentes couches du PPI injecté (Figure 51b).

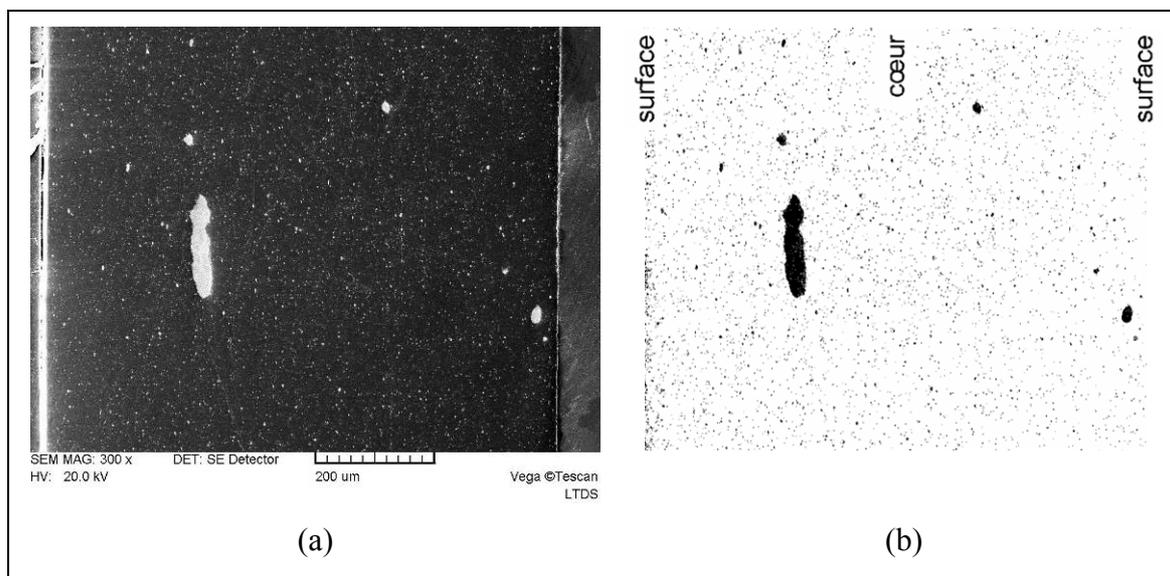


Figure 51 : (a) Observation par MEB sur la tranche du PP-C10, (b) image binarisée

Il a été possible de réaliser des coupes microtomées des pièces PP-NC. La Figure 52 présente des observations en microscopie optique par transmission sur des coupes d'environ $5\ \mu\text{m}$. Les agrégats sont également discernables, la plupart de quelques microns, et certains de dimension supérieure à $10\ \mu\text{m}$. Toutefois, ces valeurs ne sont que des estimations, car la coupe au microtome peut évidemment avoir des effets sur l'apparence des charges, en termes de dimensions et orientation (étirement, beurrage). Notons que même si les agrégats semblent de dimension similaire entre les matériaux PP-C10 et PP-NC (Figure 51a et Figure 52a), le composite PP-NC apparaît homogène et de couleur noire.

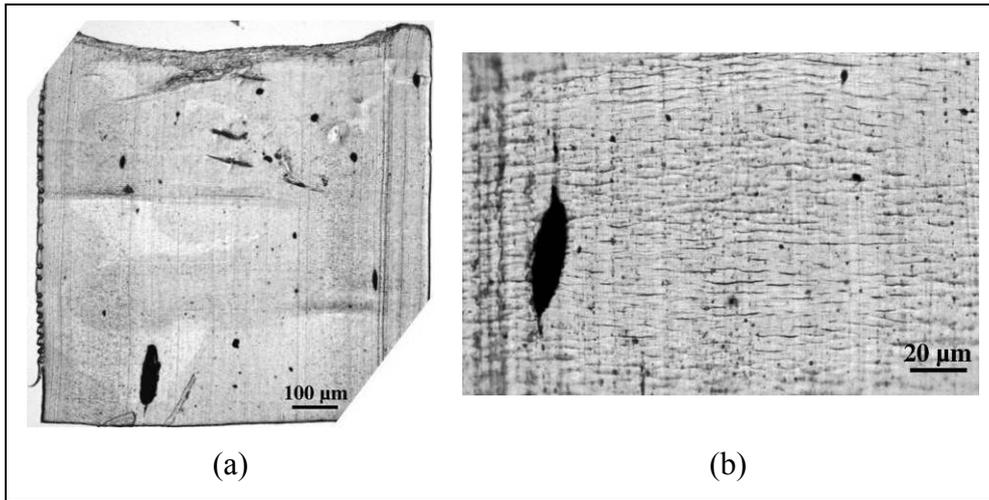


Figure 52 : Micrographie d'une coupe de PP-NC ; (b) plus fort grossissement que (a)

Des observations par microscopie optique en lumière polarisée des PP-NC et PP-C5 sont présentées sur la Figure 53. Il est possible de discerner une structure en couches, de façon analogue au polymère non renforcé. Seules 3 couches sont visibles. L'épaisseur de la peau est équivalente entre PP-NC et PP-C5, d'environ 60 µm, soit 3 fois supérieure à celle du polymère non renforcé. On peut également observer un gradient de taille (croissantes de la peau vers le cœur) des sphérolites dans la couche intermédiaire du PP-C5. Cette observation n'est pas applicable au PP-NC. La taille et la forme des sphérolites dans le cœur des pièces sont similaires entre les différents composites et proches de celles obtenues dans le cas du polymère non renforcé, avec des dimensions de l'ordre de 20 µm.

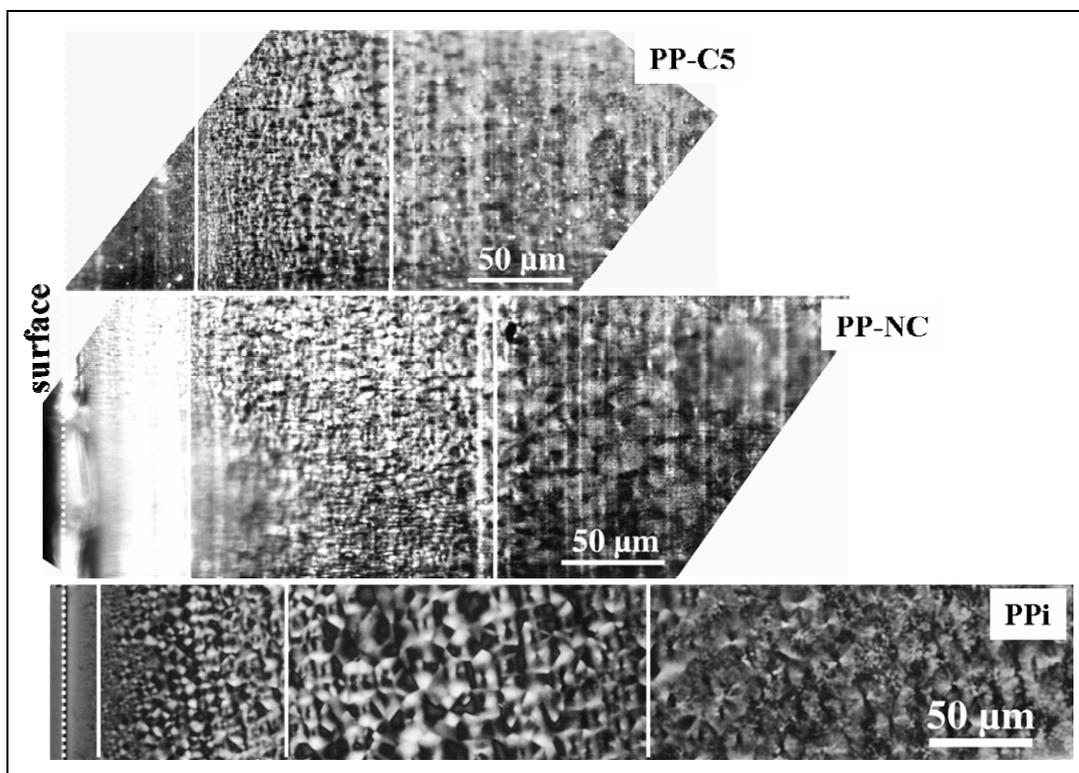


Figure 53 : Micrographies des plaques de PPI chargés

Les thermogrammes de ces différents échantillons obtenus au chauffage puis au refroidissement sont présentés sur les Figure 54 et Figure 55 respectivement. Concernant la Figure 54, on n'observe pas de différences notables entre les endothermes de fusion des différents composites. La température de fusion se situe à 163°C dans tous les cas, aux incertitudes de mesure près. Les enthalpies de fusion semblent par contre dépendre du taux de charges. Nous reviendrons sur ce point lors de l'estimation du taux de cristallinité des différents échantillons en prenant en compte la masse exclusivement de polymère.

Les températures de cristallisation T_c semblent également similaires, proche de $115 \pm 1^\circ\text{C}$. Sachant que l'efficacité de germination d'une charge est d'autant plus marquée que T_c augmente (*cf.* chapitre I -A), cela signifie que les deux charges retenues pour cette étude ne favorisent pas la germination des différentes phases cristallines du PPI. Un tel résultat est cependant en désaccord avec un certain nombre de travaux publiés sur l'action de ces charges sur la cristallisation du PPI. Mucha *et al.* [37] ont en effet observé une augmentation de T_c de 114 à 119°C avec l'ajout de 2 % de NC ; Pukanszky et Moczo [34] notent que T_c varie de 117 à 121°C lorsque le taux de CaCO_3 varie de 0 à 10 %.

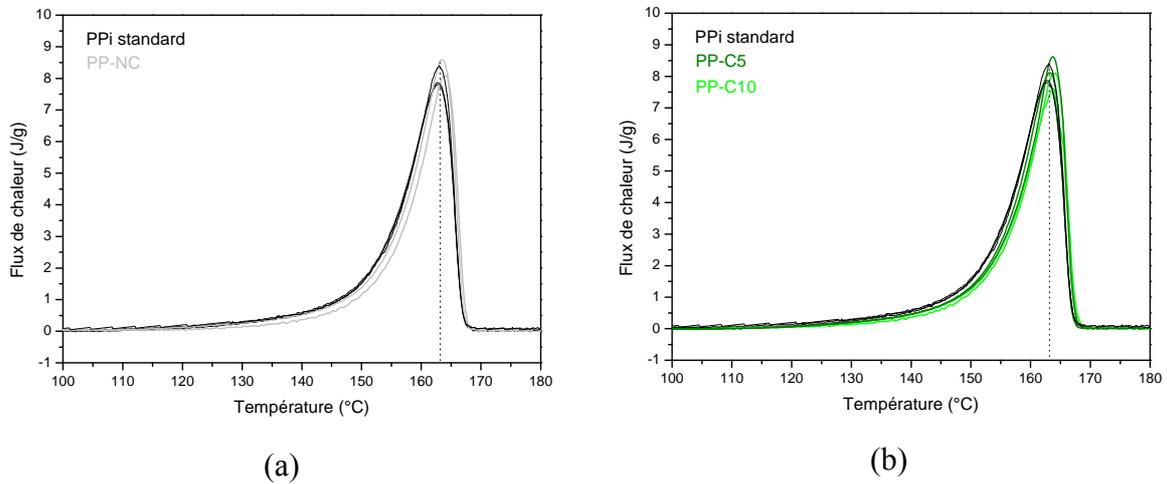


Figure 54 : Thermogrammes des PPi chargés, comparés au PPi standard ; (a) PP-NC, (b) PP-C5 et PP-C10

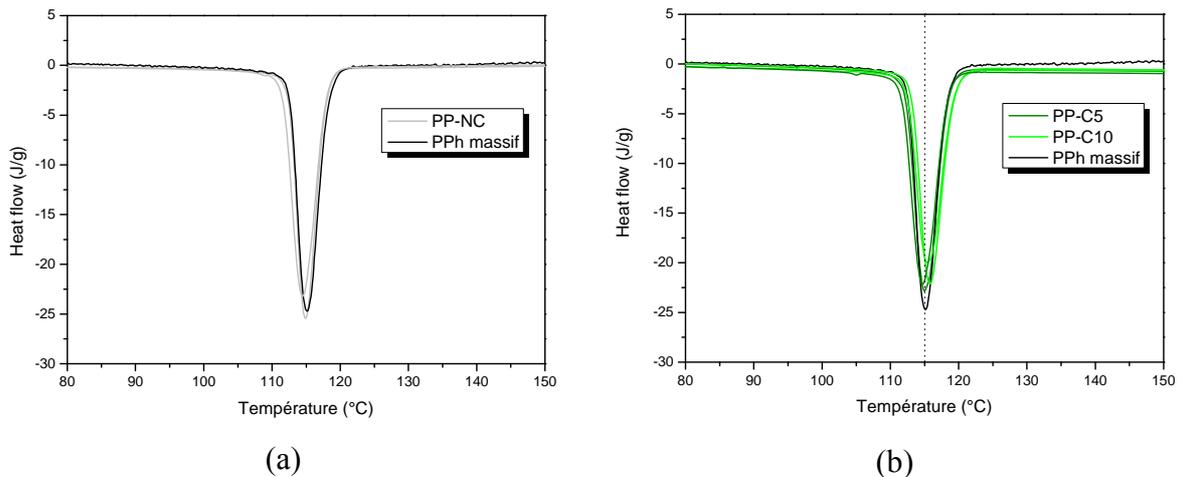


Figure 55 : Pics de cristallisation des PPi chargés comparés au PPi standard ; (a) PP-NC, (b) PP-C5 et PP-C10

Les taux de cristallinité déduits de ces thermogrammes sont reportés sur la Figure 56, en normalisant les enthalpies de fusion par la masse exclusive de polymère. Aux incertitudes de mesures près, le PP-NC serait le matériau présentant le plus faible taux de cristallinité. D'autre part, lorsque le taux de CaCO_3 augmente, le taux de cristallinité semble croître, en accord avec les travaux de Pukanszky et Moczo [34] et Tanniru *et al.* [27]. Notons toutefois que les variations des valeurs moyennes de χ_c restent faibles devant leurs écarts-types.

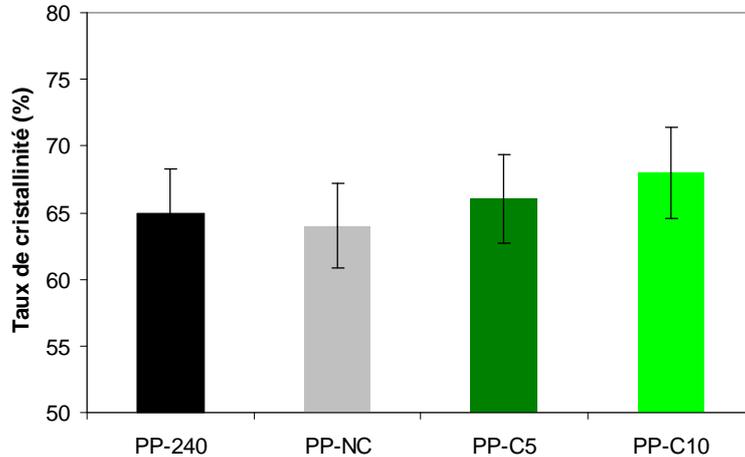


Figure 56 : Taux de cristallinité massique déterminé à partir des résultats de DSC

Les diffractogrammes obtenus sur les pièces chargées, en incidence rasante à un angle de 1° , sont présentés sur la Figure 57. Seuls les pics relatifs à la phase monoclinique sont visibles sur ces diffractogrammes. D'après les Figure 57a et b, les écarts entre les hauteurs de pic entre les directions FD et TD du PP-NC et du PP-C10 sont plus marqués que ceux du PPI (Figure 57a). Mais les diffractogrammes du PPI chargé avec du CaCO_3 sont difficilement exploitables à cause de la diffraction de la charge CaCO_3 interférant avec celle du polymère étudié. Il apparaît ainsi difficile de conclure sur une quelconque différence de hauteur des pics relatifs aux composites PP-CX.

Notons cependant que seule la phase α est présente dans tous les composites injectés, alors qu'il est mentionné dans la littérature que ces deux charges peuvent être considérées comme des agents nucléants de la phase β , dont le noir de carbone même introduit en faible quantité [37, 38].

En conclusion, cette étude a montré que l'influence du noir de carbone ou du carbonate de calcium sur la microstructure du PPI est modeste. Leur incorporation dans la matrice polymère affecterait principalement la couche de surface, où la peau des pièces injectées serait plus épaisse. Nous verrons par la suite si ce point particulier affecte la rayure des pièces renforcées.

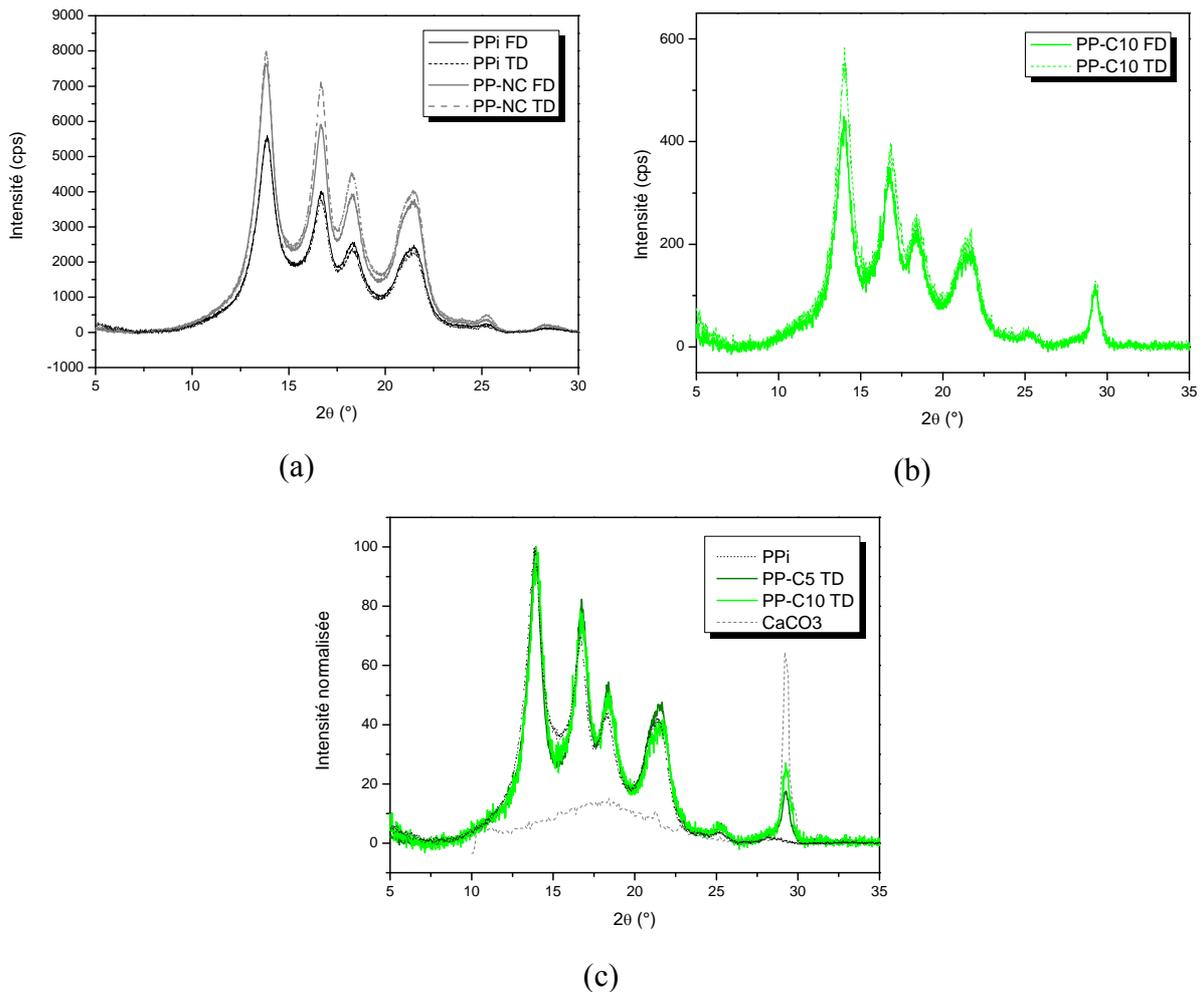


Figure 57 : Diffractogrammes des PPI chargés comparés au PPI homopolymère ; (a) PP-NC (directions FD et TD), (b) PP-C10 (directions FD et TD), (c) PP-C5 et PP-C10, avec la charge CaCO_3 seule

IV. 2. b) Propriétés mécaniques des pièces chargées

Des essais de traction sur pièces massives ont été réalisés dans le but d'observer l'influence des charges sur les propriétés mécaniques des pièces. La Figure 58 présente les courbes contrainte-déformation des pièces chargées, comparées à celles du PPI standard.

L'allure des courbes des composites sont similaires à celle du PPI. Les valeurs de module d'Young et de limite élastique sont elles-mêmes proches de celles du PPI non chargé. Ce résultat, surprenant au premier abord, peut provenir du très faible taux de charges introduit dans ces composites affectant ainsi que très modestement le comportement global du PPI, excepté pour le PP-C10. Il est probable que les charges / agrégats, en plus grand nombre dans le PP-C10, soient le siège d'amorce de fracture, limitant l'allongement final de ce matériau.

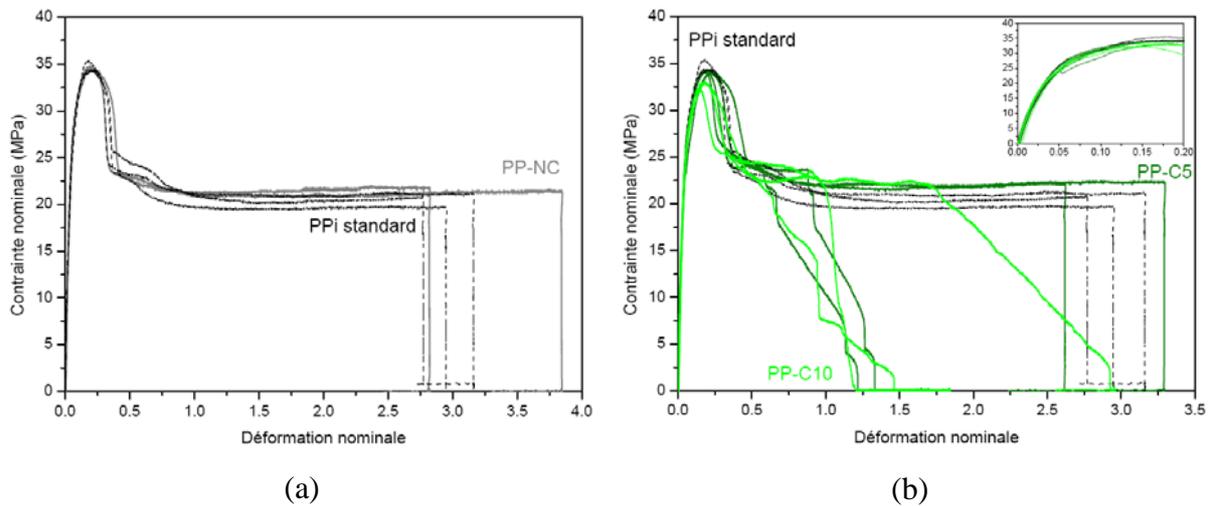


Figure 58 : Courbes de traction ; (a) PP-NC, (b) PP-C5 et PP-C10, comparées au PPI standard

Pour confirmer ces résultats à une échelle inférieure, des tests de nanoindentation ont été réalisés sur la tranche des pièces. Ils ont été effectués 8 mois et 16 mois après la mise en œuvre des pièces PP-C5, PP-C10, et PP-NC respectivement. La Figure 59 présente les propriétés mécaniques de ces différents composites en fonction de la profondeur. Les traits pointillés symbolisent les limites entre les différentes couches, définies à partir des micrographies. Il manque celles du PP-C10, puisque ce dernier n'a pas été observé. En effet, il n'a pas été possible sur cet échantillon de réaliser des coupes minces de qualité suffisante pour des observations microscopiques. Nous pouvons extraire de cette figure les points suivants :

- ✓ Dans les couches internes, les valeurs de module d'Young réduit ou de dureté sont du même ordre de grandeur que celles du PPI standard, à part celles supérieures du PP-C10 ;
- ✓ Les propriétés mécaniques de PP-NC sont similaires à celles du PPI, quelle que soit la couche considérée. Ces similitudes semblent se corrélérer aux faibles variations de microstructure observées dans la partie précédente.
- ✓ On observe une différence marquée entre les résultats FD et TD des pièces PP-C5 et PP-C10 dans la peau, caractéristique d'une anisotropie marquée dans ces échantillons.

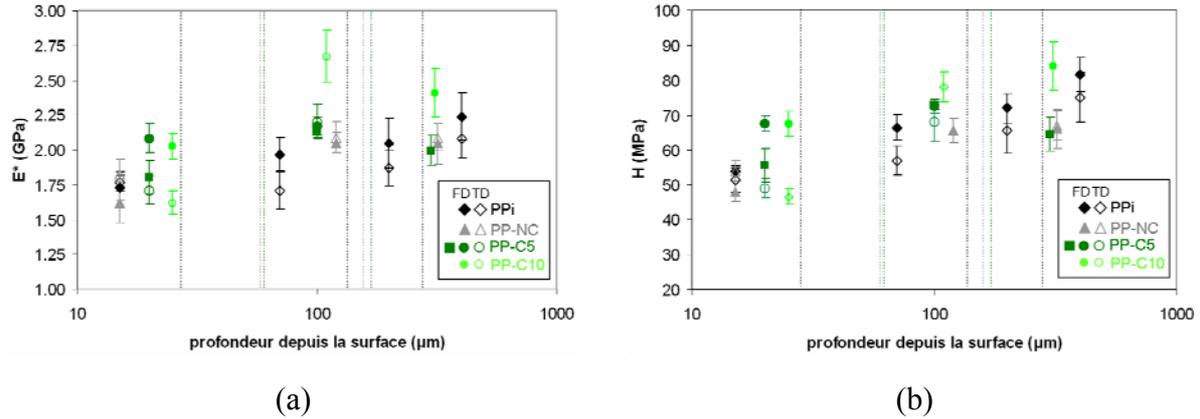


Figure 59 : (a) Module d'Young réduit et (b) dureté sur la tranche des pièces chargées. Les symboles pleins sont relatifs aux échantillons FD, le symbole carré correspond aux essais sur PP-C5 FD à 16 mois

Afin d'étayer ces observations, d'autres essais ont été réalisés, depuis la surface cette fois-ci. Ces essais ont été réalisés 1 mois après la mise en œuvre du PP-NC, et 10 mois après l'injection des pièces PP-C5 et PP-C10. Ils sont présentés sur la Figure 60, ainsi que les résultats sur le PPI standard. Afin de dégager l'influence du vieillissement des pièces, les résultats sur le PPI neuf et vieilli à 28 mois sont tous deux présentés.

Les résultats sur la surface confirment le fait que les propriétés mécaniques du PP-NC sont proches de celles du PPI. Elles y apparaissent légèrement supérieures en surface. Comme pour les autres pièces injectées, les propriétés mécaniques augmentent en fonction de l'enfoncement. D'autre part, il est surprenant d'observer que les propriétés des PP-C5 et PP-C10 soient similaires, car l'augmentation du taux de charges devrait accroître le module d'Young réduit des composites, en accord avec la littérature [5, 29, 39]. Ce résultat pourrait provenir de teneurs en charges proches dans la zone analysée.

Nous verrons dans la partie suivante l'influence de ces propriétés mécaniques sur le comportement à la rayure de ces pièces.

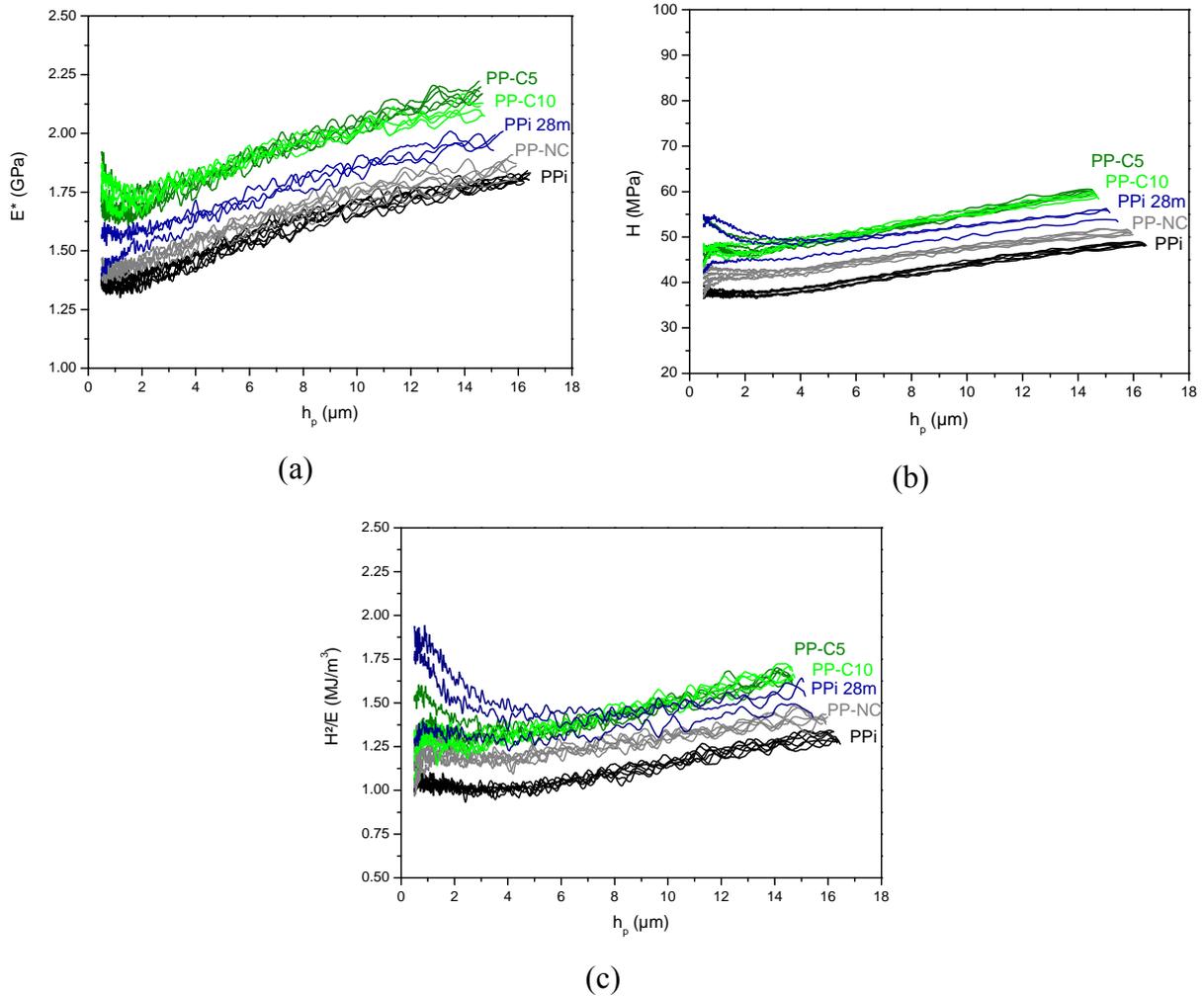


Figure 60 : (a) Module d'Young réduit, (b) dureté, et (c) H^2/E , mesurés depuis la surface des pièces chargées. Comparaison avec le PPi, neuf et vieilli

IV. 2. c) Comportement à la rayure

L'indenteur Berkovich et l'indenteur cube corner ont été employés pour rayer la surface des composites. Les micrographies des rayures à charge croissante obtenues à l'aide de l'indenteur Berkovich pour une charge maximale de 100 mN sont présentées sur la Figure 61, avec pour rappel une rayure sur le PPi non chargé. Le vieillissement des pièces PPi et PP-NC est de 36 mois, alors que celui des pièces PP-C5 et PP-C10 est de 28 mois. Les rayures sur le PP-C5 et le PP-C10 ont des faciès identiques. En revanche, la rayure sur le PP-NC présente un écoulement plastique hétérogène dans la trace, plus marqué à partir du milieu de la rayure. De plus, les bords de la rayure ne sont pas nets : les bourrelets latéraux ne sont pas homogènes sur toute la longueur de la rayure. Enfin, Les faciès de rayure des pièces chargées sont plus visibles que celui de la pièce non chargée.

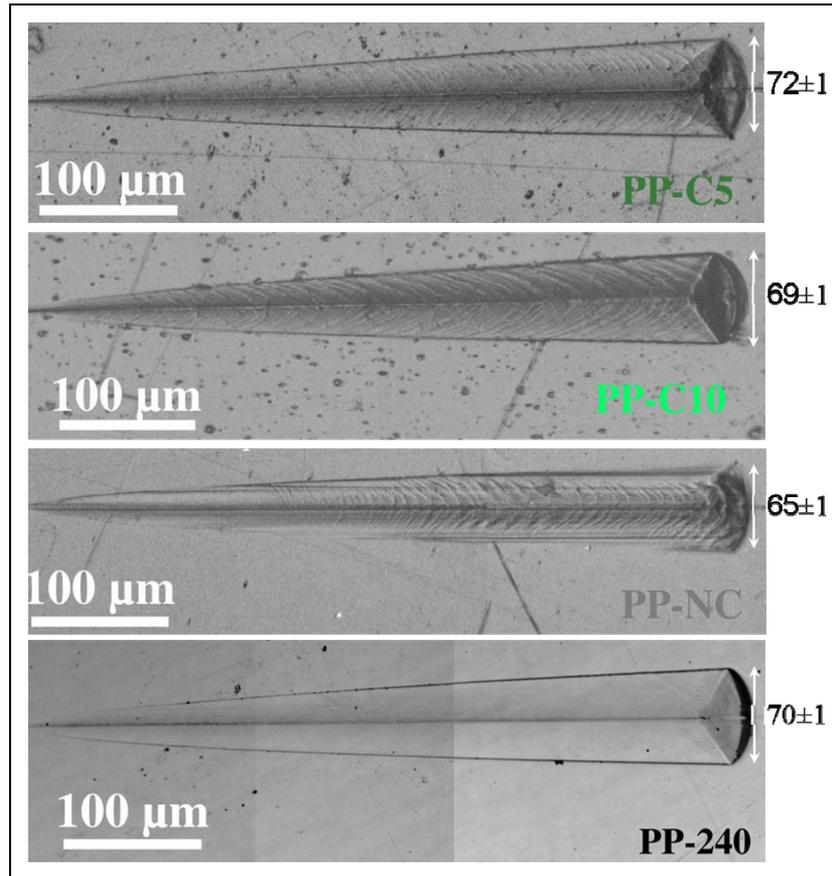


Figure 61 : Micrographies des pièces rayées à partir des essais à charge croissante réalisées à l'aide d'un indenteur Berkovich

La Figure 62 présente les profils de rayage obtenus sur les mêmes essais que les micrographies présentées ci-dessus. Dans tous les cas, la profondeur résiduelle et la profondeur atteinte pendant le rayage sont similaires entre ces différents échantillons, et similaires au PPI non chargé. Seule la pénétration résiduelle pour le PP-NC est moins importante, signe d'un retour élastique dans la trace plus élevé. De plus, la hauteur du bourrelet frontal est plus faible. Ainsi, dans les mêmes épaisseurs considérées, les rayures moins marquées dans le cas du PP-NC sont corrélées à une valeur plus faible de H^2/E .

Les similitudes observées entre le PP-C5 et le PP-C10 sont en accord avec les observations par microscopie optique ainsi que les mesures des propriétés mécaniques par nanoindentation.

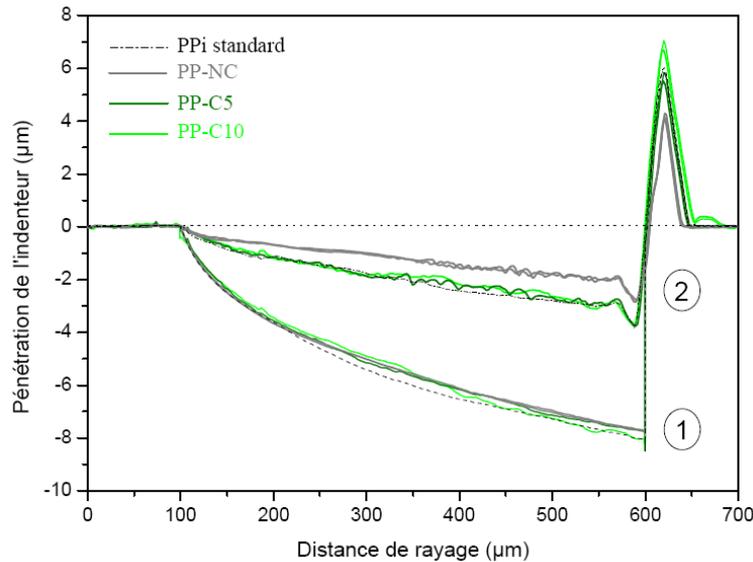


Figure 62 : Profils de rayage à charge croissante l'aide d'un indenteur Berkovich. Sont représentés (1) le profil sous charge et (2) le profil après décharge

Le comportement de ces différents matériaux est différent lorsque la déformation moyenne est plus importante, comme on peut le voir sur les Figure 63 et Figure 64, obtenues après rayage avec un indenteur cube corner. Les micrographies (Figure 63) présentent des faciès de rayure très différents pour chaque pièce renforcée. Sur la surface du PP-C5, on peut observer une transition, le faciès est proche de celui obtenu sur la pièce non chargée. La surface rayée du PP-C10 ne présente pas de transition, la rayure est homogène, et il n'y a aucun copeau en fin de rayure, seulement un bourrelet. Enfin, on observe sur le PP-NC un bourrelet hétérogène sur une demi largeur, présent sur toute la longueur de la rayure. En fin de rayure, on peut observer une profonde crevasse, avant la formation d'un copeau.

Pour appuyer ces observations, la Figure 64 présente les profils de rayage de ces mêmes essais. Les profondeurs de rayure pendant et après rayage sont similaires entre le PP-C10 et le PP-NC. Le comportement du PP-C5 est très différent, il est proche de celui du PPI. Il présente une transition, aux alentours de 10 à 20 µm, comme on avait pu le voir dans le cas des autres pièces injectées. La profondeur de pénétration est plus importante dans le cas du PP-C5 que dans les autres pièces chargées, et la recouvrance élastique est très faible. Il est surprenant de constater un tel écart de comportement entre deux matériaux de nature et structure proches que sont les deux PPI chargés CaCO₃. En revanche, les profondeurs atteintes pour les matériaux chargés sont toutes inférieures à celles du PPI non renforcé.

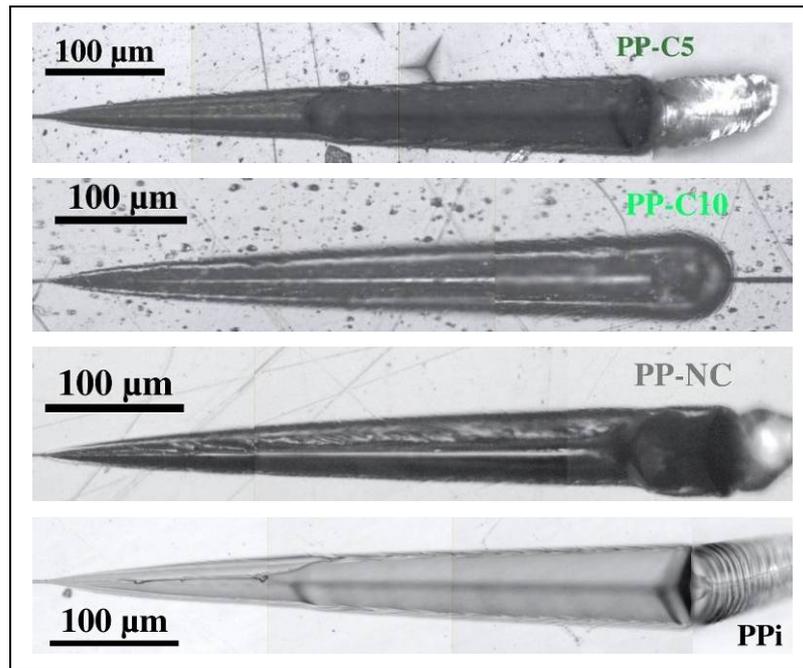


Figure 63 : Micrographies des rayures à partir des essais à charge croissante à l'aide d'un indenteur cube corner

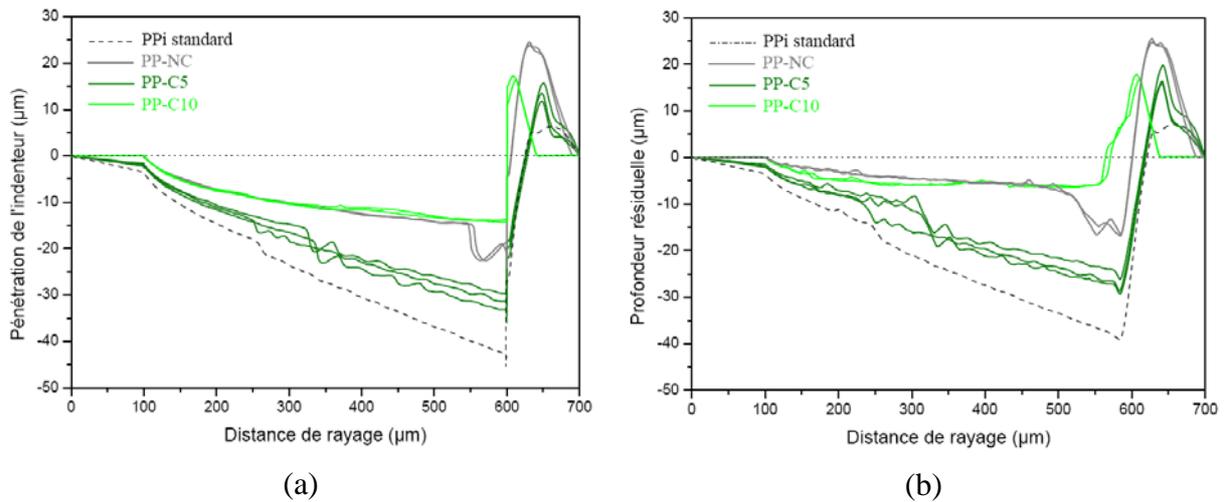


Figure 64 : Profils de rayage à charge croissante à l'aide d'un indenteur cube corner ; (a) profils sous charge, (b) profils après décharge

Il semblerait alors que l'effet renforçant des charges apparaît clairement et seulement lorsque le matériau est sollicité aux fortes déformations.

IV. 3. Conclusions

Des pièces injectées contenant deux natures de charge, du noir de carbone (NC) et du carbonate de calcium (CaCO_3), ont été élaborées dans des conditions similaires au PPI standard.

Tout comme le polymère non renforcé, ces pièces présentent une structure multicouche, excepté que seules 3 couches ont été identifiées à notre échelle d'analyse. La peau est 3 fois plus épaisse dans ces pièces. La répartition des charges semble homogène à travers l'épaisseur, avec la présence cependant de quelques agrégats de grandes dimensions.

Ces modifications de microstructure induites par la présence de charges semblent peu affecter les propriétés mécaniques des pièces chargées, notamment aux faibles déformations. Le PP-NC présente des propriétés similaires au PPI, que ce soit sur la tranche ou sur la surface. En revanche, la peau des pièces chargées avec du CaCO_3 présentent des propriétés supérieures à celles du PPI, et de surcroît, cette couche présente une plus grande anisotropie.

L'effet des charges sur le comportement à la rayure a été mis en évidence en particulier dans le cas des sollicitations à grandes déformations. Les faciès de rayure et les profondeurs atteintes pendant et après le rayage sont différentes de celles du PPI. Aux plus faibles déformations, le PP-NC se démarque, avec une recouvrance élastique plus élevée que celle du PPI, que nous avons associé à un rapport H^2/E équivalent.

Il est à noter que le comportement mécanique des PPI chargés par du CaCO_3 pourrait être amélioré par une optimisation de l'état de dispersion des charges. Les difficultés de mise en œuvre que nous avons rencontrées sur ces pièces pourraient en partie expliquer les comportements singuliers que nous avons observés en rayure, associés à des propriétés mécaniques identiques entre PP-C5 et PP-C10.

V. Discussion

Différentes voies ont été envisagées pour comprendre et améliorer la résistance à la rayure du PPI. Cette étude a conduit à des résultats complémentaires entre eux. Ils nous permettent, dans un premier temps, d'expliquer les comportements mécaniques différents entre l'échelle macroscopique (la pièce) et l'échelle mésoscopique (la rayure). Nous pouvons alors dégager divers paramètres pour caractériser le comportement à la rayure du polypropylène. Ces paramètres seront utiles pour identifier quelle(s) structure(s) et/ou morphologie(s) du PPI sont à privilégier pour renforcer ce matériau face à ce type de sollicitation.

V.1. Limite ductile – fragile et effet d'échelle

Des résultats extraits de la littérature en termes de σ_y^2/E , proportionnel à H^2/E , nous ont permis d'établir une relation entre une valeur faible de σ_y^2/E et une résistance à la rayure accrue [5, 26, 27]. Cette relation, appliquée aux différents PPI, a montré quelques limites. Les raisons invoquées pour expliquer cette divergence sont les suivantes :

- ✓ Le paramètre H^2/E , déterminé par nanoindentation, concerne des propriétés locales et surfaciques du matériau, alors que le paramètre σ_y^2/E est lié aux propriétés moyennes et volumiques.
- ✓ Le mode principal de sollicitation en nanoindentation est en compression alors que les données extraites de la littérature sont issues d'essais de traction.
- ✓ Les matériaux analysés ici (PPI chargé ou non) ont un comportement ductile dans les conditions expérimentales utilisées, du fait non seulement de la nature semi-cristalline du PPI mais également de la position en température de sa T_g , inférieure à la température ambiante.

Le paramètre H^2/E , défini dans le chapitre I, est un indicateur de la limite ductile – fragile des matériaux, pour une déformation donnée. Plus exactement, la limite ductile – fragile correspond à :

$$\lambda.H^2/E.\varepsilon^2.c = G_c \quad \text{équation 1}$$

avec λ : facteur correctif, associé à la géométrie de l'indenteur,
 c : dimension critique sous laquelle le matériau est ductile,
 ε : déformation moyenne imposée par l'indenteur, égale à 0,07 dans le cas d'un indenteur Berkovich.

Dans la littérature, les valeurs de G_c à température ambiante pour du PPI sont comprises entre 3 et 10 kJ/m² [17, 39-41]. En particulier, Grein *et al.* [17], à partir de tests de traction sur des échantillons entaillés, à une vitesse de 100 $\mu\text{m/s}$, ont déterminé une énergie de fracture dans le cas spécifique du PPI cristallisant sous forme α de l'ordre de 7 kJ/m². Ainsi, en connaissant H^2/E , λ et G_c , nous allons pouvoir définir c , *i.e.* la dimension critique au-dessus de laquelle les fissures seront capables de se propager.

Tout d'abord, il nous faut déterminer λ . Pour cela, l'analyse d'un autre matériau, de E/H équivalent, mais présentant un caractère fragile, sera employée. Nous avons choisi le carbonate de calcium. H^2/E est déterminé en nanoindentation sur la surface d'une calcite ; ce

paramètre vaut environ 100 MJ/m^3 . D'autre part, les valeurs de G_c et c trouvées dans la littérature pour le carbonate de calcium sont de l'ordre de 20 J/m^2 [41] et 2.10^{-6} m [42] respectivement. A partir de l'équation 1, nous obtenons une valeur de $\lambda \sim 20$.

A partir de ce résultat, il est possible d'estimer la valeur de c du PPI. Nous utiliserons pour cela le paramètre H^2/E déterminé au cœur de la plaque recuite, seul échantillon en PPI présentant un comportement fragile. En prenant comme valeurs $H^2/E = 5 \text{ MJ/m}^3$ (valeur à cœur) et $G_c = 5 \text{ kJ/m}^2$, l'application numérique de l'équation 1 nous donne une valeur du paramètre $c \sim 1 \text{ cm}$. Cette valeur est un ordre de grandeur, notamment en raison de la grande variété de valeurs de G_c trouvées dans la littérature. Pour atteindre le comportement fragile lors du rayage du PPI, il faudrait alors développer une largeur de rayure de l'ordre du centimètre, chose inconcevable vu les dimensions des pièces industrielles étudiées. En revanche, cette dimension critique permettrait expliquer le caractère fragile de la plaque recuite à l'échelle macroscopique, qui a des dimensions supérieures au centimètre.

Finalement, la détermination du paramètre H^2/E du PPI est utile pour définir la notion de taille critique, et mettre en évidence que **le PPI se raye toujours dans le domaine ductile, même s'il peut présenter un caractère fragile à l'échelle macroscopique.**

Donc, chercher à diminuer H^2/E n'est pertinent que pour éviter la rupture macroscopique du PPI. Pour caractériser la résistance à la rayure de ce matériau, il nous faut utiliser d'autres paramètres.

V. 2. Choix des paramètres pertinents pour caractériser la résistance à la rayure du PPI

Différents paramètres sont pris en considération. Nous regarderons en premier lieu les dimensions de rayure. La recouvrance élastique a ensuite été sélectionnée puisqu'elle serait représentative de l'élasticité du matériau. Le bourrelet frontal a été retenu car il peut être relié à la ductilité du matériau. Enfin, la force tangentielle serait associée aux propriétés élastoplastiques E/H . Ce dernier paramètre, E/H , sera utilisé pour évaluer l'influence des propriétés mécaniques de surface des matériaux sur les paramètres précédemment cités et relatifs au comportement en rayage de ces derniers.

Ainsi, la Figure 65 présente l'évolution (a) de la recouvrance élastique, (b) de la hauteur du bourrelet frontal et (c) de la force tangentielle en fonction de E/H . Précisons tout d'abord que le paramètre E/H a été déterminé à partir des résultats de nanoindentation sur la surface des différents échantillons étudiés au cours de ce travail. Puisque E^* et H ne sont pas constants avec l'enfoncement, nous avons répertorié ici les propriétés mécaniques mesurées à $10 \mu\text{m}$ d'enfoncement. Ce choix s'explique d'une part car la résistance à la rayure concerne la surface, sur une profondeur de matériau inférieur à $10 \mu\text{m}$; d'autre part, les valeurs à $2 \mu\text{m}$, déterminées précédemment pour certains échantillons, présentent des écarts-types trop importants sur certains d'entre eux, à cause notamment d'une grande rugosité de surface (plaques mises en œuvre par compression).

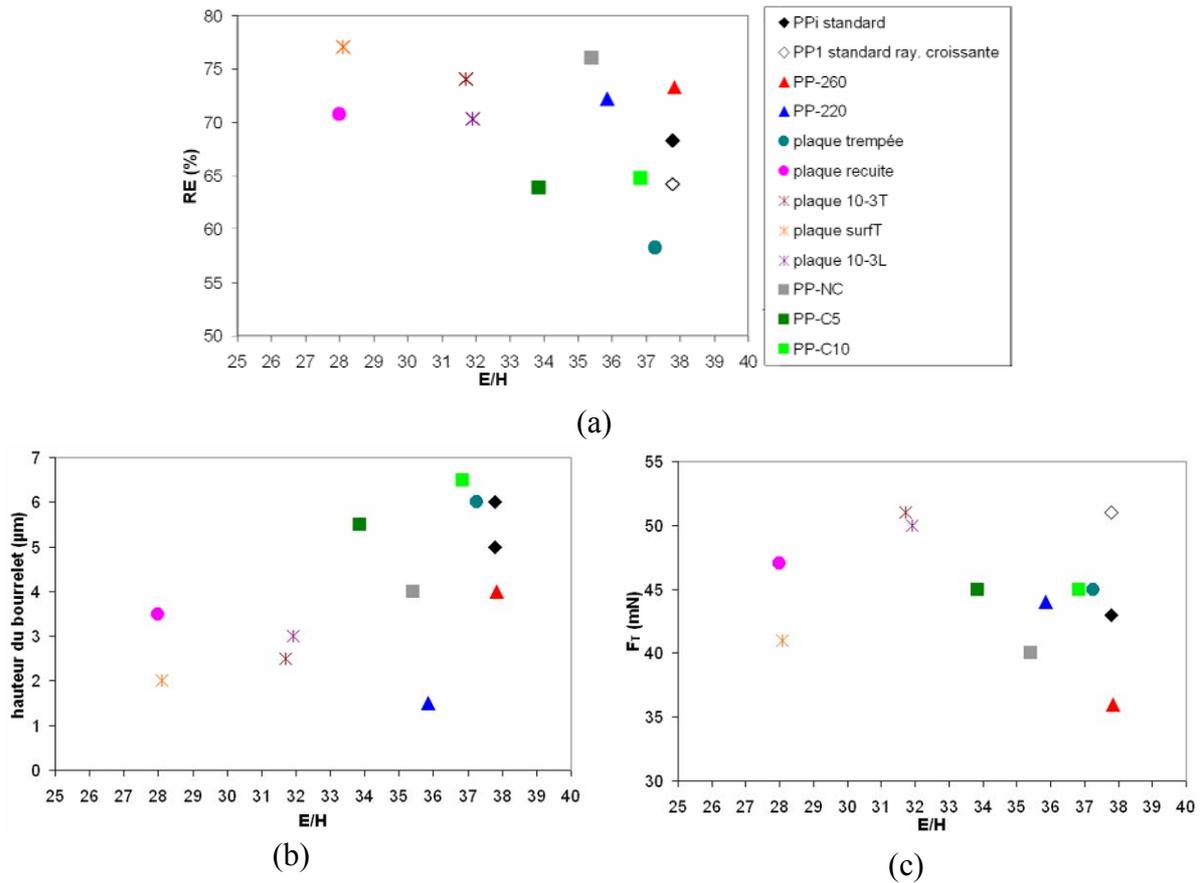


Figure 65 : Paramètres extraits des résultats de rayure en fonction de E/H ; (a) recouvrance élastique, (b) hauteur de bourrelet frontal, (c) force tangentielle

A partir de ces graphes, il ne semble pas possible d'établir de relation entre ces paramètres propres à la caractérisation sclérométrique de nos matériaux et leurs propriétés intrinsèques. Jardret [43] a proposé une relation entre le taux de déformation plastique (et élastique), estimé à partir de dimensions pendant et après l'essai de rayure, et E/H , dans le cas d'une large variété de matériaux, allant d'un élastomère à de l'aluminium (E/H augmentant). Lorsque E/H augmente, la déformation plastique devient prédominante. Il est clair qu'une telle relation ne peut être validée dans notre cas, puisque les variations de E/H sont faibles comparées à celles présentées dans les travaux de Jardret.

La Figure 66 présente la largeur de rayure, mesurée à partir des micrographies des surfaces rayées, en fonction de E/H . Cette mesure de largeur de rayure a été préférée à celle acquise à partir des profils transverses des essais de rayage. En effet, les observations microscopiques sont plus proches de la problématique industrielle : le problème de rayures est surtout un problème de visibilité des rayures. A partir de la Figure 66, il semble se dégager une évolution linéaire entre la largeur de rayure et E/H . Ainsi, dans le cas du PPI, les propriétés élastoplastiques seraient à relier à la largeur de rayure. Ce paramètre sera donc préféré pour quantifier la résistance à la rayure des différents PPI.

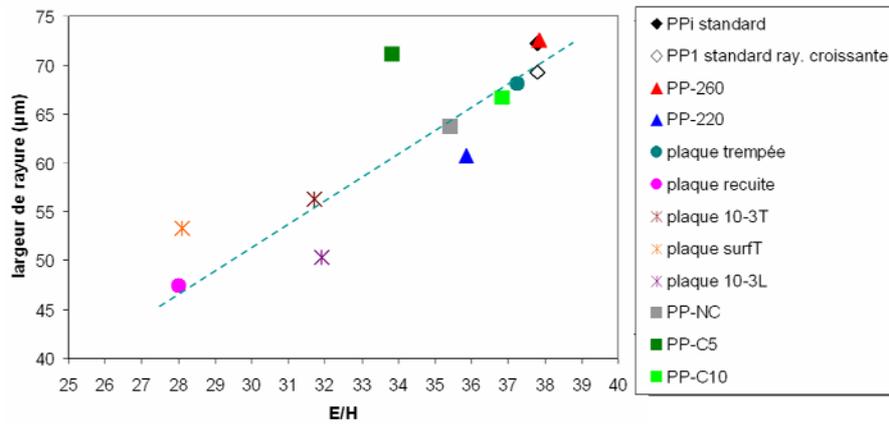


Figure 66 : Evolution de la largeur de rayure en fonction de E/H

Notons que ces différents paramètres ne sont cependant pas indépendants. La Figure 67 présente la recouvrance élastique en fonction de la hauteur du bourrelet frontal, pour tous les matériaux étudiés, rayés avec l'indenteur Berkovich. On cherche à mettre en évidence une relation entre l'élasticité prononcée des matériaux étudiés et leur plasticité. Il semble exister une relation entre ces deux paramètres : plus la recouvrance élastique est élevée, plus la hauteur du bourrelet frontal est faible. Ainsi, ces deux paramètres sont inversement proportionnels. Une recouvrance élastique importante favorise la relaxation des contraintes de rayage et minimise la hauteur finale du bourrelet.

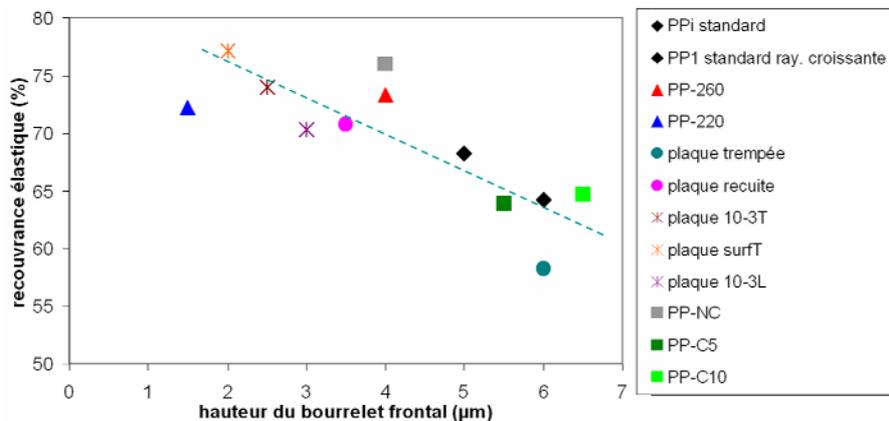


Figure 67 : Recouvrance élastique vs hauteur du bourrelet

Enfin, un aspect n'a pas encore été discuté : l'effet de la vitesse de déformation sur le comportement en rayure des différents PPI. A partir des résultats présentés au chapitre III, nous n'avons pas constaté de différences importantes dans le comportement de la surface du PPI lors du rayage par un indenteur Berkovich, à des vitesses comprises entre 1 et 50 µm/s. Dans cette gamme de vitesses, nous supposons donc que la vitesse de déformation n'a pas ou peu d'influence.

V. 3. *Amélioration de la résistance à la rayure du PPI*

Les interrogations posées au début de cette étude consistaient à séparer les influences respectives de la phase cristalline (α , β , ...), le taux de cristallinité, la présence de charges, les conditions et le mode de mise en œuvre sur la résistance à la rayure du PPI.

En nous aidant de la Figure 66, un certain nombre de réponses sont apportées aux questions posées au fil des chapitres. Les échantillons présentant les plus faibles largeurs de rayure sont la plaque recuite accompagnée des plaques mises en œuvre par compression en présence de γ -QA, générant de la phase β en surface ou dans le volume des pièces.

Au niveau des charges, seul le noir de carbone semble jouer un rôle bénéfique sur cette propriété, même incorporé en très faible quantité. Nous pensons que la très faible influence du CaCO_3 vient principalement du fait que même dispersé de façon homogène dans le PP, il ne modifie pas la microstructure de ce polymère, et ne joue à ce moment-là qu'un rôle secondaire sur cette propriété d'usage.

En résumé, l'amélioration de la résistance à la rayure de ce polymère semi-cristallin nécessite l'incorporation de charges ou agents nucléants affectant la microstructure cristalline de ce polymère, sans pour autant lui conférer un comportement fragile.

VI. Conclusion

L'étude de la relation microstructure – propriétés mécaniques – comportement à la rayure a été menée sur différents PPI modifiés. Cette étude nous a permis de définir plusieurs paramètres, nécessaires pour comprendre la résistance à la rayure de ces matériaux.

Tout d'abord, l'intérêt du paramètre H^2/E , défini à partir des mesures de nanoindentation locales, a pu être établi. Toutefois, il ne peut à lui seul estimer la résistance à la rayure des différents PPI, en particulier en raison de leur caractère fortement ductile : une valeur de H^2/E élevée n'est jamais synonyme d'une rayure fragile sur notre matériau. En revanche, ce paramètre nous a permis de mettre en évidence qu'à plus grande échelle, le PPI pouvait être fragile, en accord avec les essais de traction sur des plaques recuites. En effet, la taille critique au-delà de laquelle le PPI peut se fissurer a été estimée aux alentours du centimètre, dimension du même ordre de grandeur que la largeur des échantillons testés en traction.

Nous avons alors observé l'évolution d'autres paramètres extraits des essais de rayure. La recouvrance élastique, mesurée à partir du retour élastique dans la trace suite au rayage du matériau, est le témoin de l'élasticité prononcée du PPI. Nous avons vu qu'elle était liée au bourrelet en front de rayure, représentatif quant à lui du comportement plastique du matériau. Nous avons également examiné les dimensions de rayure, en particulier la largeur de rayure mesurée à partir des micrographies des pièces rayées. Nous avons pu mettre en relation la largeur de rayure avec les propriétés élastoplastiques E/H des différents PPI.

En recherchant les dimensions de rayure les plus faibles qui, à charge d'essai donnée, sont associées aux petites valeurs de E/H , nous avons pu identifier certaines structures ou morphologies à préconiser pour améliorer la résistance à la rayure. Il s'agit de sphérolites de grandes dimensions et/ou un taux de cristallinité élevé et/ou la présence de phase β . Néanmoins, ces structures peuvent rendre le matériau massif fragile, il sera donc question de compromis pour optimiser la résistance à la rayure. D'autre part, les effets de couplage mécanique entre le PPI et le noir de carbone semblent bénéfiques. Il semblerait finalement que la résistance à la rayure soit gouvernée par des paramètres structuraux à l'échelle mésoscopique.

Un autre aspect n'a pas été développé, il concerne la rugosité de surface des plaques traitées thermiquement (trempée ou recuite). Nous avons pu observer que les rayures sont alors peu visibles.

Références bibliographiques du chapitre IV

1. N. Laforest, Optimisation des propriétés de résistance à la rayure de pièces plastiques injectées à base polyoléfinés, Sainte Ménéhould, Polytech' Grenoble (2005)
2. M.R. Kantz, H.D. Newman, and F.H. Stigale, "The Skin-Core Morphology and Structure-property Relationships in Injection-Molded Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science* vol. 16, p. 1249-1260 (1972)
3. D.R. Fitchmun and Z. Mencik, "Morphology of injection-molded polypropylene", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* vol. 11, p. 951-971 (1973)
4. M. Wong, A. Moyse, F. Lee, and H.J. Sue, "Study of surface damage of polypropylene under progressive loading", *Journal of Materials Science* vol. 39, p. 3293-3308 (2004)
5. S. Zokaei, R. Lesan Khosh, and R. Bagheri, "Study of scratch resistance in homo- and co-polypropylene filled with nanometric calcium carbonate", *Materials Science and Engineering A* vol. 445-446, p. 526-536 (2007)
6. J. Arranz-Andrés, B. Pena, R. Benavente, E. Pérez, and M.L. Cerrada, "Influence of isotacticity and molecular weight on the properties of metallocenic isotactic polypropylene", *European Polymer Journal* vol. 43, p. 2357-2370 (2007)
7. A.O. Ibhaddon, "Fracture Mechanics of Polypropylene: Effect of Molecular Characteristics, Crystallization Conditions, and Annealing on Morphology and Impact Performance", *Journal of Applied Polymer Science* vol. 69, p. 2657-2661 (1998)
8. M. Aboulfaraj, C. G'Sell, B. Ulrich, and A. Dahoun, "In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope", *Polymer* vol. 36, 4 p. 731-742 (1995)
9. P. Bertrand-Lambotte, Sur les mécanismes de rayure des vernis de finition automobile, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (2001)
10. M. Fujiyama, "Structures and properties of injection moldings of β -crystal nucleator-added polypropylenes. Part 1 Effect of β -crystal nucleator content", *International Polymer Processing* vol. 10, 2 p. 172-178 (1995)
11. J. Karger-Kocsis and J. Varga, "Effects of β - α Transformation on the Static and Dynamic Tensile Behavior of Isotactic Polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science* vol. 62, 2 p. 291-300 (1996)
12. S.C. Tjong, J.S. Shen, and R.K.Y. Li, "Mechanical Behavior of Injection Molded β -Crystalline Phase Polypropylene", *Polymer Engineering and Science* vol. 36, 1 p. 100-105 (1996)
13. T. Sterzynski, P. Calo, M. Lambla, and M. Thomas, "Trans- and dimethyl quinacridone nucleation of isotactic polypropylene", *Polymer Engineering and Science* vol. 37, 12 p. 1917-1927 (1997)
14. T. Sterzynski, M. Lambla, F. Georgi, and M. Thomas. Studies of the trans-quinacridone nucleation of poly(ethylene-b-propylene). dans *Intern. Polymer Processing XII*. 1997. Munich: Hanser publishers.
15. T. Labour, Microstructure et comportement mécanique du polypropylène chargé, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (1999)
16. T. Labour, C. Gauthier, R. Séguéla, G. Vigier, Y. Bomal, and G. Orange, "Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO_3 -filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation", *Polymer* vol. 42, 16 p. 7127-7135 (2001)

17. C. Grein, C.J.G. Plummer, H.H. Kausch, Y. Germain, and P. Béguilin, "Influence of β nucleation on the mechanical properties of isotactic polypropylene and rubber modified isotactic polypropylene", *Polymer* vol. 43, p. 3279-3293 (2002)
18. A.A. Duswalt and W.W. Cox, "A thermal study of β -form polypropylene", *Polymer Preprints, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry* vol. 11, p. 1154-1158 (1970)
19. W. Ullmann and J.H. Wendorff, "Studies on the monoclinic and hexagonal modifications of isotactic polypropylene", *Progr. Colloid and Polymer Sci.* vol. 66, p. 25-33 (1979)
20. H.B. Chen, J. Karger-Kocsis, J.S. Wu, and J. Varga, "Fracture toughness of α - and β -phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers", *Polymer* vol. 43, p. 6505-6514 (2002)
21. A. Turner Jones, J.M. Aizlewood, and D.R. Beckett, "Crystalline forms of isotactic polypropylene", *Die Makromolekulare Chemie* vol. 75, p. 134-158 (1964)
22. S. Vleeshouwers, "Simultaneous in-situ WAXS/SAXS and d.s.c. study of the recrystallization and melting behaviour of the α and β form of iPP", *Polymer* vol. 38, 13 p. 3213-3221 (1997)
23. J. Chu, C. Xiang, H.J. Sue, and R. Damon Hollis, "Scratch Resistance of Mineral-Filled Polypropylene Materials", *Polymer Engineering and Science* vol. 40, 4 p. 944-955 (2000)
24. A. Dasari, J. Rohrmann, and R.D.K. Misra, "On the scratch deformation of micrometric wollastonite reinforced polypropylene composites", *Materials Science and Engineering A* vol. 364, p. 357-369 (2004)
25. R. Hadal, A. Dasari, J. Rohrmann, and R.D.K. Misra, "Susceptibility to scratch surface damage of wollastonite- and talc-containing polypropylene micrometric composites", *Materials Science and Engineering A* vol. 380, p. 326-339 (2004)
26. R.D.K. Misra, R. Hadal, and S.J. Duncan, "Surface damage behavior during scratch deformation of mineral reinforced polymer composites", *Acta Materialia* vol. 52, p. 4363-4376 (2004)
27. M. Tanniru, R.D.K. Misra, K. Berbrand, and D. Murphy, "The determining role of calcium carbonate on surface deformation during scratching of calcium carbonate-reinforced polyethylene composites", *Materials Science and Engineering A* vol. 404, p. 208-220 (2005)
28. C. Xiang and H.-J. Sue, "Roles of Additives in Scratch Resistance of High Crystallinity Polypropylene Copolymers", *Polymer Engineering and Science* vol. 41, 1 p. 23-31 (2001)
29. B. Pukanszky, K. Belina, A. Rockenbauer, and F.H.J. Maurer, "Effect of nucleation, filler anisotropy and orientation on the properties of PP composites", *Composites* vol. 25, 3 p. 205-214 (1994)
30. M. Denac, V. Musil, I. Smit, and F. Ranogajec, "Effects of talc and gamma irradiation on mechanical properties and morphology of isotactic polypropylene/talc composites", *Polymer Degradation and Stability* vol. 82, p. 263-270 (2003)
31. K. Wang, J. Wu, L. Ye, and H. Zeng, "Mechanical properties and toughening mechanisms of polypropylene/barium sulfate composites", *Composites Part A* vol. 34, p. 1199-1205 (2003)
32. J. Hartikainen, P. Hine, J.S. Szabo, M. Lindner, and T. Harmia, "Polypropylene hybrid composites reinforced with long glass fibres and particulate filler", *Composites Science and Technology* vol. 65, p. 257-267 (2005)
33. C. Deshmane, Q. Yuan, R.S. Perkins, and M. R.D.K., "On striking variation in impact toughness of polyethylene-clay and polypropylene-clay nanocomposite systems: The

- effect of clay–polymer interaction", *Materials Science and Engineering A* vol. 458, p. 150-157 (2007)
34. B. Pukanszky and J. Moczó, "Morphology and Properties of Particulate Filled Polymers", *Macromolecular Symposia* vol. 214, p. 115-134 (2004)
 35. Z. Demjen and B. Pukanszky, "Effect of surface coverage of silane treated CaCO₃ on the tensile properties of polypropylene composites", *Polymer Composites* vol. 18, 6 p. 741-747 (1997)
 36. N.D. Alberola and P. Mélé, "Interface and mechanical coupling effects in model particulate composites", *Polymer Engineering and Science* vol. 37, 10 p. 1712-1721 (1997)
 37. M. Mucha, J. Marszałek, and A. Fidrych, "Crystallization of isotactic polypropylene containing carbon black as a filler", *Polymer* vol. 41, p. 4137-4142 (2000)
 38. J. Varga, "Supermolecular structure of isotactic polypropylene", *Journal of Materials Science* vol. 27, p. 2557-2579 (1992)
 39. W.C.J. Zuiderduin, C. Westzaan, J. Huétink, and R.J. Gaymans, "Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles", *Polymer* vol. 44, p. 261-275 (2003)
 40. L.-S. Chen, Y.-W. Mai, and B. Cotterell, "Impact Fracture Energy of Mineral-Filled Polypropylene", *Polymer Engineering and Science* vol. 29, 8 p. 505-512 (1989)
 41. M.F. Ashby and D.R.H. Jones, *Matériaux 1. Propriétés et applications*. 1980, Paris.
 42. M. Skrzypczak, C. Guerret-Piecourt, S. Bec, J.L. Loubet, and O. Guerret, "Use of a nanoindentation fatigue test to characterize the ductile–brittle transition", *Journal of the European Ceramic Society* vol. 29, p. 1021-1028 (2009)
 43. V. Jardret, *Apport des techniques sclérométriques à la caractérisation des propriétés mécaniques des surfaces*, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon (1996)

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Certaines pièces injectées en polypropylène par Alcan Packaging présentent des rayures lors de leur sortie du moule. Ces défaillances peuvent induire jusqu'à 20 % de retour client des pièces. Une expertise d'échantillons endommagés a permis de quantifier les dimensions de ces défauts : les rayures sont principalement ductiles, d'une profondeur inférieure à la dizaine de microns.

La rayure des polymères est un domaine encore mal connu. A l'heure actuelle, de nombreux travaux cherchent à comprendre les mécanismes gouvernant le rayage de ces matériaux. Pour cela, les polymères amorphes sont plus particulièrement étudiés, car supposés homogènes. La compréhension des mécanismes de rayage des polymères semi-cristallins s'avère plus complexe. Le polypropylène injecté notamment est hétérogène à deux échelles : il est constitué de zones amorphes et cristallines agencées dans des structures (lamelles, sphérolites), et la mise en œuvre par injection induit une structure multicouche, classiquement désignée par "cœur-peau".

Notre travail avait donc pour but de contribuer à la compréhension du comportement à la rayure du polypropylène injecté, et de définir les paramètres structuraux clés. Nous nous sommes pour cela orientés vers une étude du lien entre microstructure – propriétés mécaniques locales – résistance à la rayure de ce matériau. Des méthodologies et techniques expérimentales spécifiques ont été développées. En particulier, la technique de nanoindentation a permis de mesurer le module d'Young réduit et la dureté dans les premiers microns de matière, siège des rayures. Des essais de rayage ont aussi été réalisés, avec le même dispositif. Deux indenteurs ont été utilisés ; l'indenteur Berkovich permet de produire des conditions de rayage proches de la problématique industrielle. C'est à partir des essais avec cet indenteur que les paramètres de rayage ont été définis. L'indenteur cube corner, imposant un champ de déformation moyen plus élevé que l'indenteur Berkovich, permet quant à lui de sonder plus profondément les différents polypropylènes.

Les premiers résultats de cette étude ont permis de confirmer la structure multicouche du polypropylène injecté. Quatre couches de structures et propriétés mécaniques distinctes coexistent. Les couches internes de la pièce cristalliseraient dans des conditions quasi-statiques. Elles sont formées de sphérolites de dimensions élevées (~ 20 μm), alors que les couches externes cristalliseraient sous un fort gradient thermique et sous cisaillement. Nous avons toutefois observé une orientation faible de la couche dite "cisillée", que nous avons corrélée à la distance éloignée du point d'injection. La peau, couche de premier intérêt dans notre étude, serait constituée d'une structure mésomorphe, instable. Ses propriétés mécaniques sont les plus faibles, elles augmentent de la peau vers le cœur, y compris au sein même de la peau, dans les 10 premiers microns d'enfoncement. Ainsi la peau serait aussi hétérogène, ce qui complique la détermination de liens entre structure et propriétés. Une étude sur la tranche des pièces a permis d'observer que les rayures sur les couches internes présentent des dimensions plus faibles que celles sur la peau, mais les écarts entre les couches restent faibles.

Le polypropylène initial a donc subi différents traitements, afin de modifier sa structure et ses propriétés mécaniques :

- ✓ modification de la température du moule,

- ✓ traitements thermiques (trempe, recuit),
- ✓ développement de phase β par ajout d'un agent nucléant,
- ✓ ajout de charges.

Les résultats peuvent se résumer ainsi :

- ✓ La température d'injection affecte l'épaisseur des couches externes. En particulier, une pièce injectée à 260°C ne présente pas de couche cisailée alors que sa peau est plus épaisse.
- ✓ Une plaque mise en œuvre par compression puis trempée présente une structure multicouche, proche de celle de la pièce injectée. Ainsi, la cristallisation du polymère serait principalement affectée par le gradient thermique. Nous avons alors observé un comportement à la rayure similaire entre cette plaque trempée et la pièce injectée, probablement lié à des microstructures peu différentes.
- ✓ L'addition d'un agent nucléant de la phase β a permis sa germination puis sa croissance dans des proportions variables selon les conditions de mise en œuvre (jusqu'à environ 50 %). Une vitesse de refroidissement rapide favoriserait le développement de cette phase β . Dans tous les cas, les dimensions des sphérolites sont importantes ($\sim 20 \mu\text{m}$).
- ✓ Les charges ajoutées dans le polypropylène (noir de carbone et carbonate de calcium) n'agissent pas ou peu sur la microstructure du polymère et on retrouve une structure multicouche dans ces pièces injectées. Ainsi, les variations des propriétés mécaniques et du comportement à la rayure de ces pièces seraient principalement liées aux interactions entre la charge et la matrice polymère.

Nous avons également identifié une propriété particulière de nos échantillons : la viscoélasticité du polypropylène est très marquée. D'une part, le retour élastique dans la trace suite à un essai de rayage a été évalué entre 60 et 80 %. D'autre part, la structure et les propriétés des pièces, conservées à température ambiante, se modifient fortement au cours du temps. Ce dernier résultat serait dû à une réorganisation de la structure cristalline avec le temps, vers des entités cristallines plus épaisses et/ou parfaites, ce qui a pour effet de rigidifier et durcir le matériau. Ce point a été pris en compte dans toutes les étapes de ce travail.

Nous avons envisagé dans un premier temps de caractériser la résistance à la rayure en s'appuyant sur la notion de limite ductile – fragile : un matériau résistant à la rayure ne se déforme pas de manière fragile. Dans ce but, nous avons utilisé le paramètre H^2/E , qui, moyennant d'autres facteurs, doit être inférieur à l'énergie de fracture du matériau. Nous avons alors mis en évidence que les rayures sur le polypropylène sont toujours de type ductile, quelles que soient les conditions de rayage utilisées ici. En revanche, à l'échelle macroscopique, la pièce peut devenir fragile. Ce facteur d'échelle sera donc à prendre en compte pour définir le(s) matériau(x) à préconiser dans le contexte industriel.

Finalement, le paramètre le plus représentatif de la résistance à la rayure serait la largeur de rayure résiduelle. Elle a pu être reliée aux propriétés élastoplastiques du matériau, E/H , déterminées à partir du module d'Young réduit et de la dureté mesurés depuis la surface, à une profondeur de $10 \mu\text{m}$. Pour améliorer la résistance à la rayure du polypropylène, il faut diminuer ce paramètre, notamment en augmentant H .

Nous avons observé sur la pièce standard que la dureté augmente d'autant plus que le taux de cristallinité (et les dimensions des sphérolites) est élevé. Toutefois, une limite est

fixée par la plaque recuite, fragile à l'échelle macroscopique. Pour contourner ce problème, la phase β peut être développée dans les pièces pour durcir le matériau de manière indirecte. Sa vitesse de croissance étant supérieure à celle de la phase α , dans les mêmes conditions expérimentales, les sphérolites de phase β sont de dimensions supérieures aux sphérolites α . Donc, même si les propriétés de cette forme cristalline sont connues pour être inférieures à celles de la forme α (module d'Young et dureté), nous avons vu que des sphérolites β de grandes dimensions présentent des propriétés plus élevées que des sphérolites α de plus petites dimensions (*cf.* la surface des plaques trempées avec ou sans agent nucléant).

Afin de confirmer et justifier ces tendances, et évaluer l'influence de paramètres nanostructuraux tels que l'épaisseur des lamelles cristallines, il serait nécessaire de prolonger cette étude sur des matériaux modèles à structure contrôlée.

Une autre question concerne la validité de nos résultats dans le contexte industriel. Nous avons estimé une vitesse de déformation comprise entre 10 et 10^4 s^{-1} . Notre outil expérimental travaille à des vitesses inférieures, comprises entre 10^{-2} et 10 s^{-1} . Nous pourrions néanmoins supposer que les mécanismes de déformation sont proches ; en effet, Briscoe a observé des comportements en rayage similaires sur du PE pour des variations de vitesses de rayage d'un facteur 1000.

Pour répondre à la problématique industrielle, on peut donc envisager l'introduction de phase β , par l'ajout d'une très faible quantité de γ -quinacridone dans le polymère. En effet, cet agent nucléant est peu coûteux, son mélange avec le polypropylène peut être obtenu en très grande quantité sans difficulté particulière. La morphologie finale de la pièce serait vraisemblablement peu modifiée (pas de coloration avec des taux aussi faibles). Il resterait à vérifier que la phase β se développe en grande quantité en surface des pièces injectées, comme indiqué dans la littérature.

La solution proposée dans ce travail pour améliorer la résistance à la rayure est d'augmenter la dureté du polypropylène. Une autre approche serait d'accroître la recouvrance élastique de ce matériau. Les rayures seraient ainsi moins visibles, c'est un des aspects de ce travail qui n'a pas été pris en compte et qui mériterait d'être développé. En effet, dans le contexte industriel, l'apparence des rayures peut être un critère important pour choisir un matériau préférentiellement à un autre. Une approche serait de déterminer la perception visuelle des rayures, voire d'associer la visibilité de la rayure à son comportement à la rayure (dimensions de rayure), à ses propriétés mécaniques (E/H) et à sa microstructure.

La compréhension des mécanismes de rayure intéresse évidemment les industriels utilisant d'autres matériaux que les polyoléfines. Il serait envisageable d'étudier en parallèle H^2/E et E/H sur d'autres polymères, pour tester la validité et les limites de ces paramètres.

Pour apporter des informations complémentaires sur la relation entre microstructure et comportement à la rayure, il serait intéressant de réaliser des essais de rayage à différentes températures. Cette étude serait réalisable dans la zone sollicitée en rayage, grâce à l'outil de nanoindentation qui peut travailler en température.

Enfin, bien que ce thème ne soit pas corrélé directement à la problématique de ce travail, le vieillissement du PPI mériterait d'être mieux appréhendé. Nous avons en effet pu remarquer que pour la plupart des échantillons que nous avons étudiés les propriétés mécaniques augmentaient avec le temps.