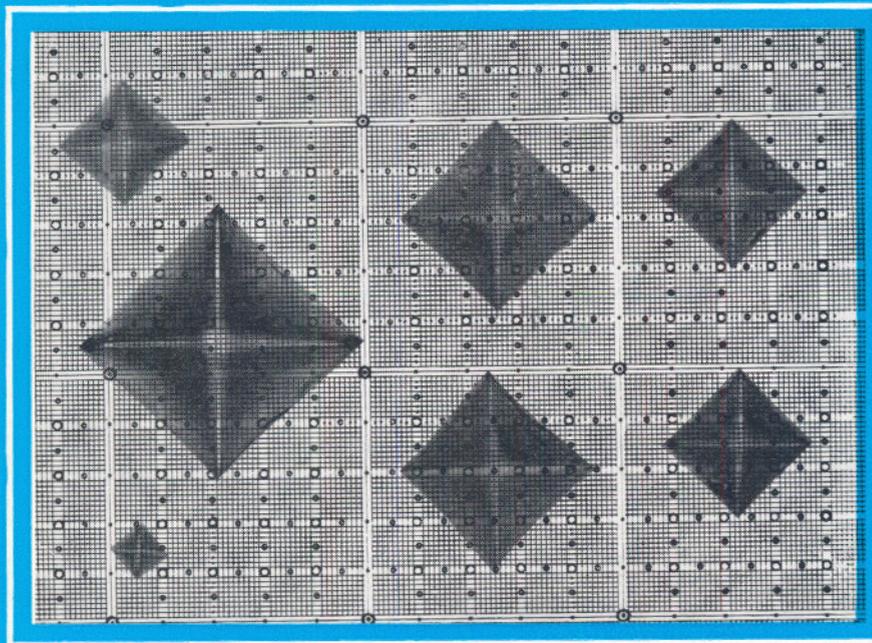


Revue

DE
**L'INDUSTRIE
MINÉRALE**



CAHIERS
DU GROUPE
FRANÇAIS
DE RHÉOLOGIE

Tome II
Numéro 3

15 MAI 1970

NUMERO SPECIAL

**COLLECTIVITES MEMBRES
DU GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE**

- Aquitaine-Organico. Laboratoire d'Applications de Serquigny. 27 — Serquigny.
- Bassin d'Essais des Carènes, 6, bd Victor, 75 — Paris (15^e).
- Bibliothèque de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines, 60, bd St-Michel, 75 — Paris (6^e).
- Centre d'Essais et de Recherches Techniques des Tabacs, B.P. n° 2, 45 — Fleury-les-Aubrais.
- Centre d'Etudes du Bouchet (Direction des Poudres), 91 — Vert-le-Petit.
- Centre d'Etudes des Matières Plastiques, 21, rue Pinel, 75 — Paris (13^e).
- Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France, 35, rue St-Dominique, 75 — Paris (7^e).
- Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques, 23, rue de Cronstadt, 75 — Paris (15^e).
- Centre de Recherches, C.E.R.C.A., 26 — Romans-sur-Isère.
- Centre de Recherches du Comptoir des Textiles Artificiels, 69, rue Casimir-Périer, 95 — Bezons.
- Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67 — Strasbourg.
- Centre Technique du Cuir, 181, av. Jean-Jaurès, 69 — Lyon (6^e).
- Centre Technique de l'Industrie Horlogère, 39, av. de l'Observatoire, 25 — Besançon.
- Centre Technique de l'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses CEDEX n° 175, 38 — Grenoble-Gare.
- Centre Technique des Tuiles et Briques, 2, av. Hoche, 75 — Paris (8^e).
- Compagnie Française de Raffinage, Centre de Recherches, B.P. n° 27, 76 — Harfleur.
- Compagnie Française Thomson — Houston, B.P. n° 10, 92 — Bagneux.
- Compagnie Péchiney, 23, rue Balzac, 75 — Paris (8^e).
- Compagnie de Raffinage Shell-Berre, Centre de Recherches, 76 — Grand Couronne.
- Compagnie de Saint-Gobain, Direction des Recherches, Laboratoires Scientifiques, 52, bd de la Villette, 75 — Paris (19^e).
- Direction des Recherches et Moyens d'Essais, 5 bis, avenue de la Porte de Sèvres, 75 — Paris (15^e).
- Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Laboratoire de Mécanique des Sols, 1, rue Montgolfier, 75 — Paris (3^e).
- Electricité de France, Direction des Etudes et Recherches, Service Documentation, 6, quai Watier, 78 — Chatou.
- Electricité de France, Service Géologique et Géotechnique, 3, rue de Messine, 75 — Paris (8^e).
- L'Electronique Appliquée, 98, rue Maurice-Arnoux, 92 — Montrouge.
- ELF-Union, Centre d'Etudes Nucléaires, Chemin des Martyrs, 38 — Grenoble.
- ESSO-Standard, S.A.F., Centre de Recherches de Mont-Saint-Aignan, 76 — Mont-Saint-Aignan.
- Faculté des Sciences. Laboratoire de Mécanique. Route de Chauvigny, 86 — Poitiers.
- Fédération des Fabricants de Peintures, Vernis et Encres d'Imprimerie, Laboratoire des Peintures et Vernis, rue H.-Dunant, 94 — Thiais.
- Institut Français du Caoutchouc, 42, rue Scheffer, 75 — Paris (16^e).
- Institut Français du Pétrole, Dir. Doc. Inf. 1 et 4, avenue de Bois-Préau, 92 — Rueil-Malmaison.
- Institut Franco-Allemand de Recherches de Saint-Louis, 12, rue de l'Industrie, 68 — Saint-Louis.
- Institut de Mécanique Théorique et Appliquée de l'Académie Tchèque-Slovaque des Sciences, Vysehradská 49, Praha 2, Nové Město, Tchécoslovaquie.
- Institut National de la Recherche Agronomique, Etoile de Choisy, 78 — Versailles.
- Institut National des Sciences Appliquées, Bibliothèque Centrale, 20, avenue Albert-Einstein, 69 — Villeurbanne.
- Institut National des Sciences Appliquées, Département de Génie Civil, avenue de Rangueil, 31 — Toulouse.

suite page 3 couverture

CAHIERS
DU
GROUPE FRANÇAIS
DE RHÉOLOGIE

Tome II — N° 3

15 Mai 1970

Edité par la Revue de l'Industrie Minérale
19, rue du Grand-Moulin — 42 - St-Etienne

SOMMAIRE

	PAGES
M. JOLY	Avant-propos 185
J.P. MERCIER et G. GROENINCKX	La cristallisation du polycarbonate de bisphénol-A et l'étude des propriétés physiques du poly- mère cristallisé (résumé) 186
H. BÜCKLE	Microdureté et structure 188
R. COURTEL	Le frottement et la déformation des métaux et alliages 216
G. VALLET, C. SMADJA, P. LISSAC et A. JOLY	Rhéologie des polymères semi-cristallins 228
G. GUIROY	Etude, à l'aide de mesures diélectriques, de l'évolution de structure des polymères à l'état solide au voisinage de leur température de transition vitreuse 237
J.P. NOTTIN	Relaxation diélectrique de quelques copolymères de butadiène et d'acrylonitrile, étude en fonction de leurs compositions 258

Avant-propos⁽¹⁾

On peut se demander pourquoi avoir choisi ce thème, « rhéologie en relation avec la structure », comme sujet du colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie. C'est qu'en fait les préoccupations qu'il évoque correspondent à une étape importante du développement de la rhéologie. Cette étape n'est autre que le début de la pénétration de la rhéologie dans le domaine de la chimie.

En effet, jusqu'à une époque relativement récente, l'étude des relations entre les contraintes mécaniques et les déformations faisait abstraction de la structure moléculaire des systèmes matériels. La rhéologie se contentait de considérer les corps comme des milieux continus caractérisés par un petit nombre de paramètres macroscopiques.

La nécessité d'introduire la structure moléculaire dans les études rhéologiques s'est imposée de différentes façons. Tout d'abord est apparu le fait banal que les valeurs des paramètres rhéologiques macroscopiques dépendent de la nature chimique du solide ou du liquide soumis à des contraintes. Les divers coefficients et modules de la rhéologie classique peuvent caractériser une substance aussi bien que les densités ou les coefficients de dilatation thermique.

Mais surtout, dès que l'on ne veut plus se contenter d'une simple description macroscopique des comportements rhéologiques, c'est-à-dire, lorsqu'on veut essayer de comprendre les processus physiques dont ces comportements rhéologiques sont la manifestation macroscopique, il est nécessaire d'envisager une rhéologie à l'échelle de la microstructure, et même à l'échelle moléculaire. Il est bien évident qu'alors la conformation et la distribution spatiale des molécules ainsi que les forces d'interaction intermoléculaires prennent une importance considérable dans la description et l'interprétation des phénomènes rhéologiques. Les différents exposés qui vont suivre donneront des exemples de cet aspect de la rhéologie.

Il est un point qui mérite aussi d'être signalé, bien que le sujet correspondant ne soit pas abordé au cours du présent colloque : il s'agit d'une sorte de réciproque de l'influence de la structure sur le comportement rhéologique.

En effet, dans certains systèmes à constituants multiples, tels que des mélanges de liquides ou de solutions macromoléculaires de composition particulière, l'équilibre de phase est fonction de la vitesse de cisaillement. C'est ainsi que l'écoulement peut provoquer des demixtions, des précipitations, des agrégations ou des dispersions. La conformation moléculaire elle-même peut être modifiée sous l'effet des contraintes de cisaillement. C'est le cas, par exemple, de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ de l'acide poly-L-glutamique provoquée par l'agitation de ses solutions, ou de la dénaturation mécanique de la fibroïne. Des processus de ce genre peuvent jouer un grand rôle dans les phénomènes de formation des fibres.

Tout ceci ne donne qu'un aperçu très restreint de ce qu'on peut attendre d'une étude systématique de la corrélation contrainte-structure, et montre l'intérêt qu'il y aurait à développer cette branche de la rhéologie.

M. JOLY

Président du Groupe Français de Rhéologie.

(1) Introduction au Colloque du 30 octobre 1968.

La cristallisation du polycarbonate de bisphénol-A et l'étude des propriétés physiques du polymère cristallisé⁽¹⁾

par J. P. MERCIER et G. GROENINCKX

Laboratoire de Physique et de Chimie
des Hauts Polymères, Université de Louvain

Les polymères semi-cristallins possèdent une grande importance technologique. Paradoxalement, leur comportement viscoélastique a été très peu étudié, car ces systèmes polymériques possèdent rarement les caractéristiques requises pour une étude fondamentale. Une détermination exacte du comportement viscoélastique n'est possible que si on utilise des polymères qui cristallisent lentement sinon la structure cristalline risque de se modifier durant la mesure.

1. Le polycarbonate de bisphénol-A est un matériau très intéressant pour une étude fondamentale. Comme ce polymère s'obtient habituellement sous une forme amorphe, nous avons mis au point une méthode de cristallisation qui fait l'objet de la première partie de ce travail. En vue d'obtenir un grand nombre d'éprouvettes identiques de polymère cristallisé, nous avons choisi de cristalliser les échantillons en travaillant à température ambiante sous tension de vapeur constante de solvant. Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé le chlorure de méthylène et l'acétone comme solvants de cristallisation. Nos résultats expérimentaux montrent que les vapeurs d'acétone initient plus efficacement la cristallisation du polycarbonate de bisphénol-A, mais que le taux

de cristallinité finale ne dépend pas du solvant. Les taux de cristallinité obtenus par cette méthode sont faibles et l'étude des propriétés viscoélastiques que nous présentons ici ne peut servir de prototype que pour les polymères faiblement cristallins.

2. Dans la seconde partie de ce travail, nous avons étudié le recuit isotherme du polycarbonate de bisphénol-A cristallisé par des vapeurs de solvant. Nous avons également déterminé les changements induits par la cristallisation sur les propriétés mécaniques (variation thermique du module d'élasticité) et sur la résistance au choc IZOD. Les calculs de variation thermique du module d'élasticité des polycarbonates cristallisés et recuits sont caractérisés

(1) Résumé de la communication présentée au Groupe Français de Rhéologie, le 30 octobre 1968.

par deux zones de transition : la transition vitreuse et la fusion. La cristallisation élargit considérablement le domaine de transition vitreuse et le déplace vers des températures plus élevées. Dans le cas des polymères très peu cristallisés (2,5 - 5 - 7 %), c'est principalement la zone d'écoulement qui est modifiée. Du point de vue de l'application, on constate que le recuit permet une utilisation du polymère cristallisé à des températures plus élevées.

Le polycarbonate recristallisé perd une grande partie de sa résistance au choc. Les résultats expérimentaux montrent que ce sont les premières cristallites qui sont responsables de cette perte de qualité. Ces résultats constituent une preuve indirecte de l'état purement amorphe du polycarbonate moulé dans les conditions habituelles.

3. Dans la troisième partie de ce travail, nous avons étudié par la méthode de la relaxation de la contrainte, la variation du comportement viscoélastique du polycarbonate de cristallinité

variable entre 0 et 18 %. On a pu appliquer le principe d'équivalence des effets du temps et de la température et construire pour chaque taux de cristallinité étudié (0 - 3 - 6 - 9 - 11,5 - 14 - 18 %) une courbe pilote. La cristallisation entraîne une modification progressive de la forme de la courbe pilote. La région de transition vitreuse s'élargit à mesure que le taux de cristallinité augmente. A partir d'un taux de cristallinité de 9 %, la région d'écoulement est totalement supprimée. Nous avons également constaté que les valeurs expérimentales du facteur de temps obéissent à l'équation de W.L.F. et que la température caractéristique T_i s'élève légèrement avec le taux de cristallinité.

*

**

Pour les détails expérimentaux, on peut consulter :

J.P. MERCIER, G. GROENINCKX et M. LESNE :
Jl. Polym. Sc. 16, 2059, 1967.

J.P. MERCIER, G. GROENINCKX et K.B. GOLDBLUM :
Rheologica Acta 8, n° 4, 504, 510, 1969.

Microdureté et structure⁽¹⁾

par H. BÜCKLE

Office National d'Études
et de Recherches Aéronautiques

RESUME

Il est montré que la sensibilité à l'influence des facteurs structuraux est une caractéristique fondamentale de la microdureté. Ignorée, cette influence est une cause d'erreur dangereuse, mais contrôlée, elle confère à l'essai de microdureté le caractère d'une méthode de recherche scientifique.

Les relations entre le mécanisme de pénétration et les formes des empreintes dans les phases monocristallines et dans les ensembles polycristallins sont discutées. Les allures significatives des courbes des duretés en fonction des charges sont analysées en considérant le rapport entre les dimensions des empreintes et celles des éléments structuraux comme un critère décisif. Les applications tirant profit de ces particularités sont passées en revue et illustrées par des exemples relatifs à l'étude de textures, de structures hétérogènes et de zones de diffusion au sein d'un grain.

I. INTRODUCTION

L'essai de microdureté d'un échantillon consiste à faire pénétrer dans sa surface, sous une faible charge P , une pyramide de diamant à base carrée (VICKERS), losangée (KNOOP) ou triangulaire (KHRUCHOV) et à déterminer la superficie S de l'empreinte ainsi créée. La microdureté est définie comme étant la pression spécifique : P/S . La pyramide VICKERS, d'usage courant en Europe, donne des empreintes carrées dont la longueur de diagonale d est mesurée afin de déterminer la superficie S par la relation : $S = d^2/2 \cdot \cos 22^\circ$ (deux faces opposées renferment un angle de 136°). La formule pour la microdureté VICKERS s'écrit donc :

$$HV = \frac{P}{S} = \frac{2 \cdot \cos 22^\circ \cdot P}{d^2} \quad (1)$$

L'unité usuelle est : kg-poids par mm^2 ou « kilopond » par mm^2 (Allemagne, Autriche, Suisse). Elle s'écrit en symboles : kg/mm^2 (ou kp/mm^2) et est reliée à l'unité C.G.S. par l'équivalence :

$$1 \text{ hectobar} = 10^8 \frac{\text{dynes}}{\text{cm}^2} = 1,02 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}$$

On notera que ces formules ne diffèrent en rien de celles de la dureté VICKERS classique, ce qui implique l'absence d'une définition officielle de la microdureté.

(1) Communication au Groupe Français de Rhéologie, le 30 octobre 1968.

D'après les règles des normes technologiques, l'essai de microdureté serait donc simplement un essai de dureté classique fait sous une charge réduite non spécifiée.

Or, il est loin d'en être ainsi.

En fait, on observe dans un domaine de très faibles charges des particularités dont la définition technologique ne tient pas compte. Leur étude demande une définition plus scientifique faisant appel à des marques distinctives qui ne sont l'apanage que d'un domaine nettement délimitable.

Des raisonnements d'ordre pratique ont donné lieu à des définitions selon lesquelles on délimite trois domaines de charges [1] [2] [3]. La dureté VICKERS classique est constante pour des charges supérieures à 5 kg environ, mais les valeurs de dureté augmentent systématiquement quand les charges diminuent. Avec des charges inférieures à 200 g environ, le caractère systématique de la variation de la dureté cesse d'être assuré, car des dispersions insolites viennent s'y greffer. Cet état de choses est représenté dans la figure 1, dont les détails sont

commentés dans la bibliographie [4] [5]. La microdureté comprend le domaine des charges inférieures à 200 g, tandis que le domaine compris entre 200 g et 5 kg est celui de la « dureté à charge réduite » donnant des résultats plus cohérents avec une technique moins exigeante que la microdureté. Le souci de simplification et des considérations d'ordre commercial ont d'ailleurs entraîné une tendance à confondre ce dernier domaine avec celui de la microdureté qui s'étendrait alors jusqu'à des charges comprises entre 1 kg et 10 kg [6] [7]. Il s'ensuit une regrettable confusion terminologique, pour ne nommer que l'inconvénient le plus évident des définitions trop simplistes.

Les définitions basées sur une délimitation des charges ont leur raison d'être pour les normes technologiques, mais elles ne sauraient pas satisfaire à l'aspect scientifique du problème. Les particularités de la microdureté ne sont pas en relation causale avec les grandeurs des charges, mais avec celles des empreintes, ce qui fait intervenir la dureté de l'échantillon. De plus, une analyse des dispersions insolites [4] [8] a permis d'apprécier l'influence des élé-

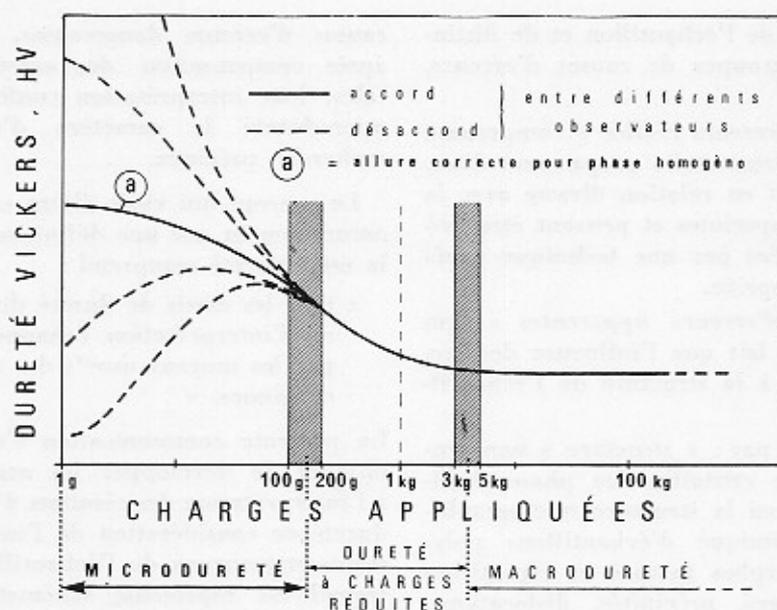


Fig. 1. — Courbe représentative de la dureté VICKERS en fonction des charges. Relative à un échantillon hypothétique donné, qui aurait été examiné par un grand nombre d'observateurs différents. Ni les observateurs ni les appareils n'auraient été spécialement sélectionnés en raison de leur aptitude aux essais de microdureté.

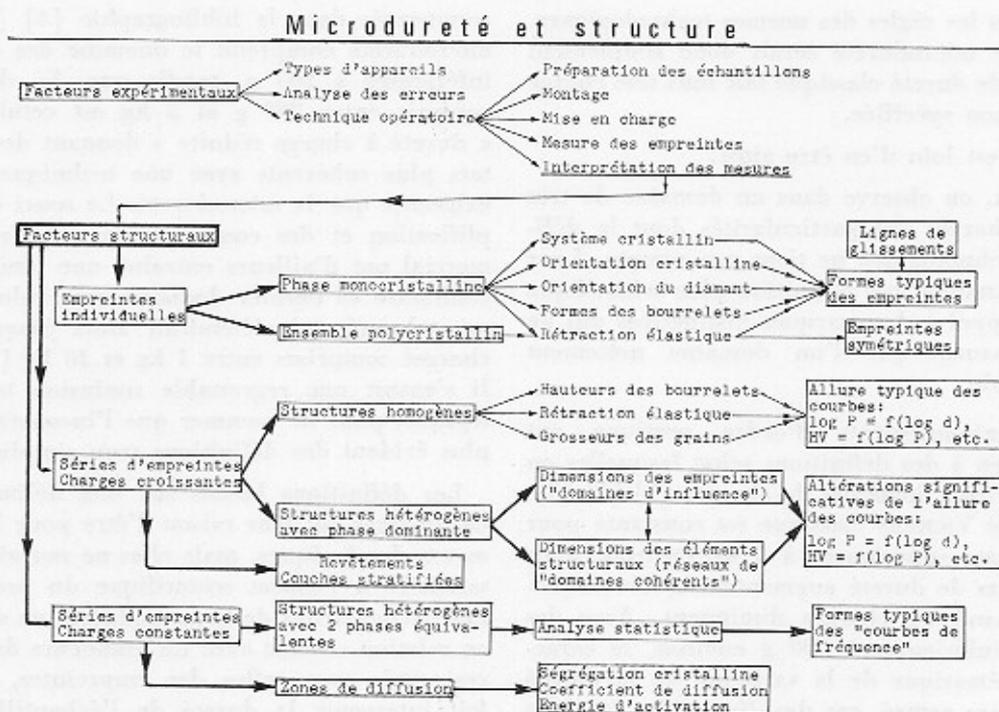


Fig. 2. — Plan de travail

ments structuraux de l'échantillon et de distinguer ainsi deux groupes de causes d'erreurs, à savoir [9] :

1. Les « causes d'erreurs réelles » comprenant les erreurs expérimentales proprement dites. Ces erreurs sont en relation directe avec la petitesse des empreintes et peuvent être évitées ou contrôlées par une technique expérimentale appropriée.
2. Les « causes d'erreurs apparentes » qui n'expriment en fait que l'influence des facteurs inhérents à la structure de l'échantillon examiné.

Nous entendons par : « structure » non seulement le système cristallin des phases individuelles, mais aussi la structure micrographique et physico-chimique d'échantillons polycristallins ou amorphes (nature et répartition des phases, textures, précipités, dislocations, tensions, etc.).

L'influence des facteurs structuraux est une caractéristique fondamentale de la microdureté. Ignorés ou négligés, ces facteurs sont des

causes d'erreurs dangereuses, mais contrôlés après compensation des erreurs expérimentales, leur interprétation confère à l'essai de microdureté le caractère d'un moyen de recherche précieux.

Le concept qui vient d'être exposé se traduit naturellement par une définition selon laquelle la microdureté comprend :

« tous les essais de dureté dont la technique ou l'interprétation échappent au contrôle par les moyens usuels des essais de dureté classiques. »

La présente communication s'est fixé comme objectif de développer les arguments relatifs à l'interprétation des résultats d'essais de microdureté en considération de l'influence des éléments structuraux de l'échantillon. Le plan de travail est représenté schématiquement dans la figure 2.

Les problèmes techniques soulevés par la petitesse des micro-empreintes sont exposés succinctement dans l'annexe.

II. MECANISMES ET RELATIONS GEOMETRIQUES

Au fur et à mesure de sa pénétration dans la surface d'un corps incompressible, le diamant refoule la matière ayant occupé le volume de l'empreinte, tout en provoquant un écrasement des zones voisines. La matière refoulée se retrouve sous forme d'un bourrelet entourant l'empreinte. Tandis que ces mécanismes finissent par atteindre un état d'équilibre sous charges élevées, ils sont en pleine évolution sous faibles charges :

Par sa définition même, une empreinte de microdureté est le « *stade embryonnaire* » de l'empreinte classique.

La valeur de microdureté que l'on établit par un essai donné résulte d'une façon complexe de l'influence des zones qui ont été plus ou moins écrasées par le diamant en cours de pénétration. L'ensemble de ces zones forme le « *domaine d'influence* » de l'empreinte et s'étend jusqu'à une profondeur de 10 à 15 fois celle de l'empreinte, sa largeur étant environ 3 fois le diamètre de l'empreinte. Cela revient à dire que :

la valeur de dureté qu'exprime une micro-empreinte donnée, loin de traduire la dureté propre de la matière ayant occupé le volume de l'empreinte, correspond à la dureté moyenne du « *domaine d'influence* » dont la profondeur est un multiple de celle de l'empreinte.

Rappelons que la valeur de la dureté n'est pas directement mesurable. Elle est calculée à l'aide de la formule (1), les grandeurs mesurées étant la charge (P) et la longueur de diagonale (d) résultant de l'intersection des arêtes du diamant VICKERS avec la surface de l'échantillon. Or, cette surface n'est plane qu'au début de l'essai, car les bords de l'empreinte se trouvent de plus en plus surélevés par les bourrelets qui se développent au fur et à mesure de la pénétration du diamant. L'entame des bourrelets par les arêtes du diamant entraîne une augmentation des longueurs des diagonales et une diminution des valeurs de dureté calculées avec les valeurs mesurées de ces longueurs de d altérées. On notera que ces altérations échappent à l'observation usuelle

qui est effectuée, conformément aux prescriptions de normes, en projection normale et en éclairage normal à la surface.

Soit P la charge appliquée, d la longueur mesurée de la diagonale de l'empreinte, h sa profondeur, d_0 la longueur de la diagonale hypothétique qui résulterait de l'intersection du diamant avec la surface plane fictive correspondant au niveau initial et h_0 la profondeur de l'empreinte hypothétique amputée de son bourrelet. La hauteur du bourrelet entamé est égale à : $\Delta h = (h - h_0)$ et elle est liée à l'accroissement de la diagonale, $\Delta d = (d - d_0)$, par les données géométriques de la pyramide VICKERS ($d = 7 \cdot h$) : $\Delta d = 7 \cdot \Delta h$. la relation entre les hauteurs des bourrelets et les longueurs mesurées des diagonales est représentée dans la figure 3. Les valeurs numériques de la courbe se rapportent à un échantillon d'aluminium à gros grain, mais l'allure générale de cette courbe est caractéristique de tous les matériaux cristallins homogènes. Cette allure est étroitement liée au mécanisme de la déformation par glissements ou mouvements des dislocations. Ces dernières peuvent entrer en interactions, non seulement avec des perturbations éventuellement préexistantes, mais aussi entre elles-mêmes pour finir par se bloquer, entraînant un écrasement. Le parcours libre maximal des dislocations détermine la grandeur du « *domaine d'influence* » de l'empreinte.

La micro-empreinte naît au premier stade de ce mécanisme qui est caractérisé par l'absence

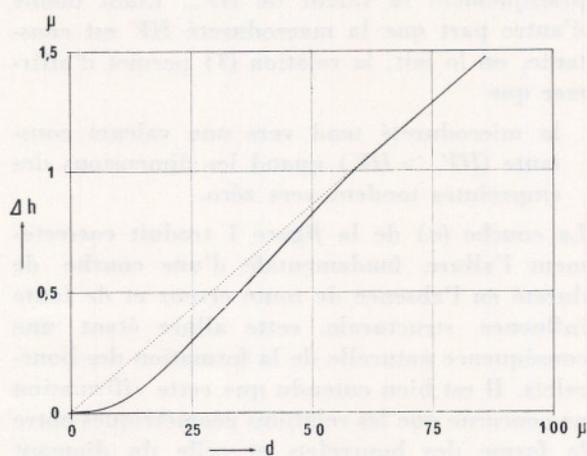


Fig. 3. — Hauteurs des bourrelets (Δh) en fonction des diamètres d'empreintes (d)

d'un bourrelet notable en raison de la facilité du mouvement des dislocations. Leur parcours libre potentiel étant encore relativement grand, la matière est refoulée sur une superficie assez étendue et faiblement surélevée. L'allure à tangente horizontale du début de la courbe de la *figure 3* trouve ainsi une explication plausible. L'évolution du bourrelet va ensuite en s'accroissant en raison du blocage progressif des dislocations sur des systèmes de glissements de plus en plus complexes allant jusqu'à la saturation des zones entourant le pénétrateur. Cet état d'équilibre, qui se traduit sur la courbe de la *figure 3* par une portion de droite passant par l'origine, est caractéristique de l'essai classique de la macrodureté et s'exprime par une proportionnalité entre Δh et d et, partant entre d_0 et d :

$$d_0 = (d - \Delta d) = c \cdot d \quad (c < 1) \quad (2)$$

Soit : HV et HV_0 les duretés établies avec les valeurs de d et de d_0 respectivement. La relation entre ces duretés dans le domaine de validité de l'équation (2) s'écrit selon la formule (1) :

$$HV = \frac{d_0^2}{d^2} \cdot HV_0 = c^2 \cdot HV_0 \quad (c^2 = \text{const.} < 1) \quad (3)$$

On notera que HV signifie ici la macrodureté et HV_0 la dureté hypothétique correspondant aux empreintes amputées de leurs bourrelets. Or, les plus petites micro-empreintes étant quasiment exemptes de bourrelets, les valeurs mesurées de leurs diamètres (d) fournissent pratiquement la valeur de HV_0 . Etant donné d'autre part que la macrodureté HV est constante, on le sait, la relation (3) permet d'affirmer que

la microdureté tend vers une valeur constante ($HV_0 > HV$) quand les dimensions des empreintes tendent vers zéro.

La courbe (a) de la *figure 1* traduit correctement l'allure fondamentale d'une courbe de dureté en l'absence de toute erreur et de toute influence structurale, cette allure étant une conséquence naturelle de la formation des bourrelets. Il est bien entendu que cette affirmation ne concerne que les relations géométriques entre la forme des bourrelets et celle du diamant VICKERS en tenant compte du mode de lecture imposé par les normes et qu'elle ne prétend

nullement préjuger l'influence physique du bourrelet sur la résistance à la pénétration. Précisons toutefois que l'influence incontestable des bourrelets sur les valeurs de dureté absolues ne saurait pas altérer l'allure asymptotique des courbes de dureté.

Il est utile de dire encore un mot sur les modes de présentation. Si les courbes de dureté : $HV = f(P)$, $HV = f(\log P)$, etc. sont couramment utilisées dans la pratique en raison de leur nature explicite, il est plus logique d'utiliser les grandeurs mesurées, P et d , pour la représentation des résultats d'études scientifiques. Reconsidérant la formule (1), on voit que la constance de HV implique une proportionnalité entre les charges P et les carrés des longueurs de diagonales, d^2 :

$$P = a \cdot d^2 \quad (4)$$

Cette relation, connue sous le terme : « loi de KICK », donne avec (1) :

$$HV = 2 \cdot \cos 22^\circ \cdot a = \text{const.}$$

(a est une constante matérielle). La loi de KICK est généralement représentée dans un diagramme à coordonnées logarithmiques, où elle donne une droite avec la pente $n = 2$:

$$\log P = \log a + 2 \cdot \log d \quad (4a)$$

Cette loi n'est strictement satisfaite que dans le domaine de la macrodureté VICKERS classique. Quand les dimensions des empreintes tendent vers zéro, les mesures tendent à satisfaire une deuxième droite logarithmique de pente $n = 2$ qui correspond à la microdureté maximale hypothétique HV_0 . On peut écrire :

$$P = a_0 \cdot d^2 \quad (5)$$

$$HV_0 = 2 \cdot \cos 22^\circ \cdot a_0 = \text{const.}$$

$$\log P = \log a_0 + 2 \cdot \log d \quad (5a)$$

Pour une matière donnée, on a toujours : $a_0 > a$, parce que : $HV_0 > HV$. La droite (5a) joue le rôle d'une asymptote pour la courbe des mesures qui passe d'une façon continue entre les droites (4a) et (5a). L'allure de cette courbe est rapprochée dans la *figure 4* de celle de la courbe $HV = f(\log P)$ censée exprimer les mêmes mesures (c'est la courbe (a) de la *figure 1*).

Bien que la courbe des mesures microscélérométriques ne soit pas linéaire dans le dia-

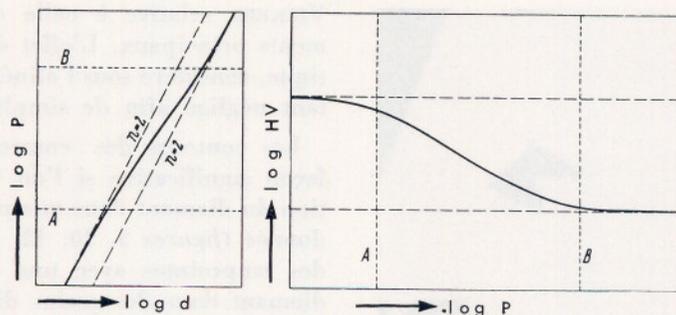


Fig. 4. — Courbes $\log P = f(\log d)$ et $\log HV = f(\log P)$ pour une phase homogène non perturbée.

Les deux courbes sont censées exprimer les mêmes mesures, elles ne diffèrent que par la représentation mathématique.

gramme $\log P = f(\log d)$, elle est dans certains domaines très restreints assimilable à une droite dont la pente est alors inférieure à 2. La loi de KICK doit être remplacée par la formule d'approximation :

$$P = b \cdot d^n \quad (6)$$

avec $n < 2$ et $a_0 > b > a$.

$$\log P = \log b + n \cdot \log d \quad (6a)$$

L'expression (6) implique, en considération de (1), une dureté non constante exprimée par les relations :

$$HV = \text{const.} \cdot d^{n-2} = \text{const.} \cdot P^{\frac{n-2}{n}},$$

ce qui signifie, en raison de $n < 2$ et $(n - 2) < 0$, que la microdureté diminue si les charges ou les diamètres d'empreintes augmentent. Les valeurs numériques de l'exposant n sont généralement comprises entre $n = 1,8$ et $n = 1,9$ pour les métaux purs à l'état recuit. Cet exposant ne doit pas être confondu avec l'exposant n dit de MEYER qui n'a pas les mêmes valeurs numériques ni la même signification que celui de la formule (6), dont la forme analytique coïncide fortuitement avec celle de la « loi de MEYER ». Cette dernière a cependant un sens précis relatif au mécanisme de pénétration d'une bille (BRINELL), tandis que la formule (6) n'est qu'une approximation mathématique ne permettant aucune interprétation physique.

Les relations fondamentales qui viennent d'être exposées et qui traduisent la seule influence des bourrelets d'empreintes faites sur une matière idéalisée — quasi homogène et non perturbée — serviront de base à l'interprétation de l'influence des facteurs structuraux venant altérer, soit la forme des bourrelets, soit l'allure principale des courbes de la figure 4.

III. EMPREINTES INDIVIDUELLES

a) Phase monocristalline

On parle de « microdureté monocristalline » si le « domaine d'influence » de la microempreinte reste entièrement à l'intérieur de la phase examinée, cette dernière pouvant être un monocristal isolé ou un grain individuel d'une structure polycristalline. Etant donné que la matière refoulée par le diamant ne peut suivre, dans un cristal, que certaines directions, la forme du bourrelet d'une empreinte faite sur une phase monocristalline dépend non seulement du système cristallin de cette phase, mais aussi de l'orientation des plans de glissements principaux par rapport au plan de la section métallographique (surface de l'échantillon). D'une façon générale, la symétrie du bourrelet est analogue à celle du système cristallin de la phase examinée, elle est par exemple quadruple pour les structures cubiques.

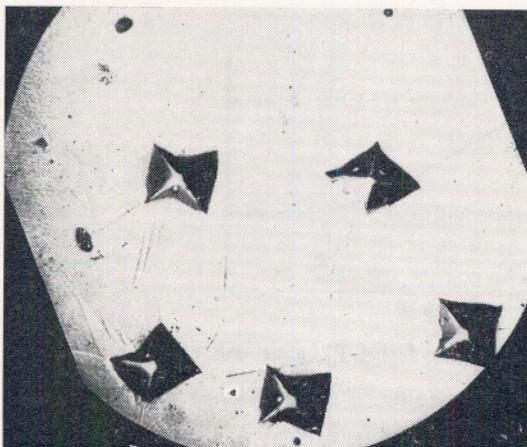


Fig. 5. — Micro-empresintes VICKERS dans un monocristal de bismuth (structure rhomboédrique) avec différentes orientations du diamant. Grossissement : $G = 100 \times$.

Le contour de l'empreinte, résultant de l'intersection du diamant avec le bourrelet et observé en projection normale, traduit évidemment la symétrie du bourrelet, mais dépend aussi de l'orientation des arêtes du diamant

VICKERS relative à celle des plans de glissements principaux. L'effet de la rétraction élastique, considéré sous l'alinéa b), sera pour l'instant négligé afin de simplifier l'exposé.

Les contours des empreintes varient d'une façon significative si l'on fait varier l'orientation du diamant dans une phase monocristalline donnée (figures 5, 10, 12, 13) ou si l'on place des empreintes avec une position donnée du diamant dans des grains différemment orientés (figures 6, 7). La simple observation des contours de micro-empresintes placées dans divers grains individuels d'un échantillon à examiner suffit généralement pour distinguer les structures cubiques à symétrie quadruple (figures 6, 7, 10, 11), des structures à symétrie plus basse (figures 5, 12, 13). Cette image se précise par l'aspect des lignes de glissements (figures 6, 7, 8) ou des macles (figures 5, 7, 9) dont l'analyse goniométrique permet la détermination de leurs indications cristallographiques (hkl) ainsi que celle de l'orientation cristalline de la section métallographique (surface de l'échantillon). Cette analyse, qui nécessite la mesure de trois directions de lignes de glissements, est facilitée par l'emploi d'abaques [10].

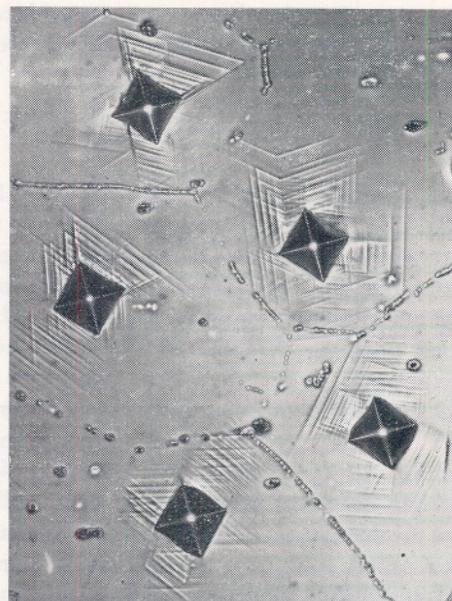
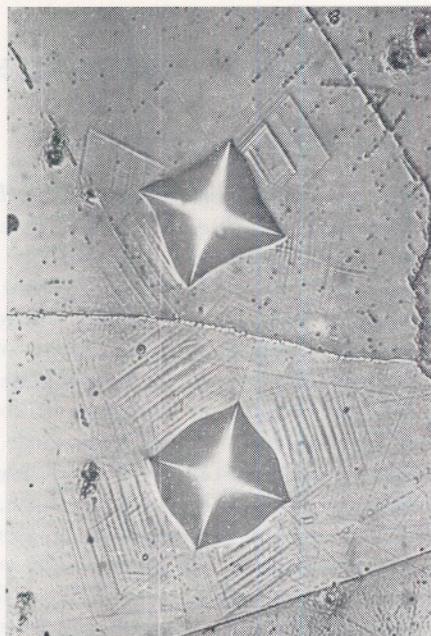


Fig. 6. — Micro-empresintes VICKERS dans plusieurs grains d'un alliage Ni-Cr (structure cubique) avec la même orientation du diamant.

Grossissements : $G = 400 \times$ et $650 \times$

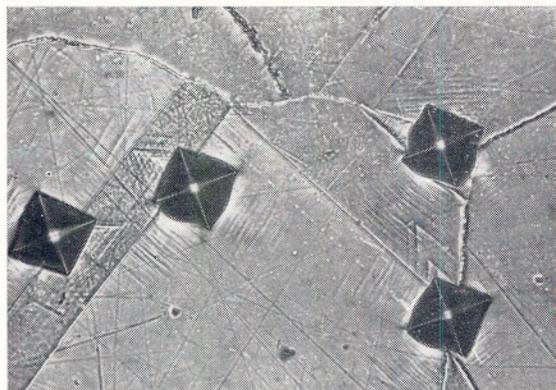


Fig. 7. — Micro-empreintes VICKERS à cheval sur les joints de grains et de macles d'un alliage Ni-Cr (structure cubique).

Les concours des empreintes changent d'un grain à l'autre. Grossissement : $G = 400 \times$.

Une analyse interférométrique des empreintes fournit des renseignements précis sur leur géométrie et sur le comportement plastique et élastique du cristal examiné. Avec la variante utilisée dans la présente étude, les franges inter-



Fig. 8. — Trace laissées par un diamant après un essai de rayure sur un alliage Ni-Cr.

Ligne de glissements entourant la rayure. Grossissement : $G = 550 \times$.

férentielles représentent des « lignes de niveau » (lignes d'isoaltitude) dont la dénivellation est égale à une demi-longueur d'onde de la raie résiduelle verte du thallium, soit : $0,268$ microns. Observées en projection normale, les franges apparaissant sur les flancs d'une empreinte VICKERS non déformée sont rectilignes avec une distance latérale de $0,66$ microns. Ces dimensions interdisent la reproduction photographique d'un cliché qui montrerait avec la même netteté les franges se trouvant à l'intérieur et à l'extérieur de l'empreinte. C'est pourquoi il est utile de recourir à une représentation dessinée traduisant fidèlement les observations subjectives faites au microscope interférentiel Zeiss-Opton). La figure 10 montre les contours et les clichés interférentiels de deux micro-empreintes faites sur un monocristal d'aluminium raffiné avec deux orientations du diamant différant de 45° . L'allure strictement rectiligne et équidistante des franges à l'intérieur des empreintes indique l'absence d'une déformation élastique après le retrait du diamant et confirme la grande plasticité de l'aluminium raffiné ($99,995\%$ Al). Un examen microphotométrique de clichés interférentiels a indiqué une très faible rétrac-

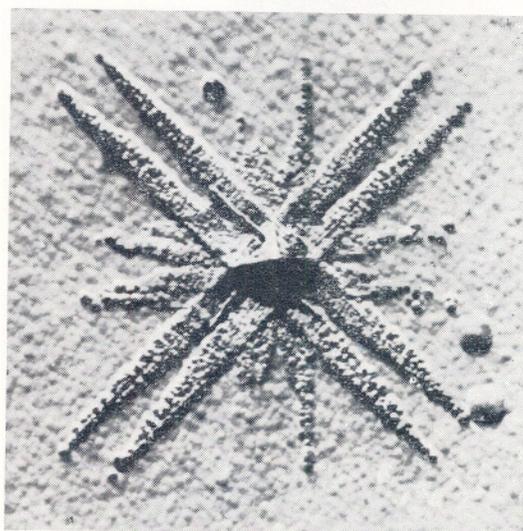


Fig. 9. — Macles provoquées sur un monocristal de MgO par pénétration du diamant VICKERS.

Je tiens à remercier M. le Professeur ZWICKER (Université d'Erlangen/Allemagne) qui a bien voulu donner l'autorisation de publier cette microphotographie réalisée dans son institut de recherches de matériaux. Grossissement : $G = 300 \times$.

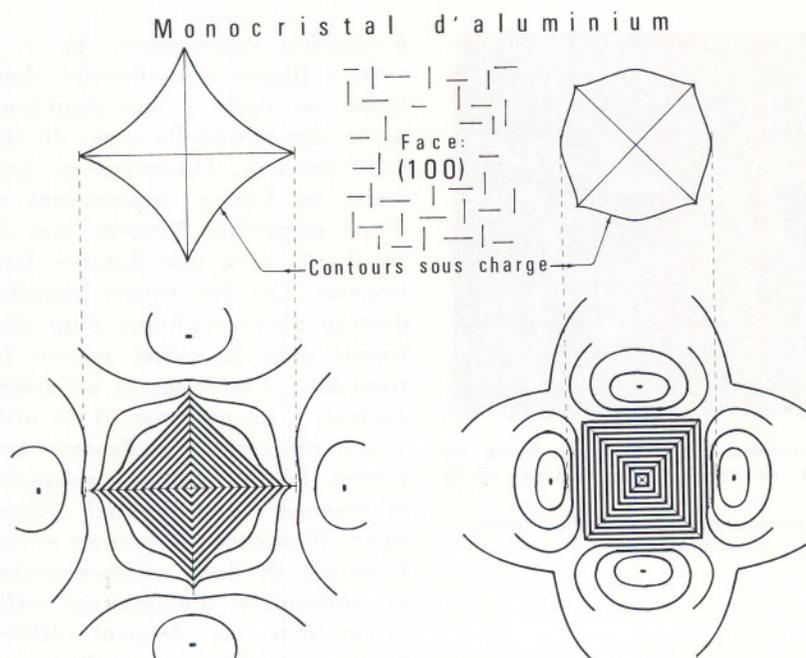


Fig. 10. — Clichés interférentiels de deux empreintes faites sur un monocrystal d'aluminium avec deux orientations du diamant différant de 45° .

On voit les relations entre les orientations du diamant, du cristal et des bourrelets. Absence d'une rétraction élastique ; bourrelets entamés par le diamant.

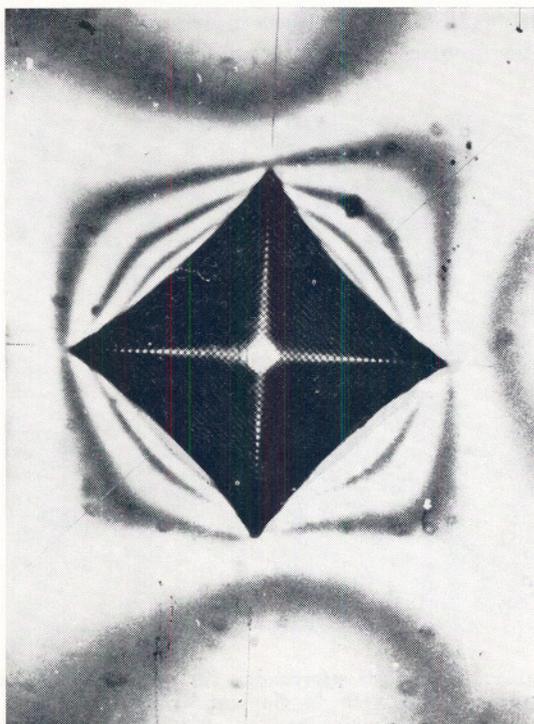


Fig. 11. — Illustration du cliché du côté gauche de la figure 10, empreinte étoilée dans un monocrystal d'aluminium. Grossissement : $G = 1\ 000 \times$. Mise au point à un tiers environ de la profondeur.

tion de l'ordre de 1 % dans le sens de la profondeur. Les franges à l'extérieur des empreintes montrent clairement la forme des bourrelets et leur relation, d'une part avec l'orientation du cristal d'autre part avec la forme des empreintes. La matière formant les bourrelets est évidemment refoulée par les flancs de la pyramide plutôt que par ses arêtes, mais les directions du refoulement sont imposées par les systèmes de glissements du cristal. On constate en effet que l'orientation des bourrelets suit manifestement celle du cristal et non pas celle du diamant. De même, on voit que la forme des empreintes résulte de l'intersection du diamant avec les bourrelets et non pas d'une anisotropie élastique. On notera à ce propos que les pointes de l'empreinte étoilée sont surélevées de 2,5 franges, soit de 0,67 microns, par rapport aux centres rentrés des côtés. Ce type d'empreinte est illustré dans la figure 11 par un cliché dont la mise au point microphotographique est placée à un tiers environ de la profondeur de l'empreinte.

Des relations analogues sont valables pour les monocristaux ductiles à basse symétrie où les possibilités de glissements sont limitées. Dans

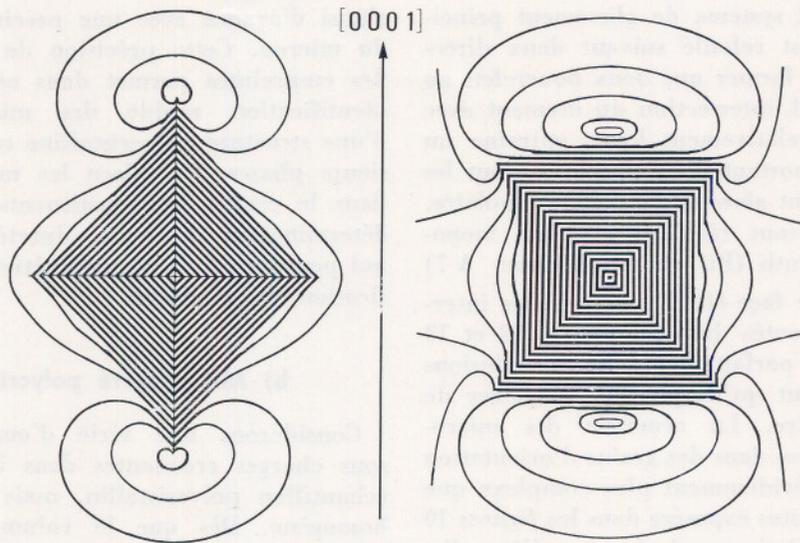
Monocrystal de Bi, section $(10\bar{1}0)$

Fig. 12. — Clichés interférentiels de deux empreintes faites sur la face $(10\bar{1}0)$ d'un monocrystal de bismuth (Bi, structure rhomboédrique) avec deux orientations du diamant différant de 45° .

La position des franges indique une déformation essentiellement plastique. L'altération des contours des empreintes résulte de l'intersection du diamant avec les bourrelets à symétrie bipolaire, et non pas d'une rétraction élastique.



Fig. 13. — Microphotographies de deux empreintes VICKERS faites sur un monocrystal de bismuth. Illustration des clichés de la fig. 12. Grossissement : $G = 250 \times$.

le cas d'un seul système de glissement principal, le métal est refoulé suivant deux directions et ne peut former que deux bourrelets au lieu de quatre. L'intersection du diamant avec ces bourrelets relativement hauts entraîne un allongement important des empreintes dont les contours montrent alors une symétrie bipolaire. Ces conditions sont réalisées avec un monocristal de bismuth (Bi, rhomboédrique A 7) examiné sur une face $(10\bar{1}0)$. Les clichés interférentiels représentés dans les figures 12 et 13 confirment si parfaitement les conclusions exposés plus haut qu'ils peuvent se passer de tout commentaire. La symétrie des micro-empreintes placées dans des grains d'orientation quelconque est évidemment plus complexe que celle des empreintes exposées dans les figures 10 à 13, mais les relations qui viennent d'être discutées ne sont pas moins valables.

L'essai de la « *microdureté monocristalline* » ne donne souvent que des résultats semi-quantitatifs, mais il présente l'avantage de fournir ces renseignements rapidement, sans appareillage important et pour des volumes étroitement localisés. La valeur minimale du volume accessible à ce mode d'examen est de l'ordre de 10^{-6} mm³ correspondant au « *domaine d'influence* » d'une empreinte de 3 ou 4 microns de diamètre. L'endroit de l'examen peut être

choisi d'avance avec une précision de l'ordre du micron. Cette précision de la localisation des empreintes permet dans certains cas une identification rapide des micro-constituants d'une structure polycristalline comprenant plusieurs phases. On place les micro-empreintes dans le centre des constituants en vue de la détermination de leurs duretés intrinsèques qui peuvent servir de paramètres pour l'identification de ces phases.

b) Microdureté polycristalline

Considérons une série d'empreintes faites sous charges croissantes dans les grains d'un échantillon polycristallin, mais monophasé et homogène. Dès que le volume du domaine d'influence d'une empreinte dépasse celui du grain examiné, l'essai cesse d'être un essai de « *microdureté monocristalline* » sans être pour cela un essai de « *microdureté polycristalline* ». Cette dernière notion ne s'applique qu'à une empreinte dont le domaine d'influence renferme un grand nombre non spécifié — au moins une dizaine — de grains entiers. Des conditions analogues se retrouvent si l'on considère des empreintes faites sous une charge constante sur une série d'échantillons dont les grosseurs de grains vont progressivement en

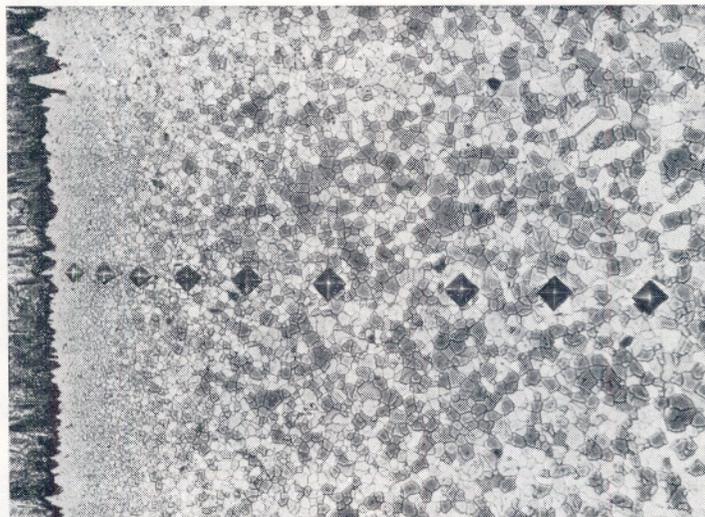


Fig. 14. — Micro-empreintes faites avec une charge constante (13,6 g) sur un échantillon de cuivre dont la grosseur de grain varie de gauche à droite. Grossissement : $G = 300 \times$.

diminuant. Cette dernière série d'essais peut être réalisée sur un seul échantillon préparé de telle sorte que sa grosseur de grain varie d'un bout à l'autre. La *figure 14* montre un échantillon de cuivre électrolytique ainsi préparé, la variation de la grosseur de grain ayant été obtenue par une modification progressive des conditions de dépôt. Les dimensions des empreintes faites sous charge constante sur une section métallographique diminuent au fur et à mesure que la grosseur de grain diminue. Toutefois, les diamètres d'empreintes sont à peu près constants du côté des gros grains et tendent vers une autre valeur constante du côté des très petits grains. Les valeurs de dureté pour la charge constante appliquée varient selon la formule (1) également entre deux niveaux qui correspondent aux microduretés « monocristalline » et « polycristalline ». Renvoyant au chapitre suivant pour la discussion des causes de cette variation, on ne considère ici que son aspect phénoménologique. La *figure 14* illustre d'une façon très parlante la grande sensibilité de la microdureté vis-à-vis d'une variation des dimensions des éléments structuraux, en l'occurrence des grains. Ce phénomène n'étant l'apparence que de l'essai de microdureté, on peut affirmer que :

l'essai de microdureté proprement dit n'est pas caractérisé par la seule petitesse des em-

preintes ou des charges, mais par le rapport entre les dimensions des empreintes et celles des éléments structuraux.

Il s'ensuit que l'essai de microdureté polycristalline n'a qu'une importance limitée pour l'étude des structures. La connaissance de son mécanisme en comparaison de celui de la microdureté monocristalline est cependant nécessaire à l'interprétation des résultats acquis dans le domaine intermédiaire.

Etant donné que la microdureté polycristalline implique l'emploi d'empreintes comprenant un grand nombre de grains, il n'est pas surprenant qu'elle présente tous les traits caractéristiques de la macrodureté classique où les conditions sont analogues. Cette analogie se traduit non seulement par la constance des valeurs de dureté, mais aussi par la forme des empreintes résultant de l'intersection du diamant avec le bourrelet. Ce dernier se compose ici d'une multitude de microbourrelets dont chacun correspond à un grain d'orientation quelconque. Par conséquent, la symétrie du bourrelet ne suit pas celle du système cristallin de l'échantillon, mais celle du diamant, quelle que soit son orientation. Ceci est illustré dans la *figure 15* par les microphotographies interférentielles d'empreintes faites sur une plaque d'acier à grain extrême fin. Ces photos montrent clairement la préférence naturelle

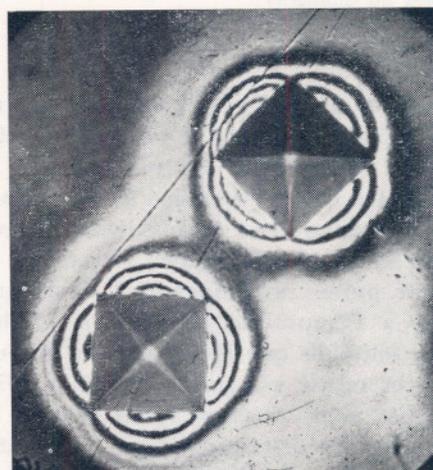
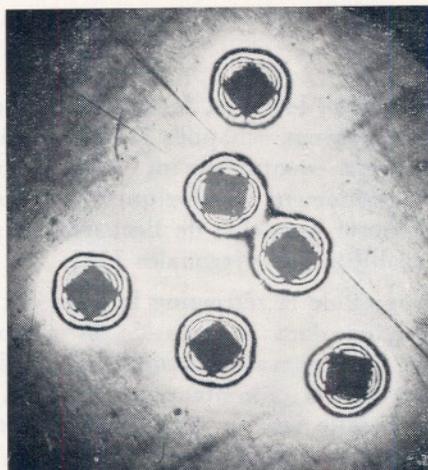


Fig. 15. — Microphotographie interférentielle de micro-empreintes faites sur un échantillon d'acier à grain fin avec deux orientations du diamant différant de 45° .

Les bourrelets, révélés par les franges, « tournent » avec le diamant, à l'opposé des empreintes montrées dans la *figure 10*. Grossissements : $G = 100 \times$ et $250 \times$.

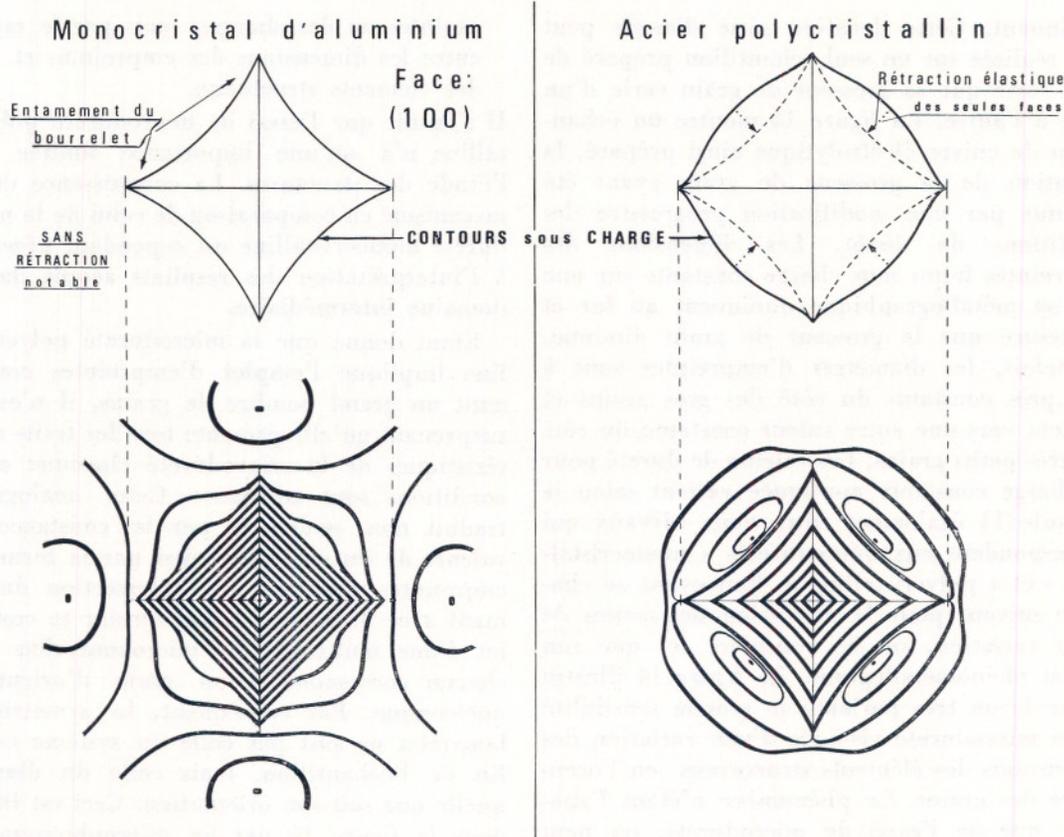


Fig. 16. — Rapprochement des clichés interférentiels de deux empreintes de même aspect étoilé, mais de genèse différente.

Le cliché du côté gauche est le même que celui de la figure 10 (monocrystal Al, déformation purement plastique). Celui du côté droit traduit la rétraction élastique des faces d'une empreinte faite sur un acier polycristallin hautement élastique (les empreintes sur une résine synthétique ou organique hautement élastique montrent le même phénomène). On notera l'absence totale de rétraction des diagonales (traces irréversibles des arêtes du diamant).

des bourrelets pour les faces du diamant, mais ne laissent pas reconnaître le bombage des faces qui devrait logiquement en résulter. On doit donc admettre que le bombage a été compensé par une rétraction élastique du même ordre de grandeur. On conçoit qu'une rétraction plus importante puisse surcompenser le bombage et imprimer à l'empreinte un contour étoilé, à condition toutefois que les diagonales ne subissent pas la même rétraction. Cette condition est satisfaite pour les corps cristallins, en particulier pour les métaux, où les déformations créées par les arêtes vives de la pyramide VICKERS sont irréversibles et laissent des traces permanentes indiquant la position du diamant sous charge. Sur certaines matières non cris-

tallines comme le verre, les traces laissées par les arêtes peuvent échapper à l'observation ou elles peuvent éventuellement « guérir » par suite de phénomène rhéologiques. Dans ces cas, une argenture préalable de l'échantillon garantit la visibilité des diagonales [11].

A l'opposé de la rétraction latérale des faces, la rétraction dans le sens de la profondeur échappe à l'observation usuelle en projection verticale et en illumination normale. Une empreinte faite sur un échantillon polycristallin très élastique peut donc présenter le même aspect à contour étoilé que celui d'une empreinte faite sur un monocrystal inélastique (voir figure 10). En revanche, l'observation au microscope interférentiel permet de distinguer

l'origine des empreintes qui se trahit par la forme du relief. La *figure 16* montre un rapprochement des clichés interférentiels des deux types d'empreintes étoilées. Le cliché du côté gauche est le même que celui de la *figure 10* ayant trait à une empreinte non rétractée qui doit son contour étoilé uniquement à l'entame-ment du bourrelet par le diamant. Le cliché du côté droit est celui d'une empreinte faite sur un acier polycristallin hautement élastique. Ses franges incurvées à espacement varié indiquent une rétraction des faces et de la profondeur, mais non pas des diagonales de l'empreinte. La rétraction particulièrement importante des empreintes faites sur des résines synthétiques peut être mise en évidence par un simple éclairage oblique. Ce mode d'éclairage entraîne une certaine déformation de l'image, mais présente l'avantage de souligner les diagonales des empreintes et de laisser reconnaître les parties de leurs faces qui se sont complètement rétractées jusqu'au plan initial. Les empreintes montrées dans la *figure 17* à titre d'illustration ont été faites sur un échantillon de résine époxyde et photographiées en éclairage oblique, mais en projection verticale. L'absence d'une rétraction des diagonales signifie que les valeurs de duretés établies à l'aide de la formule (1) ne tiennent pas compte des caractéristiques élastiques de l'échantillon examiné. Cette particularité distingue la dureté VICKERS de la dureté BRINELL. L'empreinte BRINELL subit en principe toujours une rétraction élastique parce qu'une bille ne laisse pas de marques irréversibles indiquant sa position

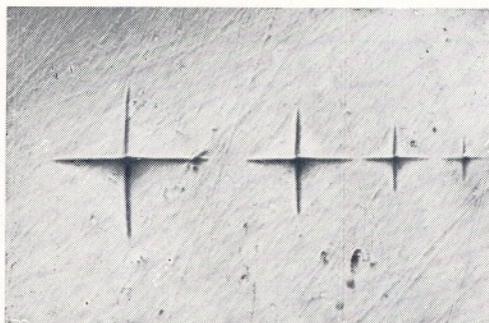


Fig. 17. — Micro-empresinte faite sur une variété d'Araldite, photographiée en éclairage oblique.

La rétraction des faces est mise en évidence par l'ombrage. Grossissement : $G = 500 \times$.

sous charge. Sous très faibles charges, le creux élastique imprimé par la bille peut se rétracter complètement sans laisser de traces. C'est pourquoi un pénétrateur sans arête vive ne se prête pas à l'essai de microdureté. En résumant, il est bon d'insister une fois de plus sur le fait que :

la rétraction élastique n'a pas une influence mesurable sur la longueur de diagonale d'une micro-empresinte et doit être étudiée à l'aide d'une analyse interférométrique.

IV. SERIES D'EMPREINTES CHARGES CROISSANTES

a) Structures homogènes

L'exposé des mécanismes et des relations fondamentales concernant un échantillon homogène non perturbé ayant été anticipé dans le chapitre II, on se contente ici d'en résumer les conclusions. La matière est refoulée par le pénétrateur selon le mécanisme de glissements ou mouvements de dislocations qui, en se bloquant, entraînent un écrouissage. L'ensemble des zones écrouies forme le « domaine d'influence » de l'empresinte. La matière refoulée forme des bourrelets dont l'entame-ment par les arêtes du diamant entraîne une augmentation des longueurs mesurées des diagonales. La hauteur du bourrelet entamé n'étant proportionnelle à la longueur de diagonale que pour les macro-empresintes (*figure 3*), les courbes : $\log P = f(\log d)$ et $HV = f(\log P)$ prennent une allure typique traduisant la seule influence « géométrique » des bourrelets (*figure 4*).

b) Structures hétérogènes et perturbées

On entend généralement par : « structure hétérogène » une structure micrographique comprenant au moins deux espèces de phases, le cas le plus courant étant celui d'une matrice contenant des précipités d'un autre constituant. Ces précipités peuvent intercepter les dislocations mobilisées par le pénétrateur et, en les bloquant prématurément, ils augmentent la résistance à la pénétration du diamant. Considéré du point de vue de l'essai de microdureté, le qualificatif : « hétérogène » demande une interprétation plus large que celle qui est basée

sur le nombre des phases. Nous qualifions d'hétérogène tout élément structural susceptible d'entraver le mouvement des dislocations. Parmi les pièges à dislocations autres que les précipités, on peut citer les diverses perturbations pré-existant dans le cristal (nœuds de tensions, fautes d'empilements, lacunes, etc.), mais surtout les réseaux de dislocations bloquées dont le plus important est celui des joints de grains. Ainsi, par exemple, un échantillon polycristallin d'un métal pur est homogène dans le sens classique, mais hétérogène pour l'essai de microdureté.

L'objectif de ce chapitre est une discussion de l'influence des éléments structuraux spécifiés ci-dessus sur l'altération de l'allure typique des courbes exposées dans la *figure 4*.

La *figure 18* montre schématiquement le mécanisme de pénétration du diamant dans une structure hétérogène. Si l'on s'imagine un réseau formé par l'ensemble des obstacles, ses mailles représentent des volumes non perturbés dont le diamètre moyen détermine le parcours libre potentiel des dislocations. Pour simplifier la discussion, on appelle ces volumes : « *domaines cohérents* » (en l'absence des précipités, les domaines cohérents seraient les grains). Considérant une série d'empreintes faites sur un échantillon donné avec des charges de plus en plus faibles, on finit par obtenir des empreintes dont les domaines d'influence sont plus petits que le domaine cohérent de l'échantillon. Avec

ces empreintes, on mesure la microdureté monocristalline de la matrice pure. Inversement, l'influence durcissante des perturbations va en augmentant avec les dimensions des empreintes pour atteindre un niveau de saturation qui correspond à la microdureté polycristalline de la structure hétérogène. Cela revient à dire que le gain de dureté dû à la présence des obstacles ne dépend pas de la « densité » absolue de ces derniers (nombre par unité de volume), mais de leur densité *relative* à l'intérieur des domaines d'influence des empreintes. On conçoit que ces deux grandeurs ne soient identiques qu'à partir d'une certaine grandeur d'empreinte et que la densité relative tende vers zéro pour les très petites empreintes. Ces conclusions expliquent la grande sensibilité de la microdureté vis-à-vis d'une variation du rapport des dimensions du « domaine d'influence » et du « domaine cohérent ».

L'influence des perturbations vient se greffer sur celles des bourrelets et altérer l'allure typique des courbes de base (*figure 4*). Cette altération est illustrée schématiquement dans la *figure 19* dont les deux graphiques ne diffèrent que par le mode de représentation. En l'absence de toute perturbation (matrice supposée pure et monocristalline), la courbe des mesures aurait pris une « allure typique » qui est représentée par la courbe I. Cependant, cette courbe ne peut être satisfaite que par les mesures des

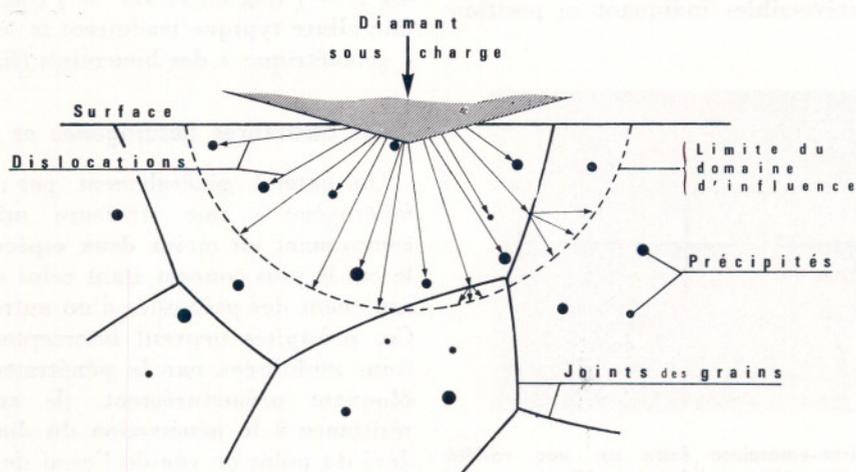


Fig. 18. — Schéma de la pénétration du diamant VICKERS dans une structure polycristalline avec précipités

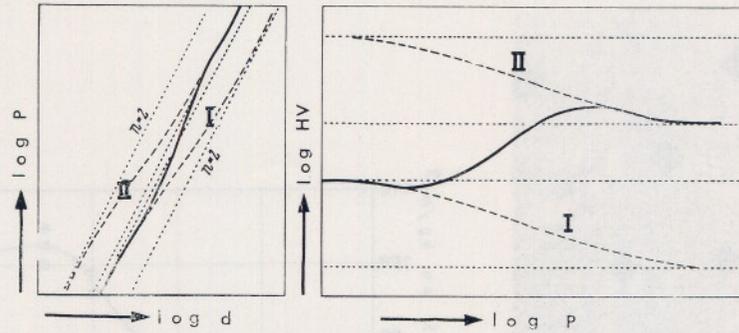


Fig. 19. — Courbes $\log P = f(\log d)$ et $\log HV = f(\log P)$ pour une structure hétérogène.

La courbe des mesures passe entre deux courbes ayant la forme principale de

plus petites empreintes. La courbe II, également d'allure typique, correspondrait à la dureté polycristalline de la structure hétérogène. Les valeurs de cette dureté, supérieures à celles de la courbe I pour une charge donnée, ne sont réalisables qu'avec des empreintes suffisamment grandes. La partie centrale de la

courbe des mesures présente un point d'inflexion et assure une transition continue entre les deux tronçons réalisés sur les courbes I et II. L'allure de cette courbe a été établie par une étude synthétique comprenant de nombreuses séries de mesures faites sur des échantillons à structures connues. Les dimensions des

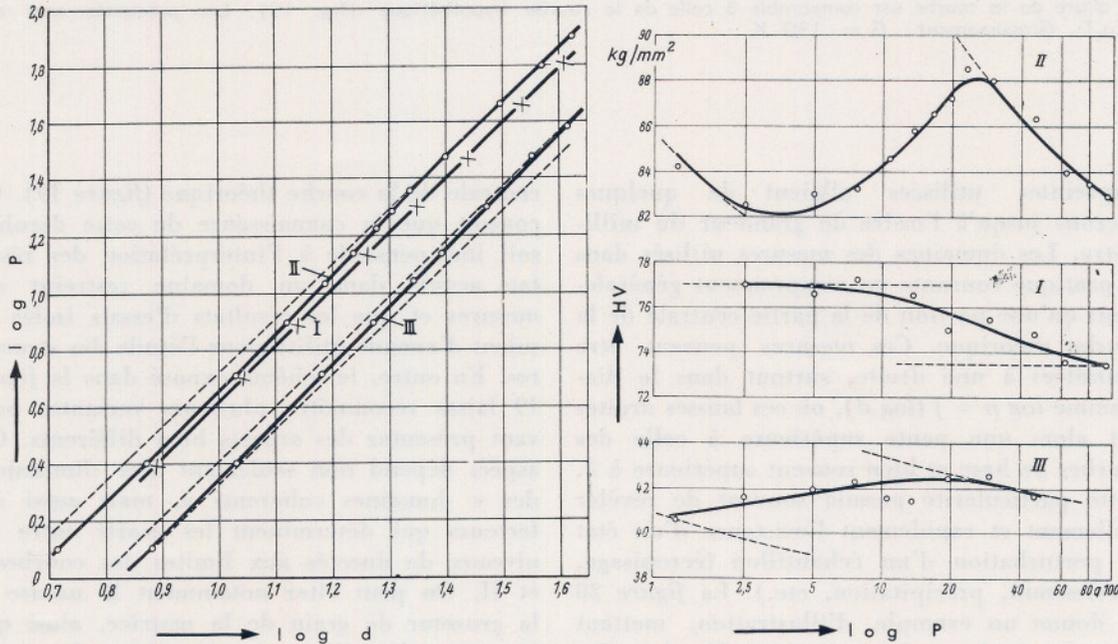
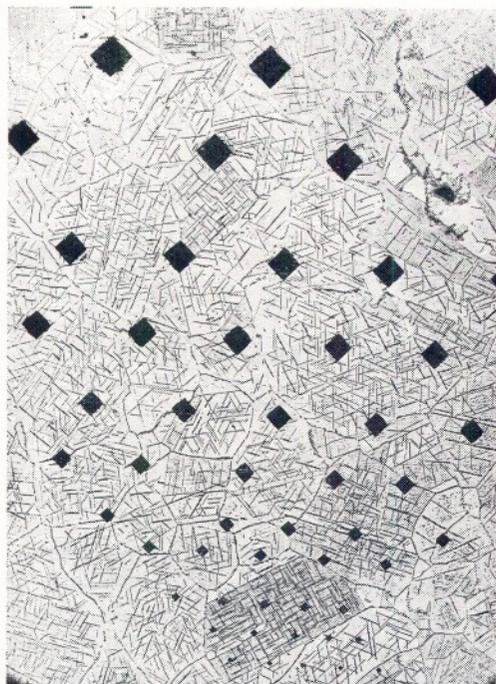


Fig. 20. — Exemple d'illustration pour l'allure des courbes de la figure 19.

Mesures faites sur un alliage Al + 4 % Cu après différents traitements thermiques ayant donné les états structuraux suivants :

- I = homogène
- II = hétérogène (durcissement structural)
- III = hétérogène (précipités de Al_2Cu dans une matrice molle).



Cu - Ti

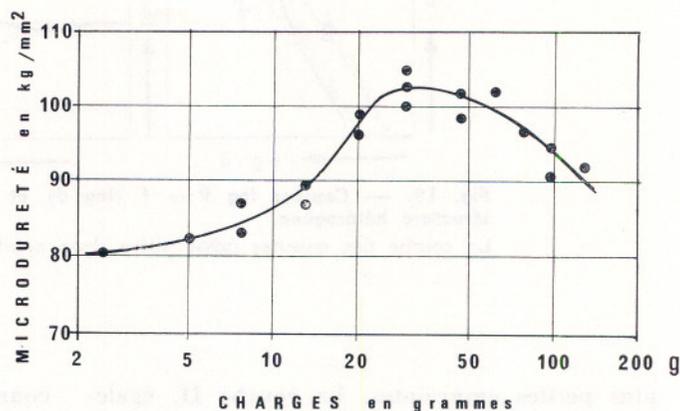


Fig. 21. — Rapprochement de la microstructure d'un alliage Cu-Ti et de la courbe des mesures. $HV = f(\log P)$ réalisée avec 11 charges allant de 2,5 g à 130 g.

L'allure de la courbe est comparable à celle de la courbe hypothétique (fig. 19). Les précipités sont en Cu_3Ti . Grossissement : $G = 130 X$.

empreintes utilisées allaient de quelques microns jusqu'à l'ordre de grandeur du millimètre. Les domaines des mesures utilisés dans la pratique courante ne comprennent généralement qu'une portion de la partie centrale de la courbe théorique. Ces mesures peuvent être assimilées à une droite, surtout dans le diagramme $\log p = f(\log d)$, où ces fausses droites ont alors une pente supérieure à celle des courbes de base et bien souvent supérieure à 2. Cette particularité permet souvent de révéler facilement et rapidement l'existence d'un état de perturbation d'un échantillon (écrouissage, durcissement, précipitation, etc.). La figure 20 en donne un exemple d'illustration, mettant aussi en évidence le caractère aléatoire des valeurs absolues des pentes des droites d'approximation. Dans la figure 21, la structure d'un alliage Cu/Ti est rapprochée de la courbe des mesures : $HV = f(\log P)$. L'allure de cette courbe est manifestement celle de la partie

centrale de la courbe théorique (figure 19). On conçoit que la connaissance de cette dernière soit indispensable à l'interprétation des résultats acquis dans un domaine restreint des mesures et que les résultats d'essais isolés ne soient d'aucune utilité pour l'étude des structures. En outre, le schéma exposé dans la figure 19 laisse reconnaître plusieurs variantes pouvant présenter des aspects bien différents. Cet aspect dépend non seulement des dimensions des « domaines cohérents », mais aussi des facteurs qui déterminent les écarts entre les niveaux de duretés aux limites des courbes I et II. On peut citer notamment la nature et la grosseur de grain de la matrice, ainsi que la nature, la taille et la répartition des précipités. A titre d'illustration, on va reconsidérer l'influence de la grosseur de grain sur la dureté en imaginant des séries d'essais faits sur des échantillons dont la grosseur de grain va en diminuant.

Au fur et à mesure que les dimensions des « domaines cohérents » — en l'occurrence celles des grains — diminuent, celles des empreintes qui expriment la dureté polycristalline diminuent et les valeurs de cette dureté augmentent. Par conséquent, l'écart entre les courbes I et II de la figure 19 augmente et les charges de la zone de transition diminuent. Pratiquement, cette dernière zone finit par devenir irréalisable en raison de la petitesse des empreintes, si bien que la courbe des mesures s'identifie avec la courbe II. Le gain de dureté dû à la diminution de la grosseur de grain ne devient notable que pour les diamètres de grains de moins de dix microns environ, monte en flèche pour les diamètres inférieurs à quelques microns et tend vers un palier si les dimensions des grains s'approchent de celles des dislocations, soit 10^{-6} à 10^{-4} cm (0,01 à 1 μ). La valeur de saturation de la dureté polycristalline est trois à quatre fois celle de la dureté monocristalline et, à l'opposé de cette dernière, ne dépend plus de la charge. Cette valeur empirique est en très bon accord avec la théorie de TABOR [12], selon laquelle la dureté VICKERS d'un métal pleinement écroui serait 3,7 fois celle du monocristal non écroui. Les perturbations créées par l'écrouissage forment, au même titre que les joints des grains, un réseau de « domaines cohérents » qui se resserre quand le taux d'écrouissage augmente. Dans les deux cas, l'état de saturation correspond à un minimum des diamètres des mailles. Ce minimum est donné par les dimensions des dislocations qui se trouvent ainsi immobilisées et ne peuvent plus faciliter la déformation, et ceci dès le premier stade de la pénétration du diamant. Par conséquent, les bourrelets des plus petites micro-empreintes sont déjà pleinement développés et leurs hauteurs sont dès le début proportionnelles aux diamètres d'empreintes. La cause de l'influence des bourrelets sur la dureté se trouvant donc supprimée (chapitre II), la « dureté de saturation » est indépendante de la charge appliquée. Ces conclusions sont confirmées par les résultats d'essais de microdureté faits sur des échantillons à grains ultra-fins. On cite à titre d'exemple certains dépôts électrolytiques dont les grains sont souvent trop petits pour être distingués au microscope optique.

Les valeurs de la microdureté de ces revêtements (Cr, Ni, Ag, Au, etc.) peuvent atteindre un multiple des valeurs classiques et elles sont indépendantes de la charge appliquée, à condition toutefois d'éviter l'influence du support sur les valeurs mesurées. Cette influence sera discutée dans le chapitre suivant.

c) Revêtements. Couches stratifiées

Considérons un échantillon dont la dureté varie dans le sens de la profondeur. Soit h la profondeur d'une empreinte faite avec la charge P sur la surface de l'échantillon ; la longueur de la diagonale est : $d = 7 \cdot h$. La valeur de la dureté (H_d) que l'on mesure avec cette empreinte se compose des contributions apportées par les diverses zones du « domaine d'influence ». L'interprétation du résultat expérimental suppose une connaissance explicite des diverses contributions. A cette fin, on imagine le domaine d'influence subdivisé en couches parallèles à la surface, de même épaisseur égale à la profondeur de pénétration (h). On attribue à chaque couche un numéro d'ordre (i) et un paramètre exprimant l'importance relative de sa contribution (p_i). Soit H_i la dureté propre (intrinsèque) de la couche N° i . La valeur expérimentale de la dureté H_d s'exprime théoriquement par la formule :

$$H_d = \frac{\sum_1^n H_i \cdot p_i}{\sum_1^n p_i} \quad (7)$$

Les valeurs numériques des paramètres p_i , évaluées à l'aide de raisonnements théoriques et de recoupements expérimentaux, sont représentées dans la figure 22. Les valeurs de H_i sont des caractéristiques intrinsèques de l'échantillon à examiner et doivent être connues ou déterminées dans chaque cas d'espèce.

Considérons à ce propos le cas d'un échantillon de dureté homogène H_1 portant un revêtement de dureté homogène H_0 et d'épaisseur E . Soit $i = k$ le numéro d'ordre de la dernière couche d'épaisseur h se trouvant encore dans le revêtement, la couche $i = k + 1$ se trouvant déjà dans le noyau ($E = k \cdot h$). La formule (7) s'écrit explicitement :

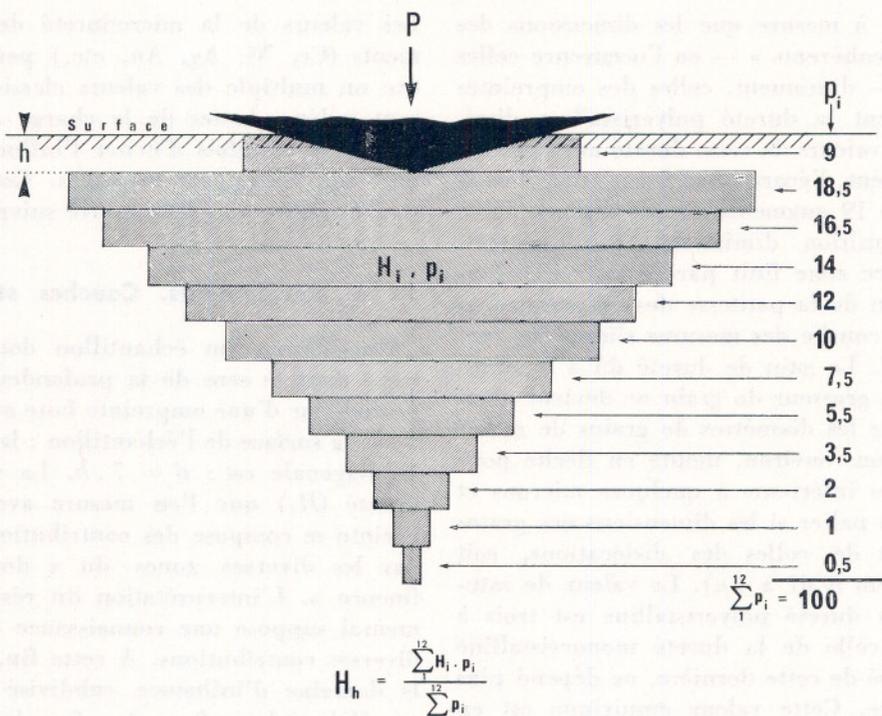


Fig. 22. — Répartition des paramètres p_i dans les sous-couches de la zone d'influence d'une micro-empainte VICKERS

$$H_d = \frac{\sum_1^k H_o \cdot p_i + \sum_{k+1}^{12} H_i \cdot p_i}{\sum_1^{12} p_i} = \frac{\sum_1^k p_i}{\sum_1^{12} p_i} \cdot H_o + \frac{\sum_{k+1}^{12} p_i}{\sum_1^{12} p_i} \cdot H_i \quad (8)$$

soit : $H_d = a \cdot H_o + b \cdot H_i$, ($a + b = 1$),

ou :

$$H_d = H_o - b \cdot (H_o - H_i) = H_i + a \cdot (H_o - H_i) \quad (9)$$

Le paramètre a (ou $b = 1 - a$) dépend de l'épaisseur du revêtement (E) et de la profondeur de pénétration (h), c'est-à-dire qu'il est une fonction du rapport h/E . En faisant varier la valeur de k dans l'équation (8) et en prélevant les valeurs des p_i de la figure 22, on obtient les valeurs numériques de a , de validité générale, qui sont représentées par la courbe de la figure 23. Le croquis exposé dans cette figure illustre un mode d'étalonnage, dont les résultats expérimentaux sont représentés par les points de mesures. On voit que l'influence du support se fait déjà remar-

quer si le diamant a pénétré jusqu'à un dixième de l'épaisseur du revêtement ($k = 10$). On mesure avec cette empreinte 98 % de la dureté du revêtement et 2 % de celle du support ($a = 0,985$). Si la profondeur de pénétration atteint un cinquième de l'épaisseur E ($k = 5$), la dureté du support intervient déjà pour 30 % dans la valeur mesurée. Enfin, avec une empreinte de profondeur $h = E$ ($k = 1$) qui se trouve encore entièrement dans le revêtement, on mesure déjà 90 % de la dureté du support ($a = 0,09$). Ouvrons ici une parenthèse. Le problème d'une variation continue de la dureté dans le sens de la profondeur peut être traité d'une façon analogue. Dans le cas d'une variation linéaire, on trouve que la dureté mesurée avec une empreinte de profondeur h exprime la dureté intrinsèque que l'échantillon possède à la profondeur de $4 \cdot h$ environ. Tous ces chiffres, d'ailleurs confirmés par l'expérience, donnent une illustration très parlante de l'importance du « domaine d'influence » déjà évoquée dans le chapitre II [19].

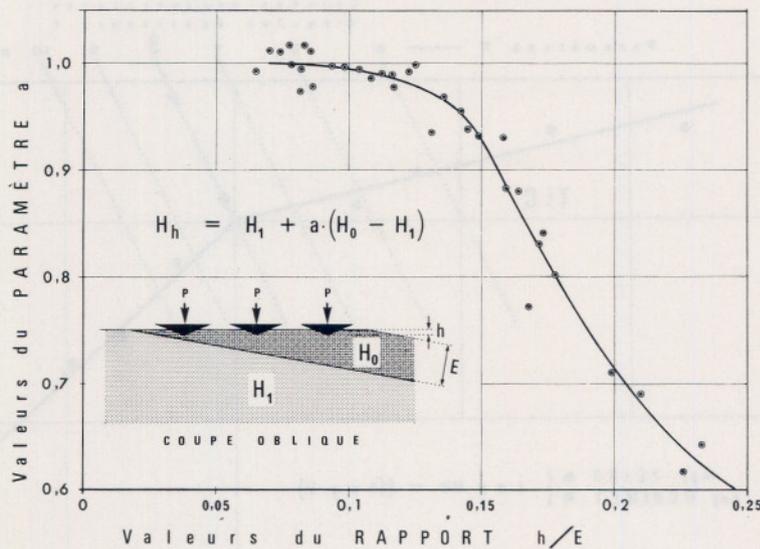


Fig. 23. — Valeurs du paramètre a de l'équation (9) en fonction du rapport : h/E

Croquis : schéma d'une méthode d'étalonnage

Les conclusions relatives à l'examen des revêtements trouvent une application importante qui profite du fait que l'influence du support s'accroît rapidement à partir de la profondeur de pénétration de : $h = E/10$ ($k = 10$). On fait sur la surface libre du revêtement une série d'essais avec charges croissantes. Si l'on représente les mesures dans un diagramme logarithmique : $\log P = f(\log d)$, la courbe des mesures présente un coude à l'endroit qui correspond à la profondeur de pénétration de $h = d/7 = E/10$, soit à l'abscisse : $\log d = \log E + \log 0,7$. Soit d_c le diamètre d'empreinte correspondant au coude. On prélève du diagramme la valeur numérique de l'abscisse $\log d_c$ pour calculer l'épaisseur inconnue du revêtement par la relation :

$$\log E = \log d_c + 0,156$$

Les couples de valeurs (P_i, d_i) du premier tronçon de la courbe déterminent à l'aide de la formule (1) la dureté propre du revêtement (H_0). Cela revient à dire que cette méthode présente un moyen pour la détermination non destructive de l'épaisseur et de la dureté d'un revêtement mince, l'épaisseur minimale étant de 5 microns environ. Le coude est d'autant

plus accentué que la différence entre les duretés du revêtement et du support est plus grande. Cette condition est généralement satisfaite par les revêtements industriels dont la raison d'être est bien souvent une augmentation de la dureté superficielle de la pièce traitée. Les épaisseurs comprises entre 5 et 30 microns environ peuvent être déterminées, par un observateur expérimenté, avec une dispersion de ± 1 à ± 3 microns. La dispersion augmente avec l'épaisseur en raison des perturbations entraînées par l'emploi de charges trop élevées (écaillage, fléchissement, etc.). La limite supérieure des épaisseurs mesurables sans dispersion exagérée est de 50 microns environ. La figure 24 montre un exemple d'application typique se rapportant à l'examen d'un revêtement extra-dur (TiC) sur un poinçon d'acier. Les résultats sont ici exposés dans le diagramme $\log HV = f(\log P)$ qui permet une représentation plus parlante que le diagramme $\log P = f(\log d)$ mentionné plus haut. Ce dernier est cependant plus commode pour l'usage courant. Il s'agit bien d'un examen non destructif, car la profondeur de plus grande empreinte ($h = 2,18$ microns) dépasse à peine le quart de l'épaisseur du revêtement ($E = 8$ microns).

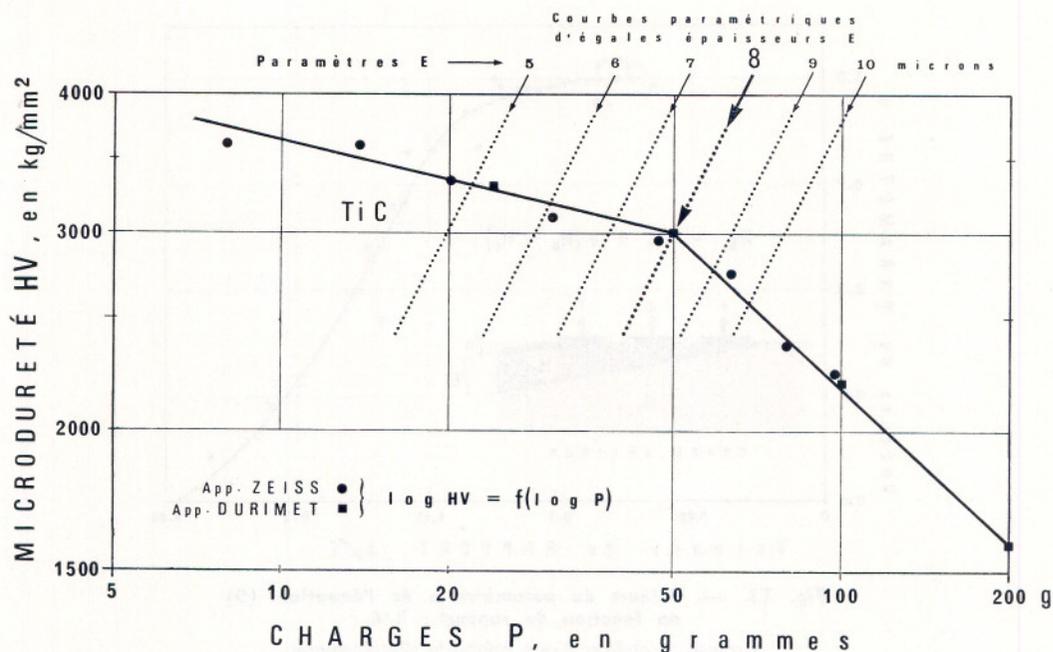


Fig. 24. — Détermination non destructive de l'épaisseur et de la dureté d'un revêtement de TiC sur acier

L'examen de couches très molles sur un support très dur pose des problèmes délicats en raison d'une augmentation anormale des bourrelets et, partant, des longueurs de diagonales apparentes. Cette anomalie interdit une détermination des profondeurs de pénétrations réelles dont les valeurs sont inférieures à celles qui résultent de la relation $h = d/7$ en utilisant les valeurs mesurées de d . Il est généralement plus raisonnable de traiter ces problèmes sur une base empirique que de chercher à introduire des corrections qui seraient nécessaires à l'emploi numérique de la formule (8).

Il en est de même de l'examen des couches stratifiées. Toutefois, la formule (7) est en principe valable et permet de connaître la structure de la formule exprimant la dureté globale, ce qui facilite l'interprétation des courbes de mesures. On doit introduire autant de paramètres k_i qu'il y a de sous-couches d'épaisseur E_i et de dureté H_{oi} :

$$k_i = \frac{\sum_1^i E_i}{h}$$

On trouve alors pour la dureté globale que l'on obtient avec une empreinte de diamètre d une expression analogue à la formule (8) qui prend ici la forme :

$$H_a = \sum_1^n a_i \cdot H_{oi} + b \cdot H_1, \quad (\sum a_i + b = 1) \quad (10).$$

H_1 est la dureté du support. Il est inutile d'insister sur le calcul numérique. La dureté propre de la couche superficielle (H_{oi}) peut être mesurée avec des empreintes suffisamment petites ($h < E_i/10$), mais les duretés des sous-couches ne se traduisent pas, généralement, par les valeurs mesurées de H_a . On peut affirmer, par exemple, que l'épaisseur de la deuxième couche devrait être plus de vingt fois celle de la couche superficielle pour que sa dureté propre soit directement mesurable par des essais faits sur la surface. Si les épaisseurs des couches sont du même ordre de grandeur — ce qui est la règle, — les valeurs de H_a traduisent l'influence simultanée de plusieurs couches. L'exemple d'illustration exposé dans la figure 25 montre l'avantage que l'on peut tirer d'une utilisation empirique des mesures.

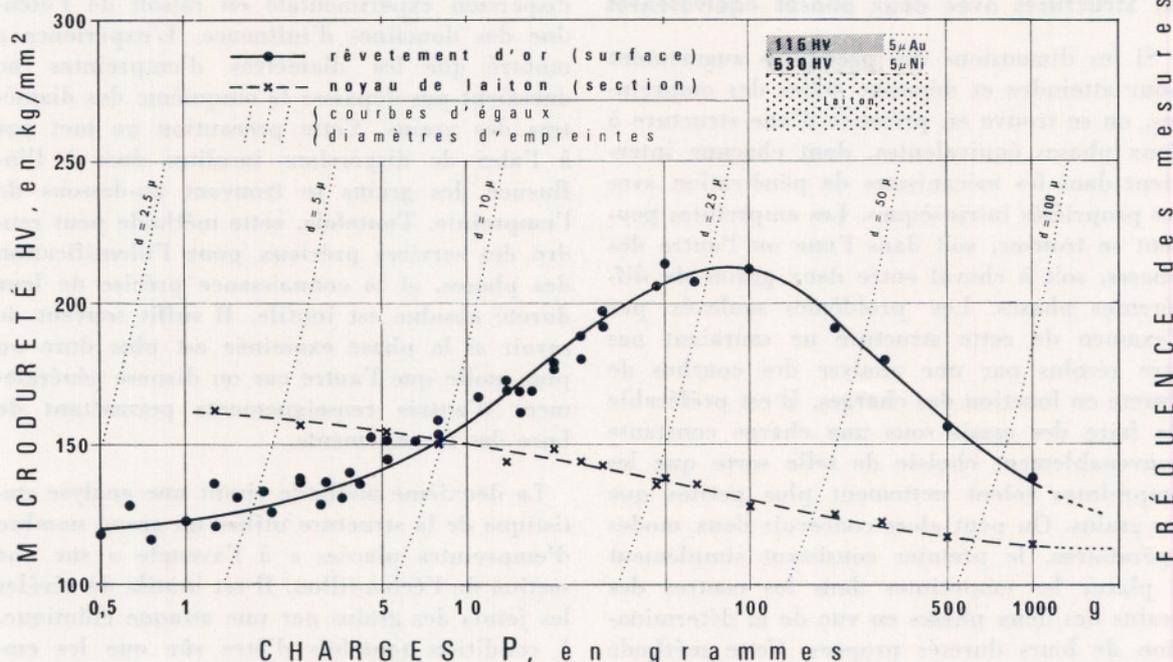


Fig. 25. — Examen microscélrométrique d'un revêtement stratifié

La dureté de la mince couche d'or s'obtient par extrapolation avec une bonne précision — au prix d'un grand nombre de mesures. La valeur relativement faible du maximum illustre bien l'influence complexe du « domaine d'influence ».

Les duretés et les épaisseurs indiquées dans le croquis de la figure 25 ont été déterminées sur une section métallographique à travers la pièce de laiton nickelée et dorée. Il s'agit ici d'un cas particulièrement délicat en raison de la faible épaisseur des deux couches et en raison de la faible dureté superficielle. On voit que cette dernière peut être déterminée sans erreur notable par des essais non destructifs, au prix, il est vrai, d'un assez grand nombre d'essais individuels. Il est clair que le maximum de la courbe traduit l'influence de la sous-couche dure de nickel, mais la valeur de la dureté maximale (215 unités HV) a de toute évidence un caractère bien aléatoire, en bon accord avec la structure complexe de la formule (10). Il est intéressant de noter à ce propos que la plupart des valeurs indiquées dans la littérature pour la dureté superficielle de dorures sont de l'ordre de 250 unités HV, valeur comparable à celle de la dureté maximale de la courbe de

la figure 25. On peut penser que ces valeurs sont sujettes à caution car l'emploi de sous-couches dures de nickel est d'usage courant dans la technique de la dorure.

V. SERIES D'EMPREINTES CHARGES CONSTANTES

Les structures hétérogènes et perturbées considérées dans le chapitre IV. b) sont caractérisées par une matrice contenant un réseau de perturbations. Pour simplifier, imaginons ces dernières matérialisées sous forme de précipités d'une deuxième phase. Jusqu'ici, leurs dimensions ont été supposées être beaucoup plus petites que celles des empreintes, si bien que leur dureté propre n'est intervenue que dans les facteurs déterminant les écarts entre les niveaux de dureté des courbes de base (figure 19).

a) Structures avec deux phases équivalentes

Si les dimensions des précipités augmentent pour atteindre et dépasser celles des empreintes, on se trouve en présence d'une structure à deux phases équivalentes, dont chacune intervient dans les mécanismes de pénétration avec ses propriétés intrinsèques. Les empreintes peuvent se trouver, soit dans l'une ou l'autre des phases, soit à cheval entre deux grains de différentes phases. Les problèmes soulevés par l'examen de cette structure ne sauraient pas être résolus par une analyse des courbes de dureté en fonction des charges. Il est préférable de faire des essais sous une charge constante convenablement choisie de telle sorte que les empreintes soient nettement plus petites que les grains. On peut alors concevoir deux modes opératoires, le premier consistant simplement à placer les empreintes dans les centres des grains des deux phases en vue de la détermination de leurs duretés propres. Cette méthode présente cependant l'inconvénient d'une grande

dispersion expérimentale en raison de l'étendue des domaines d'influence. L'expérience a montré que les diamètres d'empreintes ne devraient pas dépasser le cinquième des diamètres des grains. Cette précaution ne met pas à l'abri de dispersions insolites dues à l'influence des grains se trouvant au-dessous de l'empreinte. Toutefois, cette méthode peut rendre des services précieux pour l'identification des phases, si la connaissance précise de leur dureté absolue est inutile. Il suffit souvent de savoir si la phase examinée est plus dure ou plus molle que l'autre car on dispose généralement d'autres renseignements permettant de faire des recoupements.

La deuxième méthode visant une analyse statistique de la structure utilise un grand nombre d'empreintes placées « à l'aveugle » sur une section de l'échantillon. Il est inutile de révéler les joints des grains par une attaque chimique, à condition toutefois d'être sûr que les empreintes soient bien plus petites que les grains.

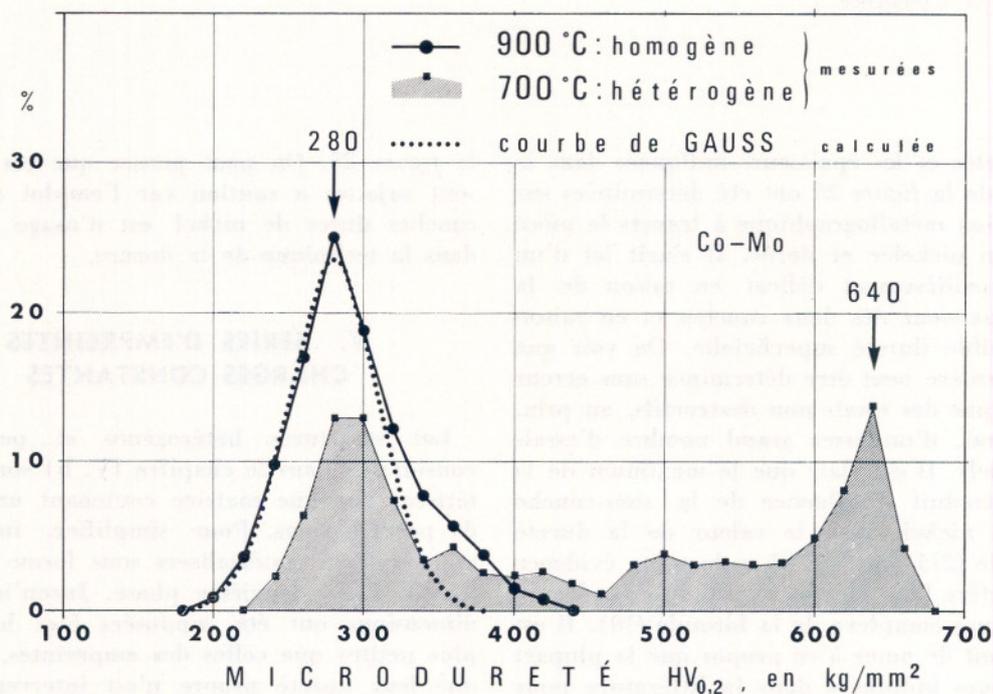


Fig. 26. — Courbe de fréquence microscélérométrique mettant en évidence le durcissement sélectif d'une phase (hexagonale) dans une structure à deux phases de mêmes dimensions (cubique et hexagonale).
Alliage : Co-Mo.

Les longueurs des diagonales des empreintes sont mesurées et les mesures ayant donné les mêmes valeurs avec une dispersion naturelle sont groupées. Les pourcentages de fréquence ainsi établis sont représentés en fonction des duretés correspondantes. Bien souvent, le profit que l'on peut tirer de ces courbes de fréquence compense largement l'inconvénient évident que présente le travail laborieux impliqué par cette méthode. La courbe de fréquence d'une phase parfaitement homogène traduit la seule dispersion expérimentale et présente de ce fait la forme d'une courbe de GAUSS dont l'équation s'écrit :

$$y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-h^2 x^2}$$

Une structure à deux phases homogènes donne lieu à une courbe de fréquence à deux maxima résultant de la superposition de deux courbes de GAUSS. Les hauteurs des maxima sont une mesure pour les volumes que les deux phases occupent dans la structure. Les maxima peuvent se confondre plus ou moins, le pouvoir de séparation étant d'autant plus grand que la différence entre les duretés des phases est plus grande et que les empreintes sont plus petites. Une imperfection de l'homogénéité d'une phase se traduit par une asymétrie de sa courbe de GAUSS. La *figure 26* se rapportant à l'examen d'un alliage de cobalt (Co-Mo) donne une idée du genre de renseignements que cette méthode peut fournir. On sait que l'équilibre invariant de la transformation polymorphe du cobalt devient univariant dans le diagramme binaire, ce qui implique la coexistence de deux phases — cubique et hexagonale — dans un certain domaine de températures. Les deux courbes de la *figure 26* font partie des résultats d'une série d'examen faits après divers traitements thermiques de stabilisation. La courbe relative au traitement à 900 °C indique la présence d'une seule phase quasiment homogène, avec une dureté moyenne de 280 HV. La légère asymétrie du côté des duretés élevées traduit sans doute la présence de défauts d'empilement caractérisant l'état métastable de l'échantillon. La courbe mesurée après le recuit à 700 °C montre une diminution de la hauteur du maximum à 280 HV et l'apparition d'un maximum à 640 HV indiquant la présence d'une deuxième

phase. Le seul aspect des empreintes correspondantes aux maxima a d'ailleurs permis d'affirmer que la phase dure est hexagonale et l'autre cubique. De plus, l'ensemble des résultats a montré que la phase hexagonale est susceptible d'un durcissement structural sélectif, la dureté de la phase cubique n'ayant pas été influencée par les divers traitements thermiques.

b) Structures monophasées. Zones de diffusion

Si la taille des précipités est supposée diminuer jusqu'à l'état atomique, la structure biphasée cesse d'exister pour faire place à une solution solide monophasée ayant la structure cristalline de la matrice. Les alliages classiques consistant en solutions solides sont entre autres : les laitons alpha (Cu + 10 à 30 % Zn), les bronzes (Cu + Sn, Al, Pb, P, etc., en proportions variables), les monels (67 % Ni + 28 % Cu + 5 % Fe-Mn, avec plusieurs variantes), ainsi que divers alliages d'aluminium. A l'état d'équilibre, la répartition des atomes dissous est homogène.

Le comportement d'une solution solide homogène vis-à-vis de l'essai de microdureté ne diffère de celui d'un métal pur que par la valeur absolue de la microdureté qui augmente sensiblement avec la concentration en l'élément d'addition.

L'essai de microdureté fait sous une charge constante est donc un moyen de choix pour la mise en évidence de variations de la concentration dans des zones de très faibles dimensions. C'est le cas des zones de diffusion dont les dimensions sont généralement comprises entre quelques microns et quelques centaines de microns. Des zones de concentrations variables se forment spontanément au sein des grains d'alliages de solutions solides à l'état brut de coulée. La vitesse de refroidissement au cours de la solidification de ces alliages est beaucoup plus grande que celle de la diffusion qui devrait assurer une homogénéisation des grains au fur et à mesure de leur croissance. Celle-ci débute par la naissance de germes qui forment les centres des futurs grains. Etant donné que la concentration de ces germes est par principe inférieure à la valeur moyenne de l'alliage, celle du liquide résiduel donnant lieu à la naissance des zones extérieures des

grains est nécessairement supérieure à la moyenne. Les gradients de concentration qui en résultent peuvent entraîner non seulement des variations de la concentration au sein des grains, mais aussi la naissance d'une deuxième phase sur les joints des grains. Les termes : « ségrégation cristalline » ou « ségrégation mineure » désignent plus spécialement les variations des concentrations au sein des grains,

donc dans une seule et même phase. Ce phénomène peut être étudié quantitativement par l'essai de microdureté, si l'on procède à un étalonnage préalable sur une série d'échantillons analysés. On place sur le grain à examiner une série d'empreintes en utilisant la même charge constante que celle qui a servi à l'étalonnage. On établit avec les valeurs mesurées une « carte des duretés » (isosclères) que l'on trans-

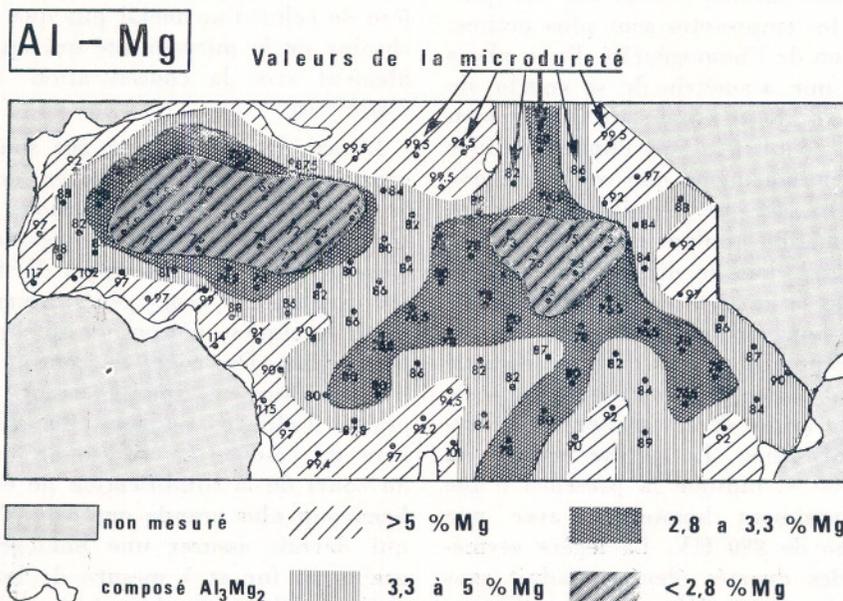
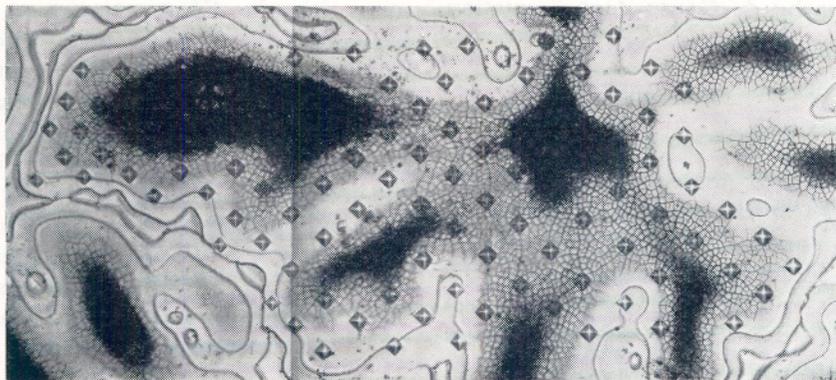


Fig. 27. — Microphotographie, carte de dureté et carte de concentration d'un grain d'alliage léger (Al + 11 % Mg) à l'état brut de coulée.

La « ségrégation cristalline » est mise en évidence par l'essai de microdureté sous charge constante (3,8 g) et par une attaque chimique spéciale ($KMnO_4 + NaOH$). Grossissement : G = 300 X.

forme à l'aide des courbes d'étalonnage en « cartes des concentrations ». La figure 27 illustre l'emploi de cette méthode à l'examen d'un grain d'un alliage Al + 11 % Mg. La « carte des concentrations » est rapprochée de la microphotographie du grain examiné, prise après une attaque spéciale qui provoque une coloration d'autant plus foncée que le titre en magnésium est plus faible [13]. Une partie des empreintes est cachée par suite de cette attaque qui a été effectuée après la lecture des empreintes. La ressemblance des deux clichés est manifeste.

La méthode chimique est beaucoup plus

rapide, mais moins précise que l'analyse microscélométrique. Cette dernière peut être utilisée pour étalonner les figures d'attaque. Sa précision permet de déterminer la limite de solubilité à l'état solide dans certains systèmes binaires [14] [15] et ternaires [16]. Une autre application quantitative est la détermination des coefficients de diffusion et des énergies d'activation [15] [17] [18]. Citons à titre de curiosité le cas exceptionnellement favorable de la solubilité du beryllium dans l'aluminium qui a pu être déterminée par l'essai de microdureté avec une dispersion de moins de 0,005 % atomiques de Be (50 ppm) [5].

VI. CONCLUSIONS

L'essai de microdureté, plein d'embûches s'il est considéré comme un simple essai technologique miniaturisé, permet des applications scientifiques précises s'il est employé en pleine connaissance de ses particularités. Cette affirmation n'est contradictoire qu'en apparence, car toutes les applications en question recourent à des mesures comparatives évitant la nécessité de connaître les valeurs de dureté absolues. On profite ainsi du grand pouvoir de localisation des micro-empreintes, tout en éliminant l'erreur de lecture absolue. Or, cette dernière est un multiple de l'erreur relative qui détermine la précision des mesures comparatives. Un observateur expérimenté peut reproduire les mesures des diagonales avec une dispersion de l'ordre de $\pm 0,1 \mu$, mais il ne connaît la valeur absolue qu'avec une dispersion de $\pm 0,5 \mu$ dans les meilleures conditions. En plus de cette incertitude numérique, une valeur de microdureté isolée ne saurait donner aucun renseignement sur la structure de la pièce examinée.

C'est pourquoi l'emploi de mesures comparatives présente, en plus de l'avantage technique qui vient d'être mentionné, un principe fondamental pour l'étude de l'influence des éléments structuraux. Ce principe se trouve réalisé, d'une façon ou d'une autre, dans tous les exemples d'illustration exposés dans la présente communication. On notera en conclusion le fait presque paradoxal que la détermination de la dureté de très petites pièces est loin d'être une application caractéristique de l'essai de microdureté.

Il est bien entendu que la facilité relative des mesures comparatives ne dispense pas de la nécessité d'effectuer l'essai de microdureté toujours avec les précautions qui sont de rigueur pour toute méthode de recherche scientifique. Les causes d'erreurs principales sont résumées dans l'annexe.

ANNEXE — PROBLEMES TECHNIQUES

APPAREILS [4] [5] [20]

Il ne faut pas confondre les « microduromètres » à proprement parler, avec les duromètres pour faibles charges allant jusqu'à 1 kg ou plus, ces derniers étant souvent aussi offerts sous le nom de microduromètres.

Les vrais « microduromètres » sont des appareils complémentaires du microscope métallographique et sont spécialement conçus pour les essais faits sous très faibles charges, allant généralement de 1 g à 100 g. Les empreintes sont lues au microscope aux grossissements de 500 X à 1 000 X. Leur emploi suppose une grande expérience acquise et une bonne connaissance des causes d'erreurs.

Les duromètres pour faibles charges sont conçus pour des essais technologiques faits sous des charges de 10 g à 1 kg environ. Ils sont munis de leur propre dispositif de lecture permettant généralement des grossissements de 100 X à 400 X. Ils sont plus maniables que les vrais microduromètres, mais leur emploi sous des charges inférieures à 100 g pose évidemment les mêmes problèmes que celui des « microduromètres », sans offrir cependant les mêmes garanties de précision.

Il est souhaitable d'employer pour les séries de mesures sous charges croissantes les deux types d'appareils, mais de limiter l'emploi du deuxième type aux charges supérieures à 100 g environ.

CAUSES D'ERREURS [4] [8] [9] [21]

Partant de la définition selon laquelle la microdureté comprend : « tous les essais de dureté dont la technique ou l'interprétation échappent au contrôle par les moyens usuels des essais de dureté classiques », on peut indiquer explicitement les causes d'erreurs suivantes :

1) Préparation

L'érouissage provoqué par le polissage mécanique s'étend jusqu'à une profondeur de 200 μ et entraîne une augmentation de la dureté superficielle pouvant dépasser 100 %. Cause d'erreur dangereuse sous charges inférieures à 100 ou 200 g, exceptionnellement jusqu'à 1 ou 2 kg. Remède : polissage électrolytique.

2) Montage

Un jeu de l'ordre du micron dans le support de montage de l'échantillon peut entraîner des erreurs inadmissibles avec des empreintes de moins de 20 μ de diamètre. Remède : éviter le jeu.

3) Pénétrateur

Un tranchant (au lieu d'une pointe franche) du diamant VICKERS de l'ordre du micron peut notablement altérer la lecture d'empreintes de moins de 15 μ de diamètre. Remède : trier les pénétrateurs.

4) Mise en charge

a) Précision mécanique

Un élargissement accidentel (e) de l'empreinte (d) entraîne une erreur sur la dureté de : $E = 200.e/d$ (%). Défauts à surveiller : jeu, pénétration non linéaire pour le fléau, tensions parasites dans les éléments élastiques y compris ceux de guidage, fatigue générale d'appareils « mixtes » utilisés sous faibles charges après service prolongé sous charges élevées.

b) Charge appliquée

Un écart (c) entre la charge théorique et la fausse charge appliquée (P') entraîne une erreur sur la dureté de : $E = 100.c/(P' - c)$. A surveiller : frottement ou enrassement (pivots, éléments de guidage). Erreur peu fréquente.

c) Vitesse de pénétration

La formule VICKERS suppose un essai statique. L'énergie apportée par le mouvement se traduit par un élargissement erroné de l'empreinte. Erreur dangereuse si ignorée, pour $P < 100$ g environ, mais facile à contrôler en connaissance de cause. A surveiller : trop grand rapport : m/P .

d) Vibrations

Erreur provoquée, comme dans le cas précédent, par l'apport d'énergie parasite. Cause d'erreur très dangereuse en raison de son caractère insidieux. A contrôler attentivement pour $P < 100$ g et $d < 30$ μ environ.

5) Mesure

Une erreur de lecture (e) de la diagonale d'empreinte (d) entraîne une erreur sur la dureté de : $E = 200.e/d$ (%). Sans insister sur les causes d'erreurs inhérentes au dispositif optique, on rappelle l'importance du facteur personnel (caractéristiques des yeux, état de fatigue) qui est de l'ordre de 0,3 à 0,5 μ .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. BUCKLE. — Ann. Franç. Chronométrie 22 (1952), 229.
- [2] H. BUCKLE. — Rev. Mét. 51 (1954), 1.
- [3] H. BUCKLE. — Metall 9 (1955), 1067.
- [4] H. BUCKLE. — « L'essai de microdureté et ses applications », Publication Scientifiques et Techniques du Ministère de l'Air, N.T. N° 90, Paris 1960. 274 pages, 176 références.
- [5] H. BUCKLE. — « Microhardness Testing in Powder Metallurgy Research », conférence, Internat. Powd. Met. Congress 1960, New York ; symposium : Powder Metallurgy, Interscience Publishers, New York — London. — « Progress in Micro-Indentation Hardness Testing », Metallurgical Reviews, Vol. 4, N° 13, Institute of Metals, London 1959.
- [6] B.W. MOTT. — « Micro-Indentation Hardness Testing », Butterworths Scientific Publications, London 1956. 272 pages, 508 références.
- [7] V.E. LYSAGHT. — « Status of Micro-Hardness Determination in the United States », VDI-Berichte 41 (1961), 93.
- [8] H. BUCKLE. — VDI-Berichte 11 (1957), 29.
- [9] H. BUCKLE. — Z.Metallkde. 45 (1954), 623 et 694.
- [10] H. KOSTRON. — Z.Metallkde. 41 (1950), 370.
- [11] H. BUCKLE et R. GEHRKE. — « Procédé pour l'amélioration de la visibilité au microscope de micro-
empreintes Vickers faites sur des matières transparentes », O.N.E.R.A., T.P. N° 310 (1965) ; VDI-Berichte 100 (1967), 107.
- [12] D. TABOR. — « The Hardness of Metals », Oxford 1951.
M.A. MEYER. — « Some Aspects of the Hardness of Metals », thèse de doctorat, Delft 1951.
- [13] Ch. BUCKLE, Ch. CHANGARNIER et J. CALVET. — C.R. Acad. Sci. Paris 235 (1952), 1040.
- [14] H. BUCKLE. — Z.Metallkde. 37 (1946), 42 ; Z.Metallkde. 43 (1952), 82.
- [15] H. BUCKLE et J. DESCAMPS. — Rev. Mét. 48 (1951), 569.
- [16] H. BUCKLE. — I. Plansee-Seminar Reutte, Symposium 1953. — II. Plansee-Seminar Reutte, Symposium 1956, 223.
- [17] H. BUCKLE. — Z. Metallkde. 34 (1942), 130 ; Z. Elektrochem. 49 (1943), 238.
- [18] H. BUCKLE et A. KEIL. — Mét. et Corr. 24 (1949), 59.
- [19] H. BUCKLE. — La Machine-Outil Française 30, N° 206 (1965), 125.
- [20] E.M. ONITSCH. — Mikroskopie 2 (1947), 131 ; Bergu. hüttenmänn. Monatsh. Montan. Hochsch. Leoben 93 (1948), 7.
- [21] R. MITSCHKE et E.M. ONITSCH. — Mikrochemie 36/37 (1951), 841.

Le frottement et la déformation des métaux et alliages⁽¹⁾

par R. COURTEL

Docteur ès Sciences
Directeur de Recherches au C.N.R.S.
Professeur à l'I.S.M.C.M.

RESUME

Après un bref rappel des théories du frottement, faisant intervenir la déformation des solides au contact, on décrit quelques expériences effectuées au laboratoire permettant d'estimer, dans plusieurs cas particuliers, l'importance de cette déformation dans le frottement. Rôle du bourrelet frontal. Dislocations. Vibrations de frottement.

POSITION DU PROBLEME

Le frottement s'accompagne toujours d'une déformation temporaire, souvent d'une déformation permanente, des matériaux. Le problème de la proportion d'énergie dépensée pour vaincre la résistance de frottement, qui est effectivement consacrée à déformer le métal, n'a jusqu'ici pas reçu de solution claire. On doit se contenter d'un certain nombre de remarques, souvent de caractère qualitatif, destinées à « approcher » la solution dans des cas particuliers.

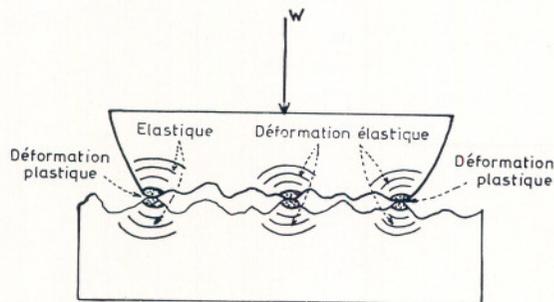


Fig. 1

1. RAPPEL DES THEORIES DU FROTTEMENT FAISANT INTERVENIR LA DEFORMATION DES SOLIDES

1.1. Théorie de Bowden & Tabor (1939) [1]

1.1.1. Aire de contact réelle entre solides A , sous l'action d'une force normale N

C'est une fraction de l'aire apparente.

Il y a prédominance de la déformation plastique et on doit avoir :

$N = A p_f$ (p_f pression de fluage du matériau le plus mou).

1.1.2. Adhésion et cisaillement des jonctions (figure 1)

Considérons le cas du frottement plan / plan, et le cisaillement des jonctions formées sous l'effet de la pression, nécessitant la force tangentielle T .

$$\text{On doit avoir : } \left. \begin{array}{l} N = A p_f \\ T = A s \end{array} \right\}$$

(1) Communication au Groupe Français de Rhéologie, le 30 octobre 1968.

$$\text{d'où } F_f = \frac{T}{N} = \frac{s}{p_f} = \frac{\text{contrainte de cisaillement}}{\text{pression de fluage}}$$

quotient de deux grandeurs caractérisant, l'une s le couple des matériaux frottant l'autre p_f le plus mou.

Dans cette théorie, l'influence de la déformation massique des matériaux est minimisée. Cette formule ne donne pas de résultats quantitatifs corrects, mais l'image ainsi donnée de l'« adhésion » s'avère utile, en permettant d'interpréter les phénomènes.

1.1.3. Terme de labourage (figure 2)

Considérons un frotteur en forme de raclette (spatule) pénétrant dans le plan frotté.

Le facteur « labourage » est prédominant :

$$\left\{ \begin{array}{l} N = l.d.p_f \\ T = l.d.s + L \end{array} \right.$$

On trouve :

$$L = \frac{1}{12} \frac{d^3}{R} p'$$

p' pression de « repoussage » de l'ordre de p_f

$$\text{d'où } f_2 = \frac{T}{N} = f_1 + \frac{d^2}{12 R l}$$

Dans des conditions expérimentales données, si on fait varier la nature du support,

$$d p_f = \frac{N}{l} = C^{te}$$

donc le terme d^2 est proportionnel à $\frac{1}{p_f^2}$. Il décroît avec p_f , et on trouve qu'il est néglig-

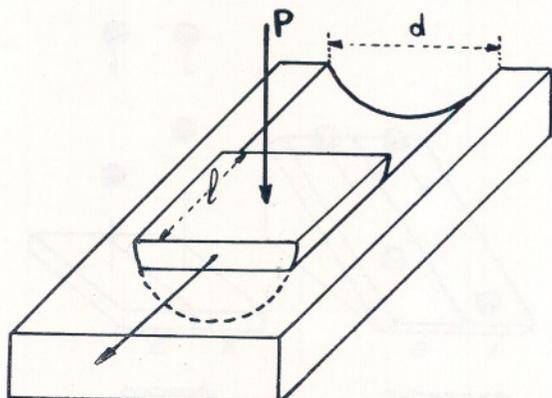


Fig. 2

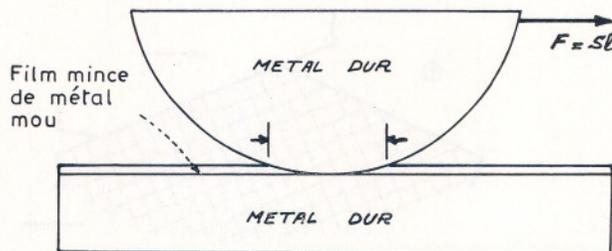


Fig. 3

geable pour les corps durs (carbures), très important pour les corps mous (In, Pb). La loi d'AMONTONS (f indépendant de l'aire de contact) n'est valable que pour des corps durs [2].

Application : Frottement sur couche mince de cisaillement facile, déposée à la surface d'un corps dur. On montre que la formule $f = \frac{s}{p_f}$ donne encore une approximation valable.

Alors s est faible, p_f grand, et f est faible. Il y a de nombreuses applications pratiques à cette théorie élémentaire (figure 3).

1.1.4. Remarque

Ce qui précède ne tient pas compte de l'écaillage superficiel des matériaux, qui modifie beaucoup p_f , éventuellement s .

1.2. Théorie de Ling (1967)

(figure 4) [3]

Le schéma 1 montre la position relative de deux aspérités venant au contact (angle du coin, 170°).

Le schéma 2 montre, d'après LING, l'aspect des aspérités en fin d'engagement (déformation plastique).

LING a trouvé que le coefficient de frottement, calculable à partir de ce processus, est indépendant de la charge aussi longtemps qu'il n'y a pas d'interaction des bases des aspérités, et que ce coefficient est d'environ $1/10$ pour $\omega = 170^\circ$. Ce qui veut dire que, pour la plupart des métaux lubrifiés, f ne peut pas descendre en dessous de $1/10$.

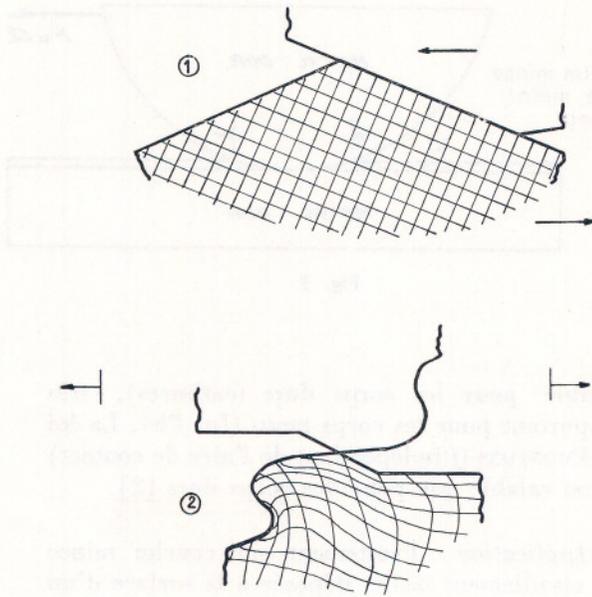


Fig. 4

1.3. Théories de Dupuit et de Tabor du frottement de roulement

1.3.1. La résistance au roulement ne peut se comprendre que dans la mesure où une déformation se produit au contact entre le corps roulant et le support, et introduit une aire de contact telle que $N = Ap$ avec $p \ll p_j$. On se placera ici dans le cas de déformation élastique. DUPUIT (1842) [4] a considéré que la région arrière du contact doit être moins chargée que

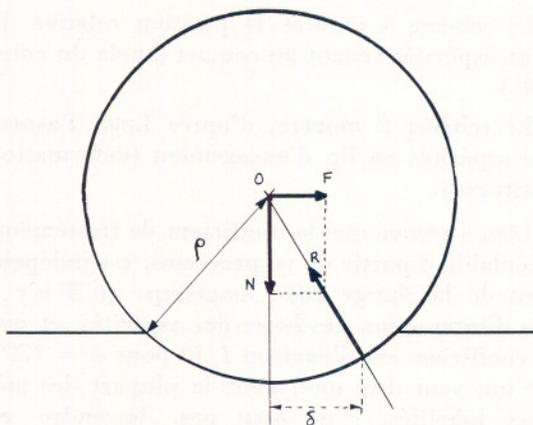


Fig. 5

la région avant, c'est-à-dire que la résultante R des pressions (et des réactions) doit être appliquée en avant du point de contact théorique, à δ . Il y a un couple retardateur $N \delta$ équilibré par l'action de la force de traction F en O . On doit avoir :

$$F \cdot \rho = N \delta, \text{ ou : } F = \delta \cdot \frac{N}{\rho} \text{ (figure 5)}$$

DUPUIT pose que δ doit être proportionnel à λ , demi-longueur de l'arc de contact. Or, on sait maintenant que, dans le cas d'un cylindre roulant sur un support élastique,

$$\lambda = k N^{1/2} \rho^{+1/2}$$

Par suite

$$F = k N^{1/2} \rho^{1/2} \frac{N}{\rho} = k \frac{N^{3/2}}{\rho^{1/2}}$$

Le coefficient de dépendance de la résistance de roulement du rayon des roues a été l'objet d'une controverse de DUPUIT avec MORIN [5] qui en tenait pour $k \frac{N}{\rho}$ d'après COULOMB [6].

1.3.2. Lorsqu'il s'agit de déformation élastique, l'absorption d'énergie ne peut se comprendre que dans la mesure où il y a des pertes par hystérésis élastique, et c'est la théorie que TABOR (1955) [7] a développée pour expliquer la résistance de roulement. Il a prouvé que dans le cas des matériaux dits « plastiques », la résistance au glissement provient essentiellement de ce facteur. Une expérience simple de rebond de bille d'acier sur les « plastiques », comparée à leurs vitesses respectives de roulement sur des plans inclinés, l'illustre (figure 6).

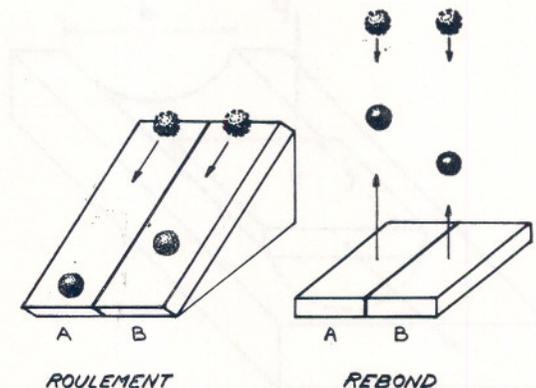


Fig. 6

1.3.3. Un exemple d'application de la théorie de la plasticité au calcul de la résistance de roulement a été donné par M. MANDEL [8] aux Journées GAMI du frottement en 1967.

Il a considéré un corps rigide — plastique — donc sans viscosité ni écoulement — et a montré que cette théorie constituait une bonne première approximation pour l'étude du roulement sur des corps tels que le plomb.

1.3.4. Il s'agit là d'un sujet qui mériterait, de la part des rhéologues et des physiciens, une étude très approfondie et en particulier des thèses qui commenceraient par rassembler les résultats épars dans le domaine des corps homogènes, et les appliqueraient au cas des plastiques chargés ou fibrés, dont l'importance pratique est considérable actuellement.

2. ETUDES EXPERIMENTALES ENTREPRISES AU LABORATOIRE DU C.N.R.S. POUR APPROFONDIR CERTAINS ASPECTS DE LA QUESTION

2.1. Frottement et dislocations

On sait que la déformation des réseaux cris-

tallins met en jeu, dès le début, des mouvements de dislocations. Il est important de savoir quel est le mode d'action du frottement dans ce domaine, et en particulier comment se comportent, lors d'expériences de frottement et d'usure, les dislocations subsuperficielles qui sont, en principe, les plus actives.

KOSTECKII [9], par exemple, considère que, comme conséquence des caractéristiques d'ancrage des sources de dislocations subsuperficielles (qui n'ont qu'un point d'ancrage), la contrainte critique nécessaire pour leur développement est beaucoup moindre que pour les sources internes, ayant deux points d'ancrage. Par une suite d'expériences, on a établi qu'une couche superficielle durcie, de quelques dizaines de microns d'épaisseur, se forme pendant la déformation des cristaux, par traction, et que l'enlèvement de cette couche abaisse notablement la valeur de la contrainte de fluage. On doit s'attendre à ce que la densité des dislocations subsuperficielles augmente plus que la densité à l'intérieur pendant la période de « glissement facile » qui prélude à la déformation plastique par traction, et qu'il en soit de même au cours d'expériences de fatigue à amplitude limitée. Or, les expériences de frottement et d'usure sont partiellement assimi-

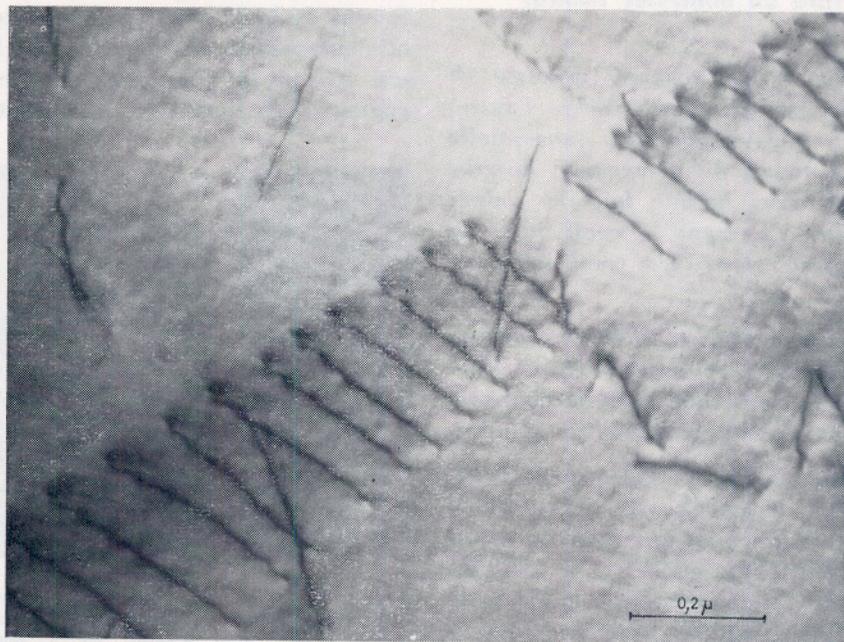


Fig. 7. — Empilement de dislocations dans une lame mince de laiton α .



Fig. 8. — Echevaux de dislocations au fond d'une trace de frottement sur du laiton α

bles à des essais de fatigue superficielle alternée. Dans notre laboratoire, une étude de Mlle ANDARELLI a débuté, avec comme objectif le frottement sur des lames métalliques ultraminces (quelques centaines d'Å) à l'intérieur d'un microscope électronique (figures 7 et 8).

2.2. Déplacement préliminaire ; formation et structure du bourrelet frontal

2.2.1. Lorsque, une charge normale N appliquant deux surfaces l'une contre l'autre, on met en jeu une composante tangentielle croissante T , le départ du mouvement de glissement ne s'effectue qu'une fois la valeur $T_0 = f_0 N$ atteinte, f_0 étant le coefficient de frottement statique dans les conditions de l'expérience.

Cependant un déplacement du frotteur dû aux déformations élastiques et éventuellement plastiques du corps frotté accompagne la mise progressive sous contrainte tangentielle du système.

Ce phénomène, dit du « déplacement préliminaire », a été découvert par VERKHOVSKI (1926) [10] et mesuré avec une extrême précision par COURTNEY-PRATT (1956) [11]. La relation expérimentale trouvée entre la force exercée et le déplacement qu'elle produit est représentée par les courbes de la figure 9.

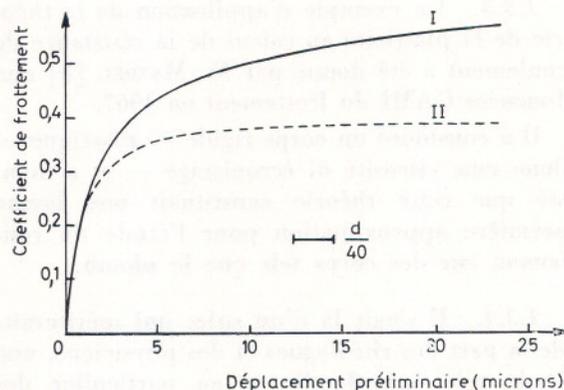


Fig. 9. — Action tangentielle au cours du déplacement préliminaire (d'après Courtney-Pratt 1956)

- I — sans lubrifiant
- II — en présence d'un lubrifiant
- d = diamètre de l'empreinte

2.2.2. Si l'on cherche à reproduire l'expérience de COURTENAY-PRATT sur une surface de laiton α poli électrolytiquement et que l'on observe soigneusement la trace laissée par le frotteur, on obtient l'aspect représenté figure 10 [12] : la bille, soumise à une charge normale constante de 105 gf, se déplace un peu dans le sens de la sollicitation tangentielle de 23 gf, et s'enfonce simultanément dans la surface, ce qui se voit à l'élargissement de la zone de contact. Des lignes de glissement cristallogra-

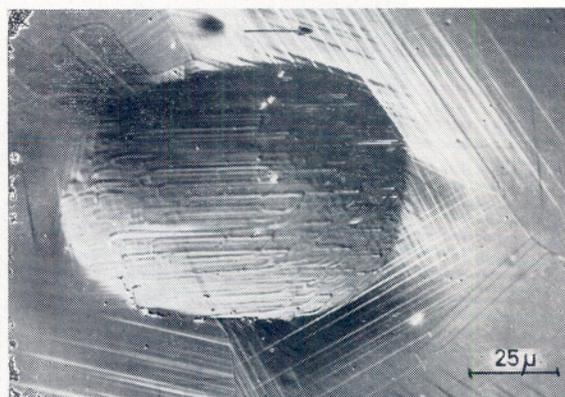


Fig. 10. — Trace d'un déplacement préliminaire, effectué sur une surface polycristalline de laiton α , à l'aide d'une bille d'acier, de 1 mm de diamètre, chargée normalement sous 105 gf.

phique apparaissent dans la zone frontale, soumise aux contraintes de cisaillement les plus fortes ; elles sont disposées sur chaque grain selon les directions les plus sollicitées. La surface apparaît légèrement surélevée en avant du frotteur dans la zone ainsi perturbée.

On donne le nom de *bourrelet frontal* à la butte constituée par le matériau refoulé devant le frotteur sous l'action de la composante tangentielle. Sa formation traduit manifestement un mécanisme de déformation plastique du métal en profondeur, ayant pour conséquence l'émergence de certaines bandes de glissement cristallographique en surface.

2.2.3. Le phénomène est particulièrement net sur un monocristal de cuivre orienté, cas où il a fait l'objet d'une étude approfondie. Nous allons donner quelques précisions à ce sujet.

La figure 11 montre une vue cavalière d'un bourrelet, créé par le déplacement préliminaire d'une bille de saphir dans la direction $(\bar{1}\bar{1}2)$ sur une face (111) (face qui correspond au clivage des cristaux cubiques à faces centrées).

La carte de ce bourrelet, en lignes de niveau, dressées à partir de mesures interférentielles par M. BARQUINS [13] au laboratoire du frottement du C.N.R.S., est représentée figure 12 : la topographie du bourrelet, dans ce cas particulier, comporte deux sommets d'altitudes respectives $2,16$ et $1,94 \mu$ qui se trouvaient au contact immédiat de la bille pendant l'expérience ; la

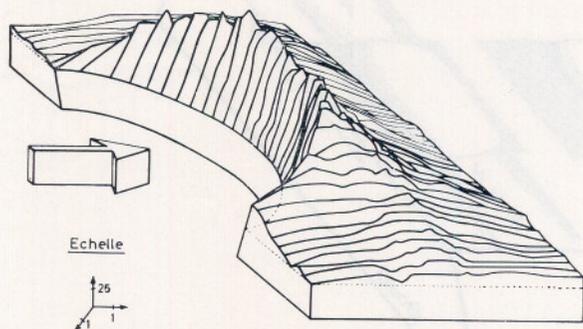


Fig. 11. — Aspect schématique du bourrelet frontal formé lors d'un déplacement préliminaire sur une face (111) d'un monocristal de cuivre, dans la direction $(\bar{1}\bar{1}2)$.

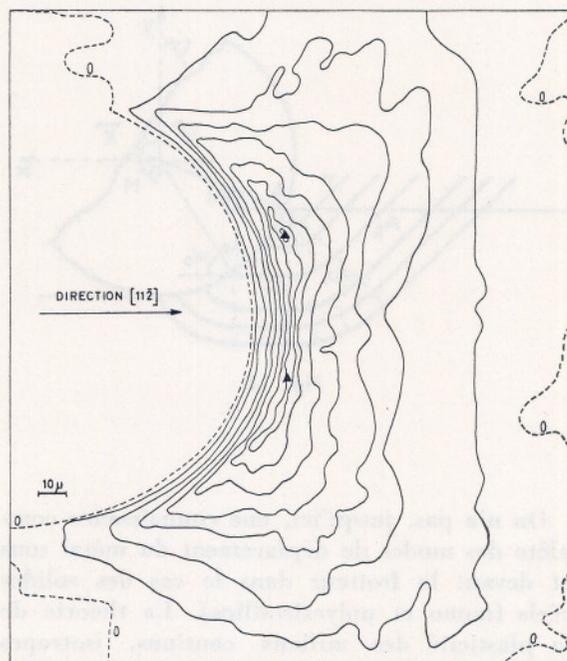


Fig. 12. — Courbes de niveau correspondant à la figure 11

relaxation élastique, en faisant passer la pente de la face d'appui (face interne) de 16% à 12% au moment où la pression de la bille a été relâchée, a éloigné légèrement ces sommets du bord antérieur du bourrelet. Des microduretés, effectuées en divers points de la surface du bourrelet, confirment que l'écrasement est plus marqué au bord de la trace (90 kg/mm^2) que plus loin en avant (70 kg/mm^2).

Les observations précédentes permettent de comprendre, au moins partiellement, l'augmentation d'aire de contact réel qui accompagne toujours l'application d'une composante tangentielle T . Lorsque, sous l'action de la composante normale N seule, la surface est déjà en état de déformation complètement plastique au voisinage d'une aspérité, l'addition d'une composante tangentielle fait mouvoir la bille dans la direction de la résultante R , c'est-à-dire l'enfonce dans la surface en même temps qu'elle avance, refoulant devant elle le matériau plastique.

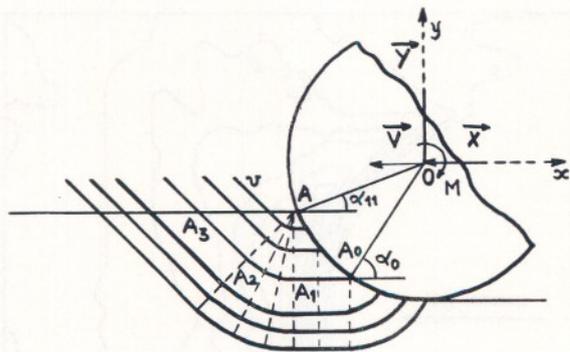


Fig. 13

On n'a pas, jusqu'ici, une connaissance complète des modes de déplacement du métal sous et devant le frotteur dans le cas des solides réels (mono et polycristallins). La théorie de la plasticité des milieux continus, isotropes (théorie des lignes de courant ou « slip line field ») utilisée avec succès en mécanique des sols par exemple, n'a pas encore été transposée aux milieux cristallins.

A titre d'indication, nous donnons (figure 13) l'image classique du « champ de glissements » donnée par la théorie de la plasticité (problème du poinçon), et figure 14 la figure obtenue expérimentalement lorsque l'on sollicite le bord d'un monocristal de cuivre par une bille de saphir dont l'axe est contenu exactement dans

le plan de la face représentée. L'analogie est évidemment limitée par le fait que les modes de sollicitations ne sont pas identiques, la figure 13 correspondant à un milieu semi-infini vu en coupe, et la figure 14 à un milieu borné par deux plans perpendiculaires. Mais on voit bien que, figure 14, les seules directions de glissement sont des directions cristallographiques, à la fois présentes en petit nombre et distribuées de façon discontinue. Elles ne coïncident pas avec les lignes données par la théorie de la plasticité des milieux isotropes.

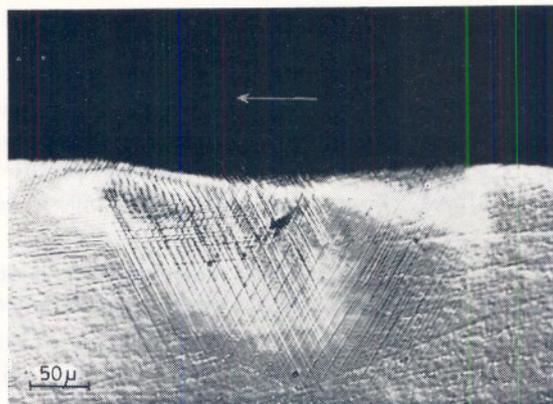


Fig. 14. — Vue en coupe sur une face $[\bar{1}10]$ des émergences de plans cristallographiques résultant d'un déplacement de $100 \mu\text{m}$, effectué sur l'arête commune aux 2 faces perpendiculaires $[1\bar{1}0]$ et $[111]$, suivant la direction $[11\bar{2}]$, à l'aide d'une bille en saphir de 1 mm de diamètre, sous une charge normale de 300 gf.

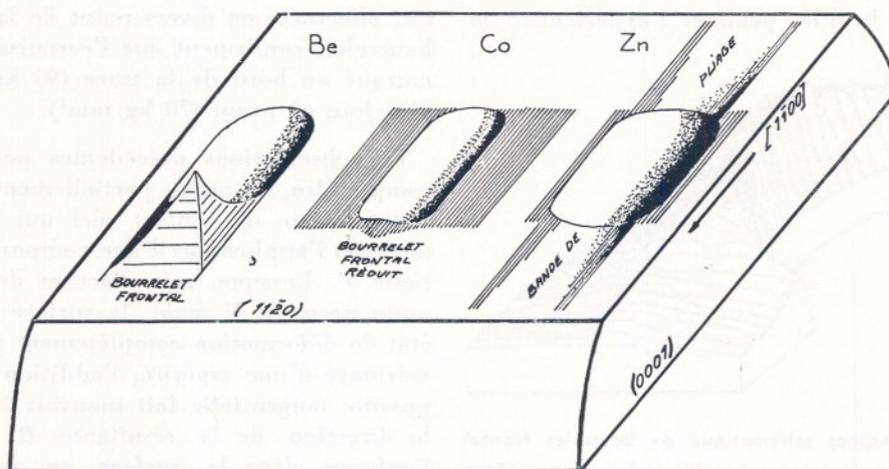


Fig. 15. — Modes de déformation des cristaux de cobalt, béryllium et zinc, généralisés à toute face parallèle à l'axe sénaire, sollicitée dans la direction normale à cet axe.

2.2.4. Comparaison des déformations de différents métaux cristallisant dans le système hexagonal : Be, Co, Zn [14]

La méthode de microtribométrie, utilisée au laboratoire, combine les effets de traction et les effets de compression, rendant ainsi les champs de contrainte non uniformes. La sollicitation du métal sous l'action d'un « déplacement préliminaire », par exemple, peut mettre en jeu les modes de déformation plastique possibles dans un ordre particulier, ou avec une importance relative différente. Ce type de sollicitation correspond aux conditions de travail de matériaux au contact et doit conditionner la marche de l'usure.

Le tableau I rassemble les résultats obtenus avec des monocristaux de béryllium, cobalt et zinc, dans le cas où la face sollicitée ($11\bar{2}0$) est parallèle à l'axe sénaire et les déplacements effectués suivant l'axe sénaire (0001) d'une part, et suivant la direction perpendiculaire ($\bar{1}\bar{1}00$) d'autre part. La figure 15 schématise les aspects observables sur les cristaux après les expériences dans la direction ($\bar{1}\bar{1}00$), les charges et les déplacements étant les mêmes dans les trois cas envisagés. Les différences d'aspect sont extrêmement marquées, elles traduisent aussi bien les différences de mécanisme de déformation plastique qui agissent (glissements, macla-

TABLEAU I
Modes de déformation plastique de cristaux à structure hexagonale observables lors de la sollicitation, par frottement, d'une face ($11\bar{2}0$) (contact sphère en saphir / plan cristallin).

Métal	Direction [0001]		f	Direction [$\bar{1}\bar{1}00$]	
	Glissements	Maclage		Glissements	Maclage
Béryllium	<ul style="list-style-type: none"> . Glissement basal se manifeste par la formation d'un couloir axé sur [0001] . Bourrelet frontal peu élevé : altitude $0,5 \mu$. Pas de trace de glissement secondaire. 	<ul style="list-style-type: none"> . Présent en fond de trace. . Peu marqué. 	0,45	<ul style="list-style-type: none"> . Glissement basal se manifeste en premier sur toute la largeur et en avant de l'empreinte. . Glissement secondaire limité à la zone ainsi définie. . Bourrelet frontal de forme pyramidale : altitude $2,50 \mu$. 	<ul style="list-style-type: none"> Faible Responsable de la forme de la fin de trace.
Cobalt	<ul style="list-style-type: none"> . Même phénomène que celui observé pour le béryllium, mais plus marqué. . La longueur du couloir est fonction de la charge et de l'amplitude du déplacement. 	<ul style="list-style-type: none"> . Très marqué sur les bords et sous l'empreinte. 	0,20	voir [0001]	voir [0001].
Zinc	<ul style="list-style-type: none"> . Bande de pliage au départ. . Glissement basal plus marqué que glissement secondaire. . Bourrelet frontal à sommet unique (altitude : $2,20 \mu$). 	<ul style="list-style-type: none"> . Se déclenche en compression. . Changement brusque du système pour un écart angulaire d'un degré autour de [0001] 	0,70	<ul style="list-style-type: none"> . Pas de bourrelet frontal par suite de la présence de la bande de pliage (en creux). 	Peu marqué.

ge, pliage), que les différences de propriétés mécaniques des trois corps ; la largeur de la trace, notamment, est déterminée par la dureté tandis que l'extension superficielle de la déformation plastique dépend du mode de déformation.

On notera que les schémas d'empreintes représentés sur la *figure 15* restent valables pour toute face parallèle à l'axe sénéaire lorsque la sollicitation reste normale à cet axe (Be, Co, Zn). Cette observation peut être étendue à toutes les directions d'une face parallèle à l'axe sénéaire dans le cas de monocristaux de cobalt et de zinc : on constate la présence de « couloirs » bien définis, qui renferment les traces de déformation en surface. Leur axe est parallèle à l'axe sénéaire s'il s'agit de glissement (Co, Zn), il lui est perpendiculaire s'il s'agit d'un pliage (Zn).

Suivant la loi de BUCKLEY [15], le coefficient de frottement du cobalt (structure idéalement compacte) se révèle inférieur à celui des structures moins denses.

2.3. Etude des vibrations de frottement

2.3.1. L'effet de broutage de deux matériaux frottant l'un sur l'autre est bien connu ; un cas particulièrement populaire est celui du bâton de craie crissant sur un tableau noir.

Lorsqu'on observe les phénomènes vibratoires qui se produisent à des vitesses de déplacement relatif assez grandes, on est immédiatement frappé du rôle que jouent manifestement les déplacements normaux aux surfaces. Dans des expériences faites au laboratoire de frottement du C.N.R.S., on a mis en évidence [16] des cas où le phénomène peut prendre un caractère périodique net : si le frotteur est constitué par une tige rectiligne tenue presque perpendiculairement à la surface, cette tige entre en vibrations (audibles ou non) : les traces laissées sur les surfaces par de telles vibrations, dues à des ondes de flexion (vibrations « transversales » de la tige), ou de compression (vibrations « longitudinales » de la tige), sont visibles *figures 16 a, b, c* et *17 a, b, c*. La *figure 16* représente les traces laissées par le broutage d'une tige vibrant suivant un mode transversal, alors que la *figure 17* mon-

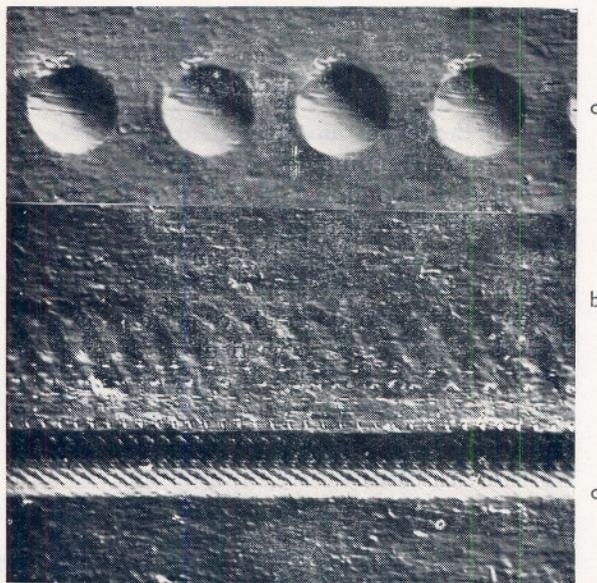


Fig. 16 a b c. — Vibrations transversales, à charge et vitesse différentes
a) billes saphirs ; b) bille acier

tre des traces laissées par une tige vibrant de façon très régulière suivant le fondamental du mode longitudinal. La *figure 17* donne deux exemples de régimes transitoires dans lesquels il y a superposition de vibrations transversales et longitudinales, la modulation de celles-ci par les premières étant parfaitement nette dans le cas de la *figure 17 c*.

Le mécanisme suggéré par ces oscillations est représenté *figure 17 d*.

La théorie de ces phénomènes importants a fait l'objet de peu d'études jusqu'à présent.

2.3.2. La question a été reprise au laboratoire à l'aide d'un appareillage mieux approprié à la production et à l'observation de tels phénomènes complexes [17].

Les résultats de cette étude confirment entièrement ceux de la précédente recherche citée plus haut, et en présentent de nouveaux développements. Ainsi l'analyse des enregistrements réalisés donne la confirmation de l'existence d'une vibration normale à la surface frottée

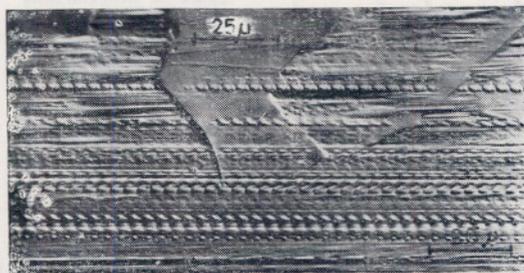


Fig. 17 a. — Vibrations longitudinales.
Traces régulières

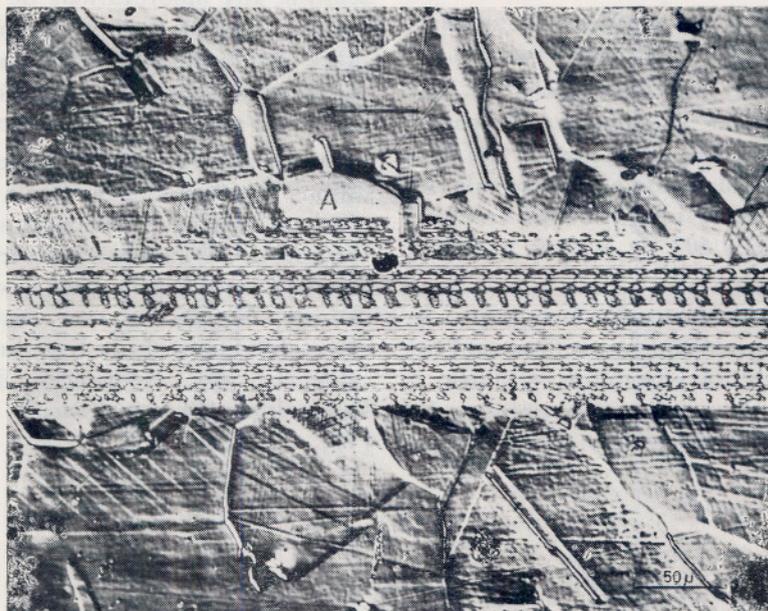


Fig. 17 b. — Modulation des vibrations longitudinales de la tige par des vibrations transversales provoquées par un obstacle latéral visible (A).

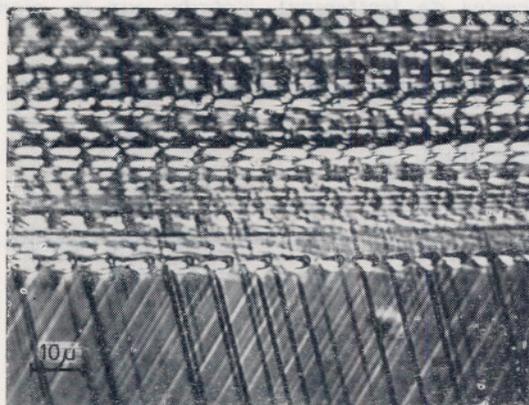


Fig. 17 c — Emergences de plans cristallographiques provoquées par les vibrations

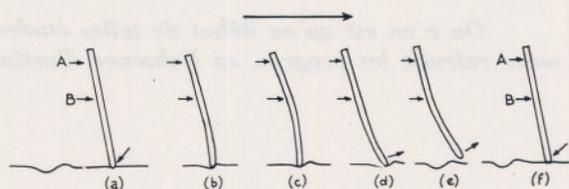


Fig. 17 d. — Positions successives de la tige vibrante tenue en A et B, et poussée horizontalement

ayant une amplitude du même ordre (et quelquefois plus grande) que celle de la vibration tangentielle. Mais ces mêmes enregistrements montrent de façon frappante que dans le cas rencontré le plus souvent, les fréquences principales de ces deux vibrations sont égales. On a trouvé que cette fréquence commune des deux composantes du mouvement se situait toujours très près de l'une des résonances propres de la tige. Pour fixer les idées, nous donnons ci-dessous l'échelonnement des fréquences relevées lors de deux expériences faites dans les mêmes conditions, à cela près que dans un cas, la surface frottée était du plastique d'enrobage, et dans l'autre cas, du cuivre polycristallin.

Comme on le voit sur l'axe tracé, les fréquences des vibrations auto-entretenues par le frottement correspondent à un partiel très près de la vibration fondamentale transversale ou d'un partiel supérieur, puisque nous trouvons dans le premier cas 1 600 Hz et dans le second 2 670 Hz.

Ces observations suggèrent fortement, en accord avec la théorie élaborée par ROCARD [18] d'attribuer l'instabilité vibratoire constatée, à une confusion de deux fréquences propres. Le fait de sauter d'une fréquence propre trans-

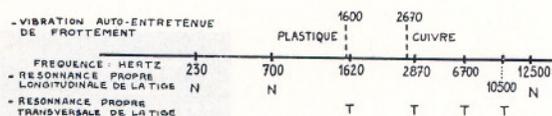


Fig. 18

versale à une autre, en fonction de l'échantillon frotté, renforce encore cette hypothèse, puisque c'est une propriété essentielle de ce type d'oscillateur par confusion de fréquence d'être très sensible aux modifications de réglage. Dans le présent, c'est le frottement qui réalise un couplage dissymétrique provoquant la confusion des fréquences propres du système à deux degrés de liberté constitué par la tige.

En faisant varier systématiquement les conditions expérimentales, on a pu obtenir des résultats nouveaux qui militent en faveur de l'hypothèse de confusion de fréquence, tout en étendant considérablement le champ des observations. Notamment, en régime d'excitation vibratoire forcée de la tige, on a pu mettre en évidence, aux fréquences d'auto-oscillation, l'apparition d'un frottement apparent négatif [19].

3. CONCLUSION

La déformation des matériaux lors des processus de frottement s'étudie sur le plan fondamental à trois échelles :

- macroscopique : vibrations, déformation élastique, plastique, viscoélastique du milieu continu,
- microscopique : bourrelet frontal, glissements cristallins,
- atomique : dislocations et leurs mouvements.

On n'en est qu'au début de telles études, dont le caractère manifestement pluridisciplinaire ralentit les progrès, en l'absence d'action thématique programmée sur ce sujet.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BOWDEN F.P. et TABOR D. : Proc. Roy. Soc. A. 169 (1939) p. 391.
- [2] AMONTONS M. : « De la résistance causée dans les machines », Mémoires de l'Académie Royale, 1699, p. 206/222.
- [3] LING F.F. : « The deformational and geometrical aspect of surfaces in sliding contact ». Fundamental phenomena in the materials sciences, 2 Plenum Press, New York (1966) 57.
- [4] DUPUIT A.J.E.J. : Annales Ponts et Chaussées, III, 261, 1842.
- [5] MORIN A.J. : « Nouvelles expériences sur le frottement faites à Metz en 1833 ». Paris 1835.
- [6] COULOMB C.A. : « Théorie des machines simples » Mémoires de mathématiques et de Physique de l'Académie des Sciences, X, 1785, p. 161/331.
- [7] BOWDEN F.P. et TABOR D. : « Friction and Lubrication of solids » Part I 1950 - Part II 1968. Oxford.
- [8] MANDEL J. : « Résistance au roulement d'un cylindre indéformable sur un massif parfaitement plastique ». Revue du GAMI. N° spécial 1967 p. 25/34.
- [9] SHEVELYA V.V. et KOSTETSKII B.I. : « Effect of surface-active substances on the dislocation distribution in fatigued metals » Soviet Physics Doklady Vol. 12 N° 8, 1968.
- [10] VERKHOVSKI A.V. : Zh. Prikl. Friz. 3 p. 311/315, 1926.
- [11] COURTNEY PRATT J.S. et EISNER E. : « The effect of a tangential force on the contact of metallic bodies ». Proc. Roy. Soc. A 238, 1957, p. 529/550.
- [12] COURTEL R. : C.R. Ac. Sc. Paris 253, p. 1906/1908, 1961.
- [13] BARQUINS M., KENNEL M. et COURTEL R. : « Comportement de monocristaux de cuivre sous l'action de contact d'un frotteur hémisphérique » Wear 11, p. 87/110 1968.
- [14] BARQUINS M., ANDARELLI G. et COURTEL R. : C.R. Ac. Sc. Paris 267 p. 664/667, 1968 Sér. A.
- [15] BUCKEY D.H. et JOHNSON R.L. : ASLE trans. 9 N° 2 1966 p. 121/135.
- [16] COURTEL R. : « Vibrations normales aux surfaces, causées par le frottement sur les métaux à sec ; rôle du bourrelet frontal ». Métaux, Corrosion, Industries N° 473/474 1965 (40 pages).
- [17] BAGLIN R. et COURTEL R. : C.R. Ac. Sc. Paris 266 p. 1083/1085, 1968, série A.
- [18] ROCARD Y. : Dynamique générale des vibrations, 1943.
- [19] BAGLIN R., ROUCIER P. et COURTEL R. : C.R. Ac. Sc. Paris « Sur la rigidité du contact entre deux surfaces solides, et son rôle dans le frottement en présence de vibrations », T. 268, p. 666-669, (24 mars 1969).

Rhéologie des polymères semi-cristallins⁽¹⁾

par G. VALLET, C. SMADJA

P. LISSAC et A. JOLY

Laboratoire de Chimie Macromoléculaire
de la Faculté des Sciences de Lyon

RESUME

L'étude des propriétés rhéologiques de quelques polymères cristallins par les méthodes ultrasoniques a montré que la partie réelle du module variait linéairement avec le taux de cristallinité.

La partie imaginaire pourrait être due aux vibrations des ramifications et également à celles de la chaîne moléculaire. Un modèle rhéologique est proposé pour rendre compte des résultats expérimentaux.

Les polymères à l'état solide, selon leur nature, les différents traitements mécaniques ou thermiques qu'ils ont subi, peuvent exister sous deux formes

- une forme amorphe, caractérisée par un arrangement désordonné des chaînes macromoléculaires,
- une forme cristalline, caractérisée par un arrangement ordonné des molécules dans les trois directions de l'espace.

En ce qui concerne cette dernière phase, les premières théories émises laissaient prévoir que les molécules géantes de polymères s'alignaient parallèlement les unes aux autres, partiellement ou totalement, afin de former une région organisée : c'était la théorie des micelles frangées.

La synthèse de polymères stéréoréguliers a permis depuis quelques années de préparer des polymères susceptibles d'avoir des taux de cristallinité très élevés et de reconsidérer toutes les théories émises. L'étude, notamment, des monocristaux de polyéthylène obtenus à partir de solutions diluées, a montré que les chaînes se repliaient sur elles-mêmes au sein du monocristal, de telle sorte que leur grand axe soit perpendiculaire à la plus grande face du cristal.

Il existe également une théorie récente, énoncée par R. HOSEMAN, et qui réunit les deux hypothèses précédemment avancées : un polymère semi-cristallin ne comporterait qu'une phase cristalline dans laquelle les imperfections seraient plus ou moins régulièrement distribuées.

(1) Communication au Groupe Français de Rhéologie, le 30 octobre 1968.

Ces défauts sont plus nombreux dans les polymères cristallins que dans les cristaux de composés de faibles masses moléculaires. Ce sont :

- 1 — Les défauts analogues à ceux des cristaux issus de composés de masse moléculaire peu élevée :
 - ligne de dislocation,
 - joint de grain,
 - empilement en désordre ;
- 2 — les imperfections insérées dans la chaîne :
 - unités terminales,
 - point de branchement,
 - irrégularité de tacticité,
 - unités de monomère différentes,
 - résidu de catalyseur ;
- 3 — l'enchevêtrement des chaînes et leur repli imparfait.

Il faut noter immédiatement la différence essentielle existant entre ces deux théories :

Dans le premier cas (théorie du repliement des chaînes), nous pouvons considérer le polymère à l'état solide comme étant constitué de deux phases qualitativement et quantitativement bien distinctes, l'une amorphe, l'autre totalement cristalline, si bien qu'il est alors possible d'introduire la notion de taux de cristallinité : c'est le pourcentage volumique ou massique de la phase cristalline dans l'ensemble du matériau.

Ce taux peut être déterminé par différentes techniques parmi lesquelles nous pouvons citer :

- mesure du volume spécifique,
- diffraction des rayons X,
- analyse thermique différentielles,
- infra-rouges...

Pour accéder à la mesure des caractéristiques rhéologiques qui sont liées à la structure propre de chaque éprouvette de polymère semi-cristallin, il faut évidemment utiliser une technique qui ne fasse pas évoluer cette structure dans le temps. Lorsqu'un matériau est soumis à une macrodéformation, il se modifie à tout instant et le module que l'on détermine ne saurait être attribué à une structure du poly-

mère, mais à une valeur moyenne correspondant à son évolution dans le domaine de déformation étudié. Si, dans le cas de matériaux amorphes, la variation est faible puisqu'il y a passage d'un état désorganisé à un autre état désorganisé, il n'en est plus de même avec les matériaux semi-cristallins, les macrodéformations faisant évoluer les régions cristallines et amorphes créant une certaine isotropie qui varie au cours du temps.

Il est difficilement concevable que le module associé à une telle déformation soit exploitable si l'on ne connaît pas parallèlement l'évolution des structures. Aussi nous sommes-nous tournés vers les mesures mécaniques dynamiques. Celles-ci permettent de solliciter un échantillon par des déformations de très faible amplitude ; elles présentent en outre un double intérêt :

- maintenir la structure de l'éprouvette,
- rester dans le cadre de la rhéologie linéaire, les déformations étant suffisamment faibles pour que le principe de superposition de BOLTZMANN soit applicable.

Les techniques permettant de déterminer les caractéristiques mécaniques dynamiques, sans être encore entrées de façon considérable dans le domaine pratique, sont cependant assez nombreuses et peuvent être classées en trois types :

- celles appliquées aux basses fréquences (jusqu'à 10 Hz),
- celles travaillant aux moyennes fréquences (10 à 500 000 Hz),
- enfin, les techniques employées aux hautes fréquences (à partir de 500 kHz).

C'est ce dernier domaine de fréquence que nous avons choisi ; la technique consiste à émettre une onde ultrasonore sous forme d'une impulsion ; celle-ci se propage dans le milieu à étudier avec une vitesse fonction du module. La tangente de l'angle de perte mécanique est dans ce cas liée au coefficient d'absorption de l'éprouvette.

Quels sont les avantages d'une telle technique ?

- Les déformations sont microscopiques (de l'ordre de 10^{-6}) et le temps du cycle de déformation extrêmement court. Par con-

séquent, les rotations qui se font le long de la chaîne de polymère sont faibles, et l'on peut espérer qu'elles soient systématiquement réversibles, si bien qu'aucune modification de structure ne peut être due à l'onde mécanique.

- On peut accéder aux caractéristiques mécaniques définies à partir de deux types de sollicitations, à savoir contrainte de cisaillement et contrainte de compressibilité.
- Enfin, la méthode n'est pas destructive, et l'éprouvette peut ensuite être analysée par d'autres techniques en vue d'explorer son caractère morphologique.

PRINCIPE DE LA METHODE

(figure 1)

Un bref train d'ondes longitudinales, émis à l'aide de la céramique *E*, est transmis par un milieu porteur jusqu'à la plaque de polymère, puis capté par une céramique *R* couplée à l'amplificateur vertical d'un oscilloscope déclenché par un signal extérieur (ligne de retard). Si l'angle d'incidence du « faisceau » sur l'éprouvette est nul, on accède à la mesure de la vitesse de propagation et de l'absorption de l'onde longitudinale. Dans le cas contraire, on a formation de deux types d'ondes au sein du matériau ; l'une est longitudinale, l'autre transversale. A partir d'une certaine valeur de l'angle d'incidence *i* dépendant de la nature du matériau, seule la seconde est transmise et l'on peut alors mesurer la vitesse de propagation et l'absorption due à ce type d'onde.

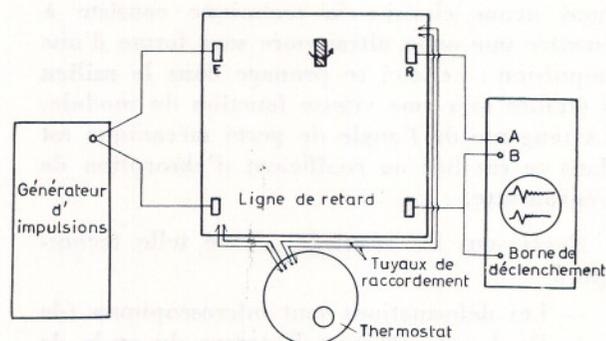


Fig. 1. — Schéma de principe de la méthode.

THEORIE DU PHENOMENE

Sans entrer dans le détail de cette théorie, rappelons simplement quelques points :

- 1° Si M^* représente la valeur complexe du module mécanique relatif à l'onde considérée (longitudinale ou transversale), l'équation de propagation peut être exprimée dans tous les cas sous la forme :

$$\Delta \vec{U} = \frac{\rho}{M^*} \frac{\delta \vec{U}}{\delta t^2}$$

\vec{U} représentant le champ des vecteurs déplacement de l'onde et ρ la masse spécifique du milieu.

Si l'onde est longitudinale,

$$M^* = K^* + \frac{4}{3} G^*$$

Si l'onde est transversale $M^* = G^*$

- 2° Si V et A représentent respectivement la vitesse et l'absorption de l'onde dans le milieu à étudier, on obtient alors :

$$|M^*| = \rho V^2 \cdot \frac{1}{1 + \frac{A^2 V^2}{\omega}} = \sqrt{M'^2 + M''^2}$$

$$\text{tg } \delta = \frac{M''}{M'} = \frac{2AV}{\omega} \left/ 1 - \frac{A^2 V^2}{\omega^2} \right.$$

ω étant la pulsation.

L'une des difficultés dans la réalisation d'un tel appareillage est le réglage des céramiques de telle sorte que leurs « axes acoustiques » soient confondus. Nous avons représenté sur la figure 2 le schéma du support : pour régler chaque céramique, nous avons prévu trois déplacements afin de pouvoir accéder à toutes les directions de l'espace. Il en est de même en ce qui concerne le positionnement de l'éprouvette de mesure. Dans ce dernier cas, un dispositif goniométrique permet de définir l'angle d'incidence i à $\pm 5^\circ$ d'angle.

Pour déterminer la vitesse de propagation de l'onde dans la plaque de polymère, on déplace la céramique d'une distance telle que le temps de transfert de l'impulsion soit identique avec et sans interposition de l'éprouvette.

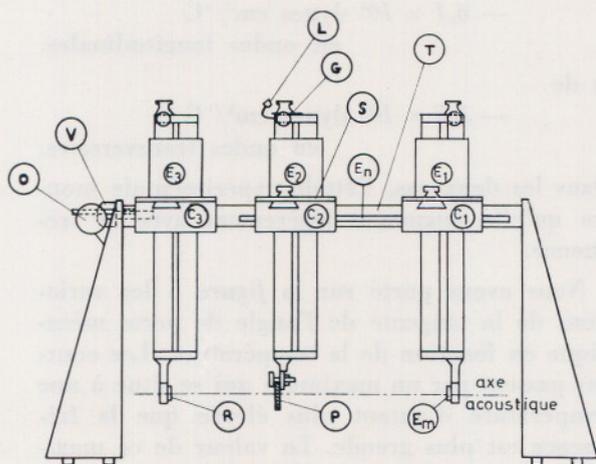


Fig. 2. — Schéma du banc acoustique.

Si d représente ce déplacement et e l'épaisseur de l'éprouvette, on a :

$$V_2 = \frac{V_1}{1 - \frac{d}{e}}$$

$$V_t = \frac{V_1}{\sqrt{1 + \frac{d}{e} \left(\frac{d}{e} - 2 \cos i \right)}}$$

V_1 représentant la vitesse de propagation dans le milieu porteur.

La mesure de d se fait à l'aide d'une règle à graduation fine parfaitement horizontale et se déplaçant derrière un lecteur optique.

Enfin, si l'on désigne par $|T|$ le rapport des amplitudes avant et après interposition de la plaque, on a les relations :

$$A = \frac{1}{d} [\log K - \log |T|]$$

en onde longitudinales

$$\text{et } A = - \frac{1}{d} \log |T| \sqrt{\frac{\eta - \sin^2 i}{\eta^2}}$$

en ondes transversales

$$\text{avec : } K = \frac{4 \rho_1 V_1 \rho_2 V_2}{(\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2)^2} \quad \text{et } \eta = \frac{V_1}{V_t}$$

RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LES POLYMERES ETUDIES

Nous avons étudié à ce jour trois polyoléfines, à savoir :

polyéthylène, polypropylène, polybutène ainsi qu'un polytéréphtalate d'éthylène glycol.

1. Polypropylène

Nos mesures ont porté sur 6 éprouvettes de polypropylène ; ces éprouvettes ont été obtenues par compression dans un moule placé sous vide afin d'éviter toute occlusion d'air et d'assurer une homogénéité de structure. Sur la figure 3, nous avons représenté les variations de la partie réelle correspondant à l'onde longitudinale en fonction de la température, et sur la figure 4 les variations correspondant à l'onde transversale.

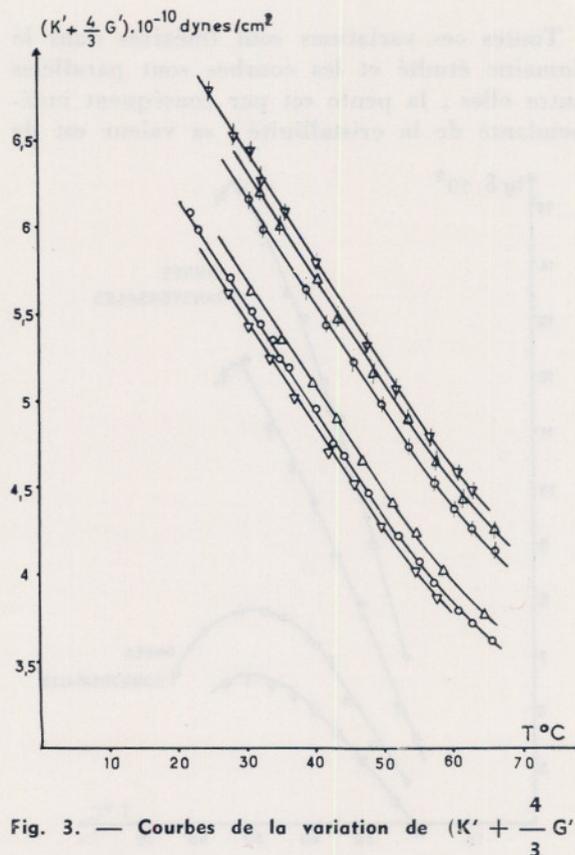


Fig. 3. — Courbes de la variation de $(K' + \frac{4}{3} G')$ en fonction de la température pour le polypropylène à 1,02 MHz.

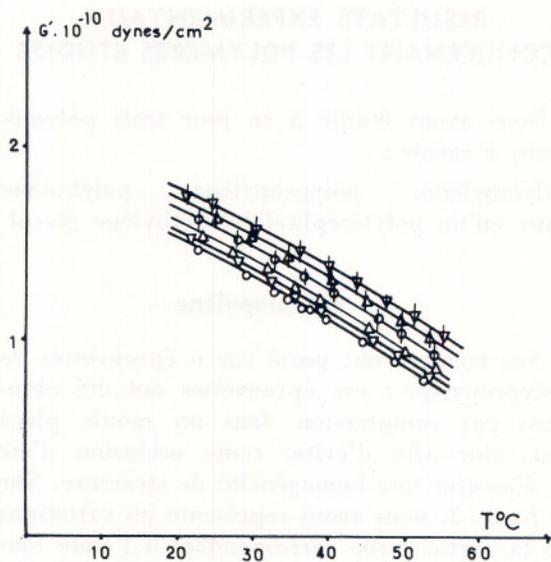


Fig. 4. — Courbes de la variation de G' en fonction de la température pour le polypropylène à 1,02 MHz.

Toutes ces variations sont linéaires dans le domaine étudié et les courbes sont parallèles entre elles ; la pente est par conséquent indépendante de la cristallinité ; sa valeur est de

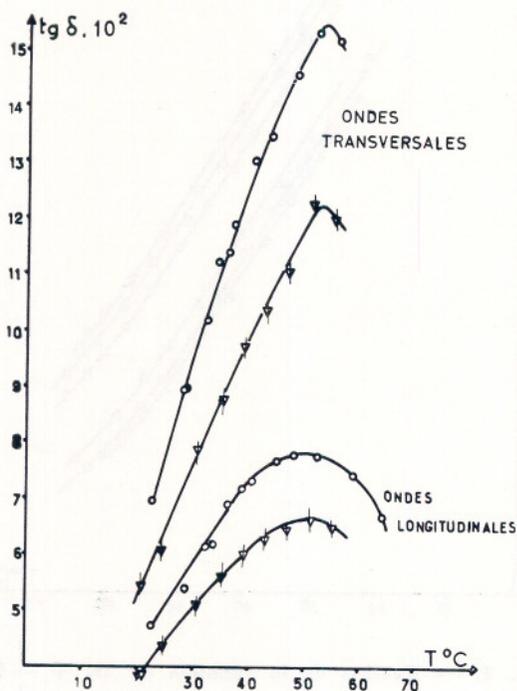


Fig. 5. — Courbes de la variation de $\text{tg } \delta$ en fonction de la température pour le polypropylène à 1,02 MHz.

— $6,1 \times 10^8$ dynes/cm²/°C
en ondes longitudinales.

et de

— $3,5 \times 10^8$ dynes/cm²/°C
en ondes transversales.

Dans les deux cas, l'étude expérimentale montre qu'elle augmente légèrement avec la fréquence.

Nous avons porté sur la figure 5 les variations de la tangente de l'angle de perte mécanique en fonction de la température. Les courbes passent par un maximum qui se situe à une température d'autant plus élevée que la fréquence est plus grande. La valeur de ce maximum diminue lorsque la cristallinité augmente.

2. Polyéthylène

Nos mesures ont porté sur 4 éprouvettes de polyéthylène polymérisé par différents procédés (haute et basse pression, hautement linéaire). Ces polymères se caractérisent par le taux et la diversité de leurs branchements.

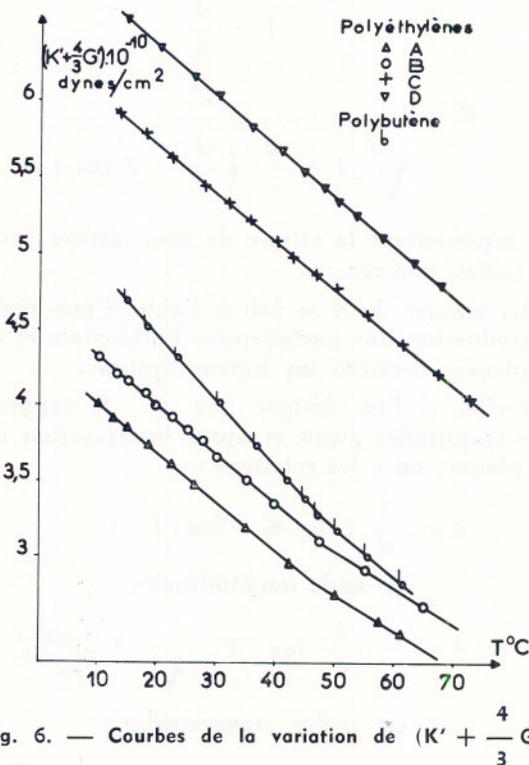


Fig. 6. — Courbes de la variation de $(K' + \frac{4}{3}G')$ en fonction de la température pour le polyéthylène et le polybutène à 1,02 MHz.

Sur la figure 6 sont représentées les variations de la partie réelle correspondant à l'onde longitudinale, en fonction de la température. Ces variations sont également linéaires dans le domaine de températures étudié ; leur pente est indépendante de la cristallinité ; elle a une valeur de :

$$- 3,3 \times 10^8 \text{ dynes/cm}^2/\text{°C},$$

en ondes longitudinales

et de

$$- 1,2 \times 10^8 \text{ dynes/cm}^2/\text{°C}$$

en ondes transversales

La figure 7 montre les variations de la tangente de l'angle de perte mécanique en fonction de la température à la fréquence de 1,02 MHz.

Les courbes expérimentales présentent, dans le cas des deux polymères très ramifiés, des maximums assez prononcés. Dans les deux autres cas, la largeur des pics est très importante ; l'étude de ces éprouvettes aux autres fréquences conduit à des résultats similaires et l'on a également un déplacement des maximums avec la fréquence.

3. Polybutène

Nous avons représenté sur la figure 6 la

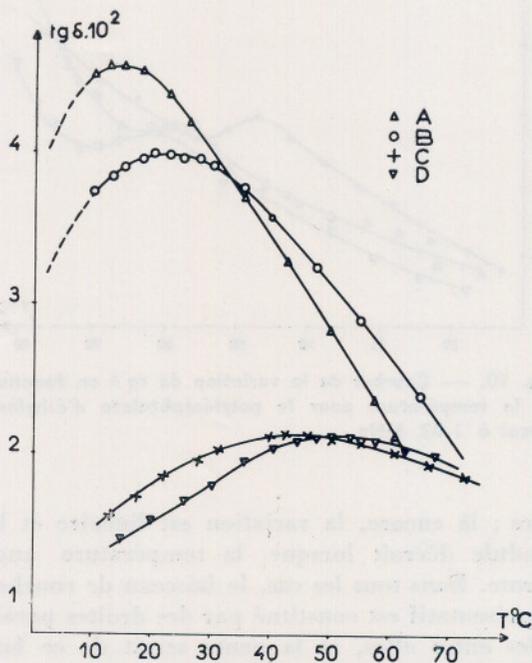


Fig. 7. — Courbes de la variation de $\text{tg } \delta$ en fonction de la température pour le polyéthylène à 1,02 MHz.

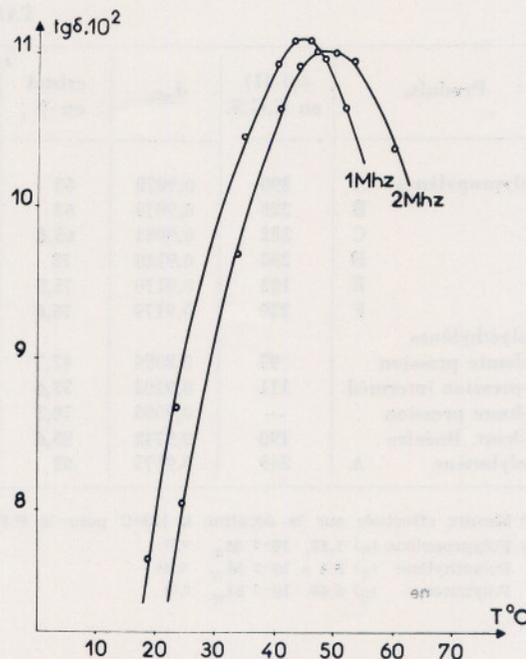


Fig. 8. — Courbes de la variation de $\text{tg } \delta$ en fonction de la température pour le polybutène à 1,02 MHz.

variation de la partie réelle du module en fonction de la température et correspondant à l'onde longitudinale. Cette courbe est sensiblement linéaire ; sa pente est de

$$- 4,1 \times 10^8 \text{ dynes/cm}^2/\text{°C}$$

La figure 8 montre les variations de la tangente de l'angle de perte mécanique en fonction de la température à différentes fréquences. Cette courbe présente un maximum qui, à 1 MHz, se situe à 45° C. Comme pour les deux autres polymères, ce maximum se déplace avec la fréquence.

Le tableau I groupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour ces trois polyoléfines.

4. Polytéraphalate d'éthylène glycol

Le produit de départ a une viscosité intrinsèque dans l'orthochlorophénol de 68 cm^3/g . Après un processus classique de mise en plaque, déjà décrit précédemment, on fait varier la cristallinité par des recuits appropriés. Les

TABLEAU I

Produits		(η) (1) en C.G.S.	$d_{20^{\circ}\text{C}}$	crystal en %	% fraction stéréorég.	Masse viscosi. (2)	$K' + 4/3 G'$ à $42^{\circ}\text{C} - 1\text{MHz}$	G' à $42^{\circ}\text{C} - 1\text{MHz}$
Polypropylènes	A	290	0,9070	63	94	$3,5 \cdot 10^5$	$4,84 \times 10^{10}$	$1,07 \times 10^{10}$
	B	220	0,9070	63	91	$2,4 \cdot 10^5$	$4,75 \times 10^{10}$	$1,09 \times 10^{10}$
	C	182	0,9084	65,6	93	$1,9 \cdot 10^5$	$5,00 \times 10^{10}$	$1,14 \times 10^{10}$
	D	290	0,9140	72	94	$3,5 \cdot 10^5$	$5,44 \times 10^{10}$	$1,24 \times 10^{10}$
	E	182	0,9170	75,5	93	$1,9 \cdot 10^5$	$5,61 \times 10^{10}$	$1,30 \times 10^{10}$
	F	220	0,9179	76,6	91	$2,4 \cdot 10^5$	$5,71 \times 10^{10}$	$1,33 \times 10^{10}$
Polyéthylènes								
A-haute pression		93	0,8984	47,7	—	2×10^4	$2,96 \times 10^{10}$	—
B-pression interméd.		111	0,9103	53,6	—	$2,5 \times 10^4$	$3,28 \times 10^{10}$	—
C-basse pression		—	0,9595	78,3	—	—	$5,00 \times 10^{10}$	$0,73 \times 10^{10}$
D-haut. linéaire		190	0,9742	85,6	—	5×10^4	$5,64 \times 10^{10}$	$0,81 \times 10^{10}$
Polybutène A		249	0,9175	62	98	$1,15 \cdot 10^5$	$3,52 \times 10^{10}$	—

(1) Mesure effectuée sur la décaline à 135°C pour le P.P. et le P.E. et à 115° pour le P.B.

(2) Polypropylène (η) $1,58 \cdot 10^{-2} M_w^{0,77}$

Polyéthylène (η) $5,4 \cdot 10^{-2} M_w^{0,754}$

Polybutène (η) $9,49 \cdot 10^{-3} M_w^{0,73}$

plaques présentées ont respectivement des densités de :

$$1,402 \quad 1,388 \quad \text{et} \quad 1,419 \text{ g/cm}^3$$

ce qui correspond à une cristallinité de 57,44 et 70 % (éprouvettes A, B et C).

Nous avons porté sur la figure 9 les variations du module en fonction de la température

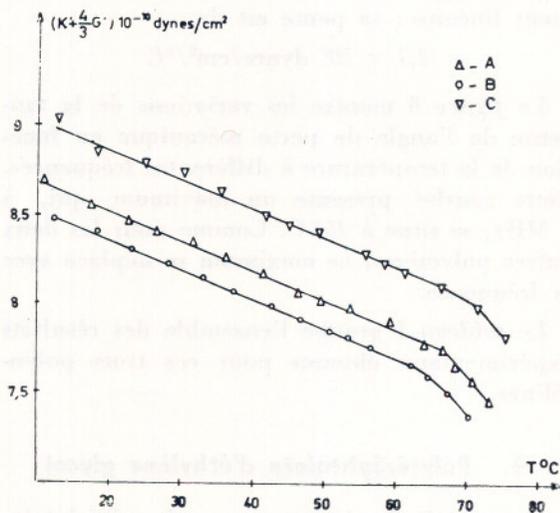


Fig. 9. — Courbes de la variation de $(K' + \frac{4}{3} G')$ en fonction de la température pour le polytéréphtalate d'éthylène à 1,02 MHz.

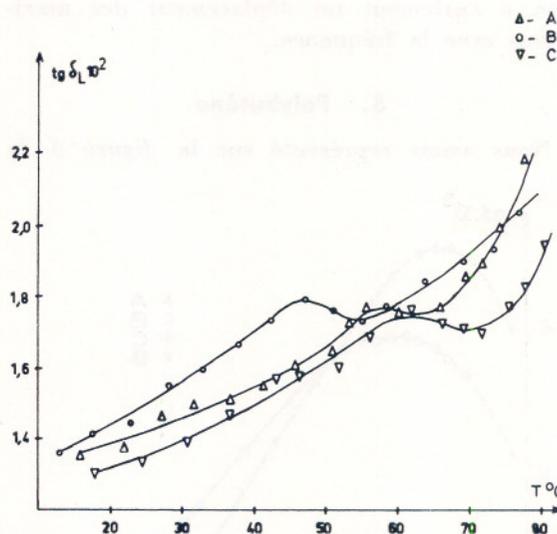


Fig. 10. — Courbes de la variation de $\text{tg } \delta$ en fonction de la température pour le polytéréphtalate d'éthylène glycol à 1,02 MHz.

ture ; là encore, la variation est linéaire et le module décroît lorsque la température augmente. Dans tous les cas, le faisceau de courbes représentatif est constitué par des droites parallèles entre elles, et la pente serait de ce fait indépendante de la cristallinité. En ce qui concerne la tangente de l'angle de perte méca-

nique, nous l'avons représentés sur la figure 10; l'allure des courbes permet de penser qu'elles sont formées par la superposition de deux courbes, l'une présentant un maximum entre 45 et 60°C, l'autre dont le maximum est rejeté vers les plus hautes températures, auxquelles il n'a pas été possible d'accéder.

CONCLUSIONS

- 1 — Les variations des modules en fonction de la cristallinité sont indiquées sur la figure 11. On voit que l'on a, dans tous les cas, une relation linéaire liant les deux paramètres. Ainsi, dans le cas du polypropylène, les équations obtenues seraient :
- $$G' = 1,55 \cdot 10^8 X + 0,10 \cdot 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$$
- $$K' = 4,38 \cdot 10^8 X + 0,62 \cdot 10^{10} \text{ dynes/cm}^2$$
- X représentant la fraction cristalline exprimée en % dans l'éprouvette de mesure.

On peut émettre l'hypothèse que le module observé peut être rattaché en majeure partie aux forces de cohésion intermoléculaire existant dans la phase organisée. Dans ce cas, la variation de module en fonction de la température correspondrait à celle des dimensions de la maille élémentaire.

- 2 — L'étude des parties imaginaires en fonction de la température montre que celles-ci sont pratiquement indépendantes de la cristallinité pour le polypropylène.

Compte tenu des résultats donnés par le polyéthylène, les pics obtenus seraient dus à la contribution des ramifications puisque, dans le cas d'un polyéthylène hautement linéaire ($1 \text{ CH}_3/1000 \text{ C}$), le pic est beaucoup moins intense et pourrait représenter la contribution des vibrations des extrémités de chaînes et du squelette.

On peut émettre l'hypothèse que le pic obtenu en portant les variations de la partie imaginaire en fonction de la température est essentiellement dû aux mouvements des groupements CH_3 dans le cas du polypropylène, et des groupements C_2H_5 dans le cas du polybutène.

En admettant qu'à la température où se situe ce maximum on ait

$$\omega \tau = 1$$

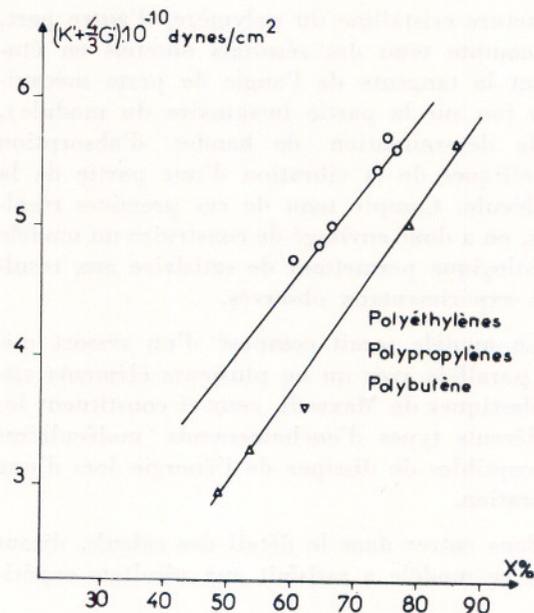


Fig. 11. — Courbes de la variation du module en fonction de la cristallinité à 42°C.

(où τ représente le temps de relaxation du groupement méthyle ou éthyle et peut-être lié à la température par la formule

$$\tau = \tau_0 \exp. (E/RT),$$

on obtient alors :

- en ce qui concerne les groupement CH_3

$$E = 40 \text{ kcal/mole}$$

- en ce qui concerne les groupements C_2H_5

$$E = 60 \text{ kcal/mole}$$

Dans le cas du polytéréphtalate d'éthylène glycol, l'étude du déplacement du pic en fonction de la fréquence permet de calculer une énergie d'activation que l'on trouve égale à 17 kcal. Cette énergie correspondrait à un phénomène de relaxation liée à la mobilité des segments — $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ — Dans cette hypothèse, les pics observés dans le cas du polyéthylène seraient la somme des différents pics correspondant à la vibration, des différentes ramifications et du squelette de la chaîne. Ainsi, une telle technique permettrait d'accéder, d'une part et en ce qui concerne le module, aux forces de cohésion entrant en jeu dans la

structure cristalline du polymère, d'autre part, et compte tenu des résultats obtenus en étudiant la tangente de l'angle de perte mécanique (ou sur la partie imaginaire du module), à la détermination de bandes d'absorption spécifiques de la vibration d'une partie de la molécule. Compte tenu de ces premiers résultats, on a donc envisagé de construire un modèle rhéologique permettant de satisfaire aux résultats expérimentaux observés.

Ce modèle serait composé d'un ressort mis en parallèle avec un ou plusieurs éléments viscoélastiques de Maxwell, ceux-ci constituant les différents types d'enchaînements moléculaires susceptibles de dissiper de l'énergie lors d'une vibration.

Sans entrer dans le détail des calculs, disons que ce modèle a satisfait aux résultats expéri-

mentaux obtenus sur le polypropylène. Il permet de montrer que l'énergie d'activation associée aux temps de relaxation des éléments viscoélastiques, doit être obtenue à partir des *maximum des parties imaginaires*, et qu'en ce point il existe une relation liant partie réelle et partie imaginaire, relation qui s'écrit :

$$\frac{M'}{T} = - M'' \frac{E}{R T_o^2}$$

T_o étant la température où se situe ce maximum.

On aboutit ainsi à une explication cohérente de l'ensemble des résultats obtenus pour les 4 types de polymères étudiés. Il reste cependant nécessaire d'étendre l'expérimentation pour étayer sérieusement et définitivement notre interprétation des phénomènes.

Etude, à l'aide de mesures électriques, de l'évolution de structure des polymères à l'état solide au voisinage de leur température de transition vitreuse⁽¹⁾

par G. GUIROY

Docteur-Ingénieur
Centre Technique de l'Industrie
des Papiers, Cartons et Celluloses
Grenoble

RESUME

L'étude diélectrique de l'évolution isotherme de structure de l'acétate et du chlorure de polyvinyle à l'état solide a été replacée tout d'abord dans le contexte plus général de l'analyse et de l'interprétation, par des mécanismes de relaxation, des comportements dilatométrique, mécanique dynamique et diélectrique des polymères.

Les principaux résultats expérimentaux ont été ensuite présentés et analysés, non plus à travers l'applicabilité de la méthode des variables réduites, mais à l'aide d'une méthode plus empirique qui met en évidence l'insuffisance d'un seul paramètre de structure pour représenter, pour les polymères à l'état solide, leur comportement diélectrique, mécanique dynamique et dilatométrique, séparément et dans leur ensemble.

1. INTRODUCTION

Nous nous sommes proposés d'étudier ici les propriétés diélectriques de certains polymères amorphes, pris à l'état solide, dans la gamme des fréquences acoustiques et des radiofréquences et sur un intervalle de températures encadrant la température de transition vitreuse dilatométrique.

Avant d'aborder la description puis l'interprétation de nos principaux résultats, nous tenterons de situer tout d'abord une telle étude dans le cadre plus général de la phénoménologie des propriétés de relaxation des polymères à l'état solide.

2. RELATIONS ENTRE PROPRIETES DIELECTRIQUES, PROPRIETES VISCOELASTIQUES ET TRANSITION VITREUSE DES POLYMERES AMORPHES

2.1. Généralités

Les polymères à l'état solide amorphe ont fait l'objet d'études centrées principalement sur trois types d'expérimentation simple distincts.

Ces travaux ont concerné respectivement :

— l'ensemble des propriétés viscoélastiques des polymères : propriétés mécaniques dynamiques

(1) Communication au Groupe Français de Rhéologie, le 30 octobre 1968.
Cette étude a été réalisée au laboratoire d'Energétique Electrochimique de la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de M. le Professeur BUVET.

ques et propriétés de compressibilité retardée,

- leurs propriétés diélectriques,
- leurs propriétés de dilatation thermique, dont l'étude a conduit en particulier à la mise en évidence d'une manifestation simple du phénomène de transition vitreuse.

Dans ces trois domaines, des effets de réponse dépendant du temps ont été relevés et réunis sous le nom générique de phénomènes de relaxation : ces phénomènes sont qualitativement liés à l'intervention de processus lents de réarrangement, intéressant les configurations désordonnées des chaînes de macromolécules, sous l'effet des contraintes envisagées, mécaniques, électriques et thermiques.

Par la suite, des rapprochements ont été tentés entre les résultats acquis séparément dans chacun de ces domaines. Historiquement, des correspondances ont d'abord été recherchées entre les propriétés mécaniques dynamiques et les propriétés diélectriques des polymères. Les résultats d'études dilatométriques faisant intervenir le phénomène d'évolution isotherme de volume ont été par la suite reliés au comportement viscoélastique de ces substances. Enfin, leurs propriétés diélectriques ont elles-mêmes été analysées en liaison avec les informations issues des rapprochements entre les deux types de propriétés précédents.

Nous rappellerons succinctement ici les principales données concernant ces différents points de vue.

2.2. Propriétés diélectriques et propriétés mécaniques dynamiques

Il a semblé logique à un certain nombre d'auteurs d'établir, à propos de polymères amorphes bien définis tels que certains polyméthacrylates d'alkyle des comparaisons entre leur comportement diélectrique et leur comportement mécanique dynamique, en traction ou en cisaillement par exemple, relevés dans les mêmes domaines de températures et de fréquences [1] [22].

Ces deux types de comportement correspondent en effet aux réponses du matériau polymère à des sollicitations alternées qui résultent,

dans le premier cas, de l'application de champs électriques et dans l'autre, de forces mécaniques de natures variées.

Malgré des différences évidentes entre la nature et les modes d'application de ces deux champs de force, des similitudes nombreuses ont été relevées entre les comportements diélectriques et mécaniques dynamiques des polymères amorphes [1]. Elles ont évidemment pour origine des analogies entre les processus de réarrangement des configurations qui intéressent les chaînes de macromolécules et qui interviennent dans les deux cas.

Ainsi, des parallélismes ont pu être mis en évidence, pour les mêmes polymères, entre les intervalles de températures et de fréquences pour lesquels apparaissent les zones d'absorption mécanique et les zones d'absorption diélectrique, la zone α diélectrique correspondant à la zone viscoélastique principale, et la zone β à la zone viscoélastique secondaire.

De plus, les similitudes rencontrées pour un polymère donné se conservent sensiblement à la suite de changements de constitution chimique opérés par exemple par passage d'un terme à l'autre d'une série homologue de polymères, comme celle des polyacrylates d'alkyle.

Des énergies apparentes d'activation thermique du même ordre de grandeur ont été relevées pour les deux types de zones homologues, diélectriques et mécaniques, et des comparaisons entre la forme des spectres de temps de relaxation ont même été établies [1] [2].

Devant de telles analogies semi-quantitatives, des tentatives d'application, à la zone α diélectrique, de la méthode des variables réduites [4] ont été envisagées : les essais effectués notamment par WILLIAMS, LANDEL et FERRY ont porté sur de nombreux polymères tels que le polyacrylate de méthyle, l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle plastifié au diméthylthianthrène [3], l'acétal polyvinylique, le chloracétate de polyvinyle [5], etc...

2.3. Propriétés dilatométriques, propriétés viscoélastiques et transition vitreuse

Il est bien connu que la transition vitreuse observée sur les verres ou sur les polymères

amorphes se manifeste, du point de vue dilatométrique, par une rupture apparente de pente sur les courbes représentant la variation du volume spécifique avec la température [6]. Ce phénomène s'observe lorsque l'échelle de temps, dans laquelle s'effectue la mesure de l'effet des sollicitations imposées, se trouve être du même ordre de grandeur que celle qui correspond à l'établissement de l'équilibre de structure (figure 1) : la transition vitreuse représente donc un phénomène d'origine essentiellement cinétique, associé pour les polymères à des réarrangements des configurations intéressant les chaînes de macromolécules. Les systèmes macromoléculaires sont en équilibre de configuration au-dessus de la température de transition vitreuse T_g , et un écart à l'équilibre, momentané ou quasi permanent, apparaît si la température imposée à la substance est inférieure à T_g [6] [7].

Par ailleurs, cette notion de transition vitreuse a été introduite pour caractériser les variations en fonction de la température des propriétés viscoélastiques de cisaillement, à temps de mesure imposé, des polymères amor-

phes. La transition observée correspond alors à des variations importantes pour les modules ou les complaisances mécaniques à temps imposé. Il a ainsi été possible de définir une température de transition vitreuse de cisaillement [4] [8]. Très tôt, l'accent a été mis sur la relation existant entre cette description de l'effet de la température sur les propriétés mécaniques et celle qui se traduit par un glissement, avec la température, du spectre des temps de relaxation mécanique relatif au module dynamique complexe de divers matériaux étudiés [2].

2.3.1. Evolution de volume dans le domaine de la transition vitreuse

Afin de préciser la cinétique des évolutions de volume, qui justifie l'observation d'un changement apparent de pente sur la courbe représentative de la variation avec la température du volume spécifique des matériaux vitreux et des polymères amorphes (figure 1), KOVACS a étudié divers types d'évolutions isothermes de volume, et en particulier la contraction isotherme d'un échantillon d'acétate de polyvinyle : la température T de l'éprouvette, atteinte par trempé à partir d'une température T_0 , supérieure à T_g , correspondant à un état d'équilibre, pouvait prendre diverses valeurs inférieures à T_g [6].

Pour interpréter la cinétique de ces évolutions, cet auteur a envisagé de recourir aux méthodes élaborées à propos des propriétés viscoélastiques. A cette fin, il a constaté que la méthode des variables réduites [4] semblait s'appliquer d'une façon satisfaisante à la contraction isotherme de l'acétate de polyvinyle aux diverses températures choisies dans le domaine de transition vitreuse (figure 2). Ce résultat étayait l'hypothèse qu'il avait formulée selon laquelle la vitesse de diminution de volume à température imposée devait s'exprimer à l'aide d'un paramètre de structure unique, en l'occurrence le volume libre : au cours d'une telle contraction, le volume diminuerait alors d'une façon progressive.

L'ensemble des résultats obtenus par l'auteur [6] nous a conduits à supposer que, dans le domaine de la transition vitreuse, les propriétés d'un polymère, caractérisées par l'ensemble des réponses isothermes du matériau

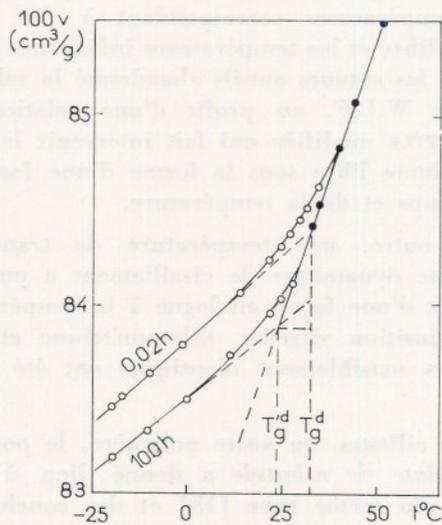


Fig. 1. — Variation, en fonction de la température, du volume spécifique de l'acétate de polyvinyle.

Les courbes correspondent aux mesures effectuées au cours de l'évolution isotherme aux différentes températures, au bout de 0,02 h et 100 h après des trempes consécutives à des recuits à une température supérieure à T_g^d . Les deux températures T_g^d et T_g^d correspondent aux deux échelles de temps indiquées.

d'après A.J. KOVACS (4)

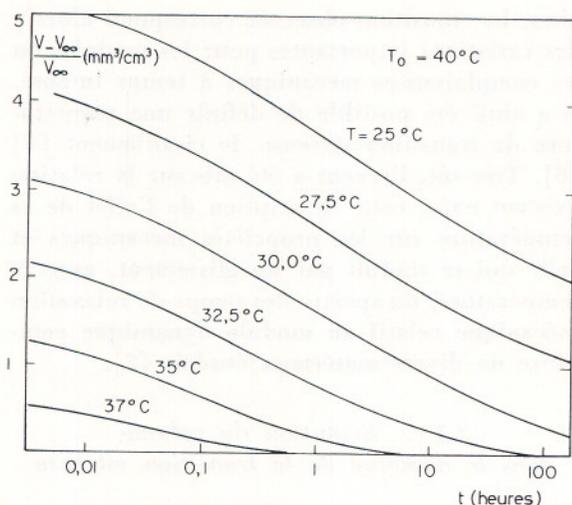


Fig. 2. — Contraction isotherme de l'acétate de polyvinyle à différentes températures, après trempage à partir de 40 °C.

d'après A.J. KOVACS

à l'application de sollicitations physiques d'un type donné, devraient se trouver modifiées si l'on superpose une contrainte thermique de trempage au type de contrainte physique envisagé.

2.3.2. Evolution des propriétés mécaniques dynamiques de cisaillement dans le domaine de la transition vitreuse

L'hypothèse formulée ci-dessus a pu être vérifiée à propos de l'étude des propriétés mécaniques dynamiques de cisaillement relevées pour les polymères amorphes.

En effet, des phénomènes évolutifs affectant les modules mécaniques dynamiques mesurés à température constante ont pu être mis en évidence, dans le domaine de la transition vitreuse dilatométrique pour l'acétate de polyvinyle, au cours d'une étude réalisée à l'aide d'un pendule de torsion, à des fréquences faibles étalées sur une gamme de deux décades imposée par l'appareillage. La contraction isotherme de volume que le mode opératoire, par trempage à partir d'une température supérieure à T_g , imposait à l'éprouvette de polymère, a fait l'objet d'une étude parallèle [10].

C'est ainsi qu'au dessus de 33 °C, des valeurs stables ont été obtenues à chaque température et à chaque fréquence pour le module complexe de cisaillement. Ces valeurs correspondent donc à des états d'équilibre de structure et de température. La méthode des variables réduites a pu être appliquée alors avec succès y compris le recours à une relation d'activation W.L.F. [4] [11].

Par contre, aux températures comprises entre 20 °C et 33 °C inférieures à la température de transition vitreuse dilatométrique relevée par les auteurs, des évolutions isothermes ont été observées pour G' et pour $tg \delta$ sur deux décades de temps, à la suite de trempages à partir de 45 °C. Un effet composite, attribué partiellement à la température et principalement au volume libre, seul paramètre de structure pris en considération [12] a été invoqué par les auteurs pour interpréter les cinétiques observées dans ce domaine de températures.

La méthode précédente n'a pu dans ce cas s'appliquer avec un succès relatif qu'aux évolutions de G' et non à celles de G'' au voisinage de T_g , par suite du changement invoqué de la forme du spectre des temps de relaxation entre les températures correspondant à des états d'équilibre et les températures inférieures à T_g . Aussi, les auteurs ont-ils abandonné la relation simple W.L.F. au profit d'une relation de DOOLITTLE modifiée qui fait intervenir le taux de volume libre sous la forme d'une fonction du temps et de la température.

En outre, une température de transition vitreuse dynamique de cisaillement a pu être définie d'une façon analogue à la température de transition vitreuse dilatométrique et des valeurs sensiblement identiques ont été obtenues.

Par ailleurs, un autre polymère, le polyméthacrylate de *n*-butyle a donné lieu à une étude du même type [13] et des conclusions analogues ont été obtenues concernant les évolutions avec le temps de la complaisance complexe de cisaillement observées à des températures inférieures à 22 °C. La relation de DOOLITTLE utilisée a permis d'établir une courbe maîtresse pour décrire les seules évolutions avec le temps de J' , fournissant là encore une preuve qu'un seul paramètre de

structure, le volume libre, ne suffit pas pour interpréter les variations des temps de retardation [12].

2.4. Evolution des propriétés diélectriques des polymères amorphes dans le domaine de la transition vitreuse

Comme nous l'avons indiqué plus haut, les propriétés diélectriques des polymères amorphes présentent de nombreuses analogies phénoménologiques avec les propriétés dynamiques de cisaillement de ces matériaux.

Ainsi, sur la base des interprétations faites de ces dernières propriétés en termes de volume libre, certaines théories du comportement diélectrique des polymères se sont appuyées sur ce même paramètre, considéré encore comme paramètre unique de structure interne, dans le cadre des théories de la diffusion [1] [14] [15].

C'est précisément dans cette optique que KASTNER a étudié les propriétés diélectriques de l'acétate de polyvinyle [14], [15], [16], [17]. Les résultats obtenus concernent essentiellement deux types distincts et complémentaires de comportement, analogues aux comportements dynamiques de cisaillement relevés pour le même polymère (cf. § 2.3.2.).

Ils se traduisent essentiellement :

— d'une part, par le relevé des variations isothermes, en fonction de la fréquence, du facteur de pertes diélectriques ϵ'' , dans une gamme de températures T supérieures à la température de transition vitreuse dilatométrique T_g mesurée par ailleurs. Ces isothermes (ϵ'' , $\log f$)_T reflètent les propriétés du polymère en état d'équilibre de structure et de température. Elles présentent chacune, dans l'intervalle de fréquence adopté, un maximum d'absorption ϵ''_m , et les zones d'absorption ainsi caractérisées correspondant aux zones généralement appelées α [1],

— d'autre part, par l'apparition, aux températures inférieures à T_g , atteintes par trempé à partir d'une température supérieure à T_g , d'évolutions isothermes du facteur de pertes ϵ'' mesuré sur un intervalle de basses fréquences. Comme pour les caractéristiques dynamiques de cisaillement, les évolutions se produisent paral-

lèlement aux contractions isothermes correspondantes.

En ce qui concerne les interprétations des phénomènes observés, KASTNER a essentiellement tenté de vérifier si le comportement diélectrique de l'acétate de polyvinyle dépendait, au-dessus comme au-dessous de la température de transition vitreuse, d'un seul paramètre de structure, le volume libre. Ces vérifications ont consisté à examiner l'applicabilité de la relation W.L.F. au-dessus de T_g , et celle de la relation modifiée de DOOLITTLE au-dessous de T_g .

L'auteur a conclu dans le premier cas à un accord avec l'hypothèse de départ, mais non dans le second cas pour lequel il a invoqué une influence complémentaire de la température [14] [17], analogue à celle qu'a mentionnée KOVACS à propos des mesures mécaniques [10]. Il a montré en particulier que ϵ'' , mesuré à une fréquence fixe, continue à décroître lorsqu'un refroidissement régulier de la température est effectué « à volume libre constant ».

3. APPAREILS ET METHODES DE MESURE

Nous rappellerons très succinctement ici les principales caractéristiques de l'appareillage utilisé et les méthodes de mesure suivies, la description en ayant été donnée par ailleurs d'une façon précise [18].

3.1. Principe de l'appareillage

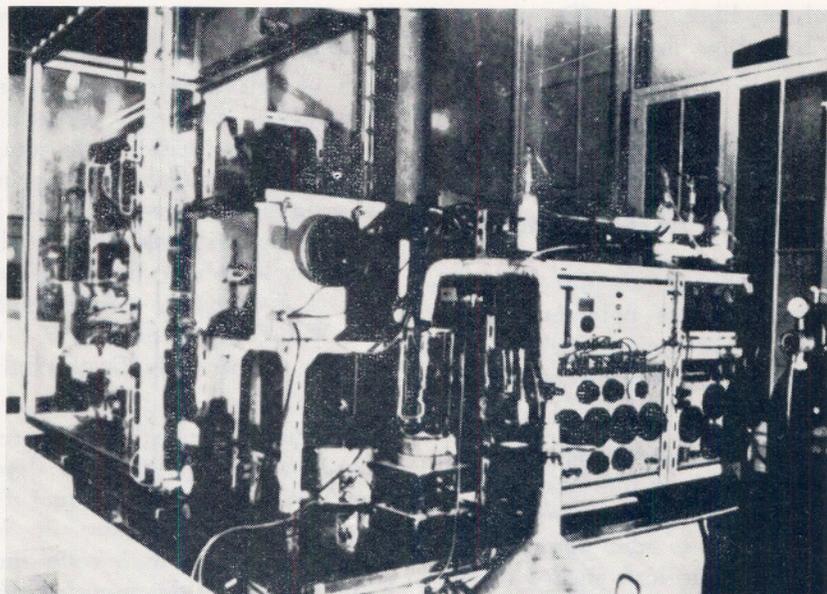
Deux appareils classiques constituent les éléments de base de l'ensemble de l'appareillage diélectrique :

— un pont de Schering permettant les mesures de la constante diélectrique ϵ' et du facteur de perte ϵ'' depuis la fréquence de 20 Hz jusqu'à 200 kHz,

— un acimètre (ou Q-mètre) pour l'intervalle 50 kHz - 50 MHz.

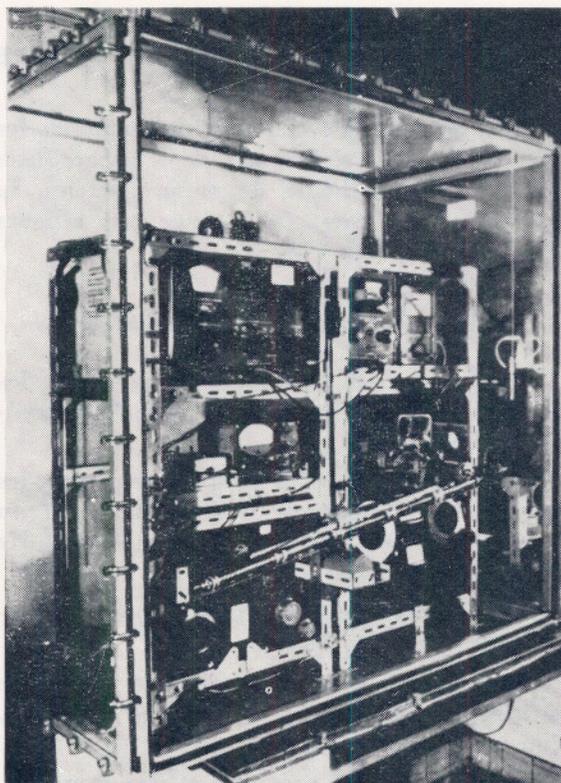
L'intervalle commun de fréquence permet de vérifier la fiabilité de chacun des appareils, l'un par rapport à l'autre.

Pour obtenir une précision et une reproductibilité satisfaisantes permettant de suivre l'évo-



Vue d'ensemble de l'appareillage

lution dans le temps des propriétés diélectriques, nous avons été tout d'abord amenés à



Enceinte de mesure

concevoir l'ensemble de l'appareillage constitué par le pont, l'acumètre, la cellule de mesure, et les différentes liaisons coaxiales sous une forme telle que les caractéristiques électriques propres de cet ensemble soient aussi stables que possible.

Aussi, ces éléments ont-ils été reliés électriquement entre eux par un montage rigide (figure 3) : deux liaisons coaxiales rigides à air partent, l'une des bornes du pont et l'autre de celles de l'acumètre ; elles se raccordent entre elles à l'aide d'un coaxial en T branché sur les bornes d'entrée de la cellule. Chaque coaxial

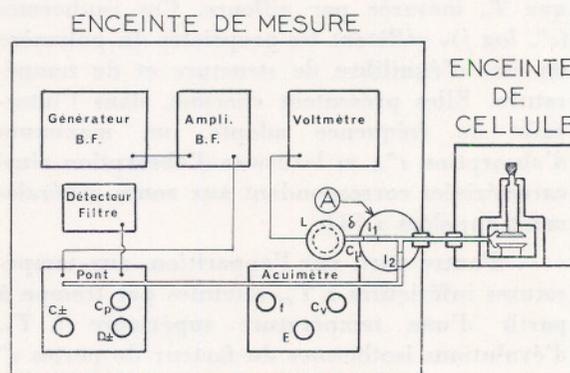


Fig. 3. — Schéma de la disposition relative des divers appareils constituant l'ensemble rigide

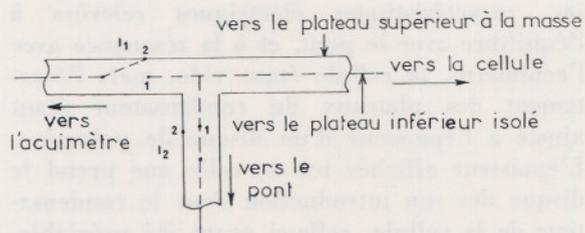


Fig. 4. — Schéma de principe détaillé des interrupteurs utilisés, à positionnement reproductible (détail A de la figure 3)
(cas de figure : acumètre déconnecté
pont connecté à la cellule)

est muni d'un interrupteur permettant de court-circuiter l'un des deux appareils lors des mesures faites avec l'autre (figure 4).

3.2. Principe des méthodes de mesure

La méthode dite de substitution a été choisie pour les mesures des caractéristiques diélectriques de nos échantillons de polymère par suite des nombreux avantages qu'elle apporte tant dans l'utilisation du pont que de l'acumètre.

Cette méthode, selon son utilisation classique pour la détermination rapide des constantes diélectriques dynamiques des condensateurs du type courant, consisterait ici à réaliser à une même température, pour chaque fréquence de la gamme explorable à l'aide du pont, deux équilibres successifs, l'un avant le branchement du condensateur et l'autre après son branchement ; et de même, deux résonances successives à l'aide de l'acumètre.

Or, étant donné le caractère particulier de notre étude qui nécessite de réaliser des séries de mesures à température constante de caractéristiques diélectriques de polymère, sur toute la gamme disponible de fréquences, nous avons dû adapter la méthode de substitution classique et opérer suivant une méthode dite « de double substitution ».

La cellule de mesure que nous avons utilisée à cet effet comporte un condensateur plan à armatures circulaires dont l'écartement est variable. Le disque de polymère dont le diamè-

tre est d'environ 50 mm et l'épaisseur 1 mm est introduit dans la cellule préalablement portée à la température désirée ; les armatures sont alors amenées au contact des faces métallisées du disque.

Des caractéristiques électriques des éléments de circuit de pont ou d'acumètre comprenant le condensateur de cellule entre les armatures duquel le disque est inséré, sont alors déterminées sur les cinq décades de fréquence, et ce, tant que peut être relevée une évolution des propriétés.

Le disque est ensuite retiré et l'écartement des plateaux du condensateur de cellule est réajusté à la valeur affichée précédemment : les caractéristiques « à vide » des mêmes éléments de circuit modifiés toutefois par le retrait du disque sont alors mesurées.

La connaissance de l'ensemble des caractéristiques électriques « cellule vide » et « cellule pleine » permet alors de calculer sur toute la gamme de fréquence la constante diélectrique complexe du polymère porté à la température choisie, et en conséquence d'obtenir les réseaux d'isothermes $(\epsilon', \log f)_T$ et $(\epsilon'', \log f)_T$ et les réseaux d'« isofréquences » $(\epsilon', T)_f$ et $(\epsilon'', T)_f$.

3.3. Réalisation de l'ambiance

Etant donné l'irréproductibilité parfois importante constatée non seulement sur les valeurs relevées de la constante diélectrique, mais surtout sur celles du facteur de pertes, par suite des fluctuations de la température et du degré hygrométrique de l'atmosphère ambiante, nous avons dû en outre fixer les conditions d'ambiance par une régulation suffisamment précise.

L'ensemble de l'appareillage a donc été enfermé dans deux enceintes distinctes étanches munies de gants permettant les opérations de mesure. L'une dite « enceinte de mesure » renferme tous les appareils de mesure sauf la cellule. Cette dernière, munie de ses propres dispositifs de régulation thermique, est placée dans la seconde enceinte dite « enceinte de cellule ».

En ce qui concerne le volume d'air intérieur à l'enceinte de mesure, la température en a

été régulée à $\pm 1/10$ °C autour de la valeur moyenne choisie égale à 27 °C. Le degré hygrométrique, imposé par le contact de l'air avec une solution saturée de chlorure de calcium, a été maintenu à 24 % à cette température, par régulation à ± 1 % en valeur relative.

L'atmosphère de l'enceinte de cellule a été desséchée par contact avec de l'anhydride phosphorique. La régulation en température de la cellule a été faite par l'intermédiaire d'un courant d'azote gazeux desséché, circulant en circuit fermé ; la température du disque, repérée par un couple thermoélectrique, est alors connue au $1/50^e$ °C près.

Nous devons souligner ici quelles erreurs importantes, affectant non seulement la détermination de la constante diélectrique ϵ' , mais surtout celle des pertes diélectriques, peut entraîner un dérèglement des conditions de régulation d'ambiance imposées aux appareils de mesure.

Ainsi, à titre d'exemple, pour notre appareillage, une élévation de la température de l'enceinte de mesure de + 1 °C seulement provoque une élévation des valeurs des pertes « à vide » (cellule sans disque) d'environ + 15 % à la fréquence la plus basse de 20 Hz, la teneur en humidité restant sensiblement constante.

Réciproquement, une élévation de + 10 % du degré hygrométrique de l'atmosphère de la même enceinte dont la température est alors maintenue fixe, entraîne une augmentation de pertes « à vide » de + 50 % à la fréquence la plus basse.

Par contre, en ce qui concerne l'enceinte de cellule, aucune modification sensible n'est apportée à l'étalonnage par variation de la température de la cellule ou par humidification légère de l'atmosphère, ordinairement desséchée, de cette enceinte (H.R. < 40 %).

3.4. Précision obtenue

Pour les raisons évoquées ci-dessus, nous avons fréquemment contrôlé, au cours de nos mesures, non seulement le bon fonctionnement de la régulation, mais aussi l'étalonnage de l'appareillage, c'est-à-dire la détermination de

ses caractéristiques électriques relevées à l'équilibre avec le pont, et à la résonance avec l'acumètre, la cellule étant vide, mais l'écartement des plateaux du condensateur étant ajusté à l'épaisseur d'un disque de polymère. L'épaisseur affichée ici est celle que prend le disque dès son introduction dans le condensateur de la cellule, celle-ci ayant été préalablement portée à la température choisie, et le disque ayant été au préalable recuit dans un moule (voir § 4.1).

Pour donner une idée de la précision que nous avons atteinte sur les déterminations de ϵ' et de ϵ'' , nous avons extrait quelques chiffres de l'ensemble de nos mesures ayant trait au relevé sur un échantillon d'acétate de polyvinyle porté à 40 °C, des isothermes d'absorption (ϵ'' , $\log f$)_T et de dispersion (ϵ' , $\log f$)_T. L'échantillon était alors en état d'équilibre de température et de structure.

A cette température, la constante diélectrique ϵ' dont la valeur moyenne a été estimée à 3,2 u.e.s.c.g.s. est connue à mieux que $\pm 0,05$ unité. L'incertitude absolue avec laquelle est connu le facteur de pertes ϵ'' , dont la valeur est de 0,150 u.e.s.c.g.s. à 20 Hz, reste inférieure à 0,003 unité. Ces chiffres correspondent aux écarts maxima obtenus au cours d'études de reproductibilité.

Nous illustrerons par les résultats ci-après la précision avec laquelle est relevée l'évolution de ϵ' comme de ϵ'' , à température et fréquence fixe, dans le domaine de la transition vitreuse, pour un échantillon d'acétate de polyvinyle recuit préalablement à une température supérieure à la température de transition vitreuse puis « trempé » à la température de mesure (cf. § 4).

Nous avons observé, pour cet échantillon de polymère, recuit à 50 °C puis trempé à 20 °C dans la cellule de mesure, une décroissance marquée pour ϵ' comme ϵ'' , ces caractéristiques étant mesurées à la fréquence de 20 Hz à des intervalles de temps réguliers. Ces courbes d'évolution relevées point par point sont dans leur allure connues, pour ϵ' , à mieux que 0,01 unité et pour ϵ'' à mieux que 1.10^{-3} unité, définition nettement supérieure aux écarts globaux indiqués ci-dessus et correspondant à des opérations réalisées à des jours différents.

4. EVOLUTIONS DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES POLYMERES AMORPHES : RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1. Les polymères : choix, caractérisation et mise en forme des éprouvettes

A l'aide de l'ensemble expérimental décrit succinctement au § 3, nous avons abordé l'étude de polymères totalement ou en grande partie amorphes, en nous adressant à deux polymères linéaires : l'acétate de polyvinyle et le chlorure de polyvinyle.

Nous avons choisi ces deux polymères pour les raisons suivantes :

L'acétate de polyvinyle a déjà fait l'objet d'analyses détaillées de ses propriétés mécaniques dynamiques et de son comportement de volume à température décroissante. L'étude des propriétés mécaniques a permis de mettre en évidence pour ces propriétés des évolutions isothermes, en liaison avec les contractions isothermes imposées à l'éprouvette par trempe. L'ensemble de ces résultats a été interprété à la lumière des connaissances acquises sur le phénomène de transition vitreuse. Ce polymère s'est également prêté à une étude de ses propriétés diélectriques en relation avec le même phénomène d'évolution isotherme de volume.

Le chlorure de polyvinyle a également donné lieu à de nombreuses études de ses propriétés diélectriques, sans qu'aucune n'ait été menée dans l'optique plus précise adoptée ici, liée au phénomène de transition vitreuse.

Tous ces polymères offrent l'avantage d'être disponibles sous la forme de produits d'origine industrielle pour lesquels le degré de pureté est assez élevé et bien défini.

L'acétate de polyvinyle étudié ici est un polymère synthétisé par la société Rhône-Poulenc (Réf. Op. 150) sensiblement linéaire, de masse moléculaire moyenne voisine de 350 000. Les échantillons amorphes sont très purs et ne contiennent que quelques traces de méthanol.

Le chlorure de polyvinyle utilisé est commercialisé par la Société Pechiney-Saint-Gobain sous le nom de Lucovyl G.S. 8 000. La masse

moléculaire moyenne atteint environ 40 000. Ce polymère, stabilisé par 1 % d'un mercaptide d'étain, et lubrifié à 1 % d'une cire de bas poids moléculaire, nous a été fourni sous forme de plaque.

Les températures de transition vitreuse ont été évaluées respectivement à 33 °C pour l'acétate de polyvinyle et 71 °C pour le chlorure de polyvinyle [18].

Les éprouvettes que nous avons utilisées sont des disques d'environ 50 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Les disques d'acétate de polyvinyle ont été obtenus par pressage à chaud de prises d'essai pendant une minute à 170 °C sous pression, puis réduction aux cotes indiquées. Les disques de chlorure de polyvinyle ont été directement usinés aux mêmes cotes à partir des plaques.

Toutes les éprouvettes, métallisées à l'or, ont été conservées sous vide en présence d'anhydride phosphorique, pendant quelques mois avant toute mesure. Ces précautions sont indispensables surtout pour l'acétate de polyvinyle relativement hygroscopique.

4.2. Caractères généraux des phénomènes observés et problèmes préliminaires

4.2.1. Imposition d'états de références reproductibles avant l'observation des évolutions

Toutes les propriétés d'un polymère amorphe, en particulier les propriétés mécaniques dynamiques et les propriétés de volume sont fortement dépendantes de l'histoire thermique du matériau.

De nombreux auteurs [1] [10] ont imposé aux éprouvettes des traitements de recuit, avant toute étude de leurs propriétés dilatométriques ou mécaniques, afin de conférer au matériau un état de référence reproductible ; et de même, KASTNER a effectué de tels traitements à propos de l'étude des propriétés diélectriques de l'acétate de polyvinyle [14] [15] [16] [17].

Parallèlement, et dans le même but, nous avons été conduits, à la suite d'expériences préliminaires, à imposer au disque-éprouvette de polymère un traitement de recuit à une température supérieure à la température de transition

vitreuse, à l'aide d'un moule approprié. Dans le cas de l'acétate et du chlorure de polyvinyle, une température de recuit supérieure d'environ 20 °C à la température de transition vitreuse s'est révélée tout-à-fait satisfaisante et compatible avec une bonne reproductibilité pour les isothermes (ϵ' , $\log f$)_T et (ϵ'' , $\log f$)_T et d'une façon générale, pour l'ensemble des courbes d'évolution avec le temps obtenues pour ϵ' et pour ϵ'' (voir § 4.3.3. et 4.4.2.).

Le moule circulaire utilisé lors des circuits a été réalisé en verre spécial Pyrex [18]. Il se compose essentiellement :

- . d'un anneau de verre à faces parallèles de dimensions intérieures très légèrement supérieures à celles adoptées pour les disques de polymère,

- . de deux plaques circulaires en verre épais qu'on applique avec une pression suffisante, pendant le recuit, sur l'anneau et le disque, en emprisonnant celui-ci.

Le démoulage s'effectue rapidement à l'air ambiant. Le disque est aussitôt inséré, au contact, entre les plateaux du condensateur de mesure, en évitant toute lame d'air, la cellule ayant été portée au préalable à la température d'étude choisie. L'ensemble des opérations ainsi réalisées : démoulage puis transfert à l'ambiance du disque dans la cellule, a été souvent improprement appelée « trempe » par d'autres auteurs. On peut abaisser à quinze secondes le temps qui s'écoule entre le moment où le disque est extrait de son moule à la température du recuit et le début des mesures isothermes, ce qui rapproche des conditions d'une véritable trempe.

4.2.2. Relevés, aux températures supérieures à la température de transition vitreuse dilatométrique, des courbes de dispersion et d'absorption diélectriques

Aux températures nettement supérieures à la température de transition vitreuse dilatométrique, les relevés des courbes de dispersion et d'absorption diélectrique, représentant la variation de ϵ' et de ϵ'' en fonction de la fréquence ou de la température, ne font apparaître aucune évolution autre que celle liée à l'acquisition de l'équilibre de température, après démoulage, transfert à l'ambiance puis insertion du disque

dans la cellule de mesure portée à la température fixe choisie [18]. Les définitions précises des valeurs de ϵ' et de ϵ'' à l'équilibre ne peuvent être obtenues que grâce à la régulation imposée à la température de la cellule. A titre d'exemple, cette régulation à mieux que le 1/10 °C [18] permet de connaître, dans le cas de l'acétate et du chlorure de polyvinyle, la constante diélectrique ϵ' et le facteur de pertes ϵ'' , mesurés à 20 Hz dans un domaine de températures supérieures à T_g large d'une trentaine de degrés, à mieux que $\pm 0,03$ unité ou ± 1 % en valeur relative pour ϵ' et pour ϵ'' à mieux que $\pm 2.10^{-3}$ unité ou ± 1 %.

Les courbes de dispersion et d'absorption correspondant à de tels équilibres ont été relevées, dans le cas de l'acétate de polyvinyle, aux températures supérieures à 35 °C environ (figure 5) et, dans le cas du chlorure de polyvinyle, aux températures supérieures à 75 °C environ (figure 9).

Les résultats obtenus pour l'acétate de polyvinyle concordent d'une manière satisfaisante avec ceux donnés par d'autres auteurs comme ISHIDA et coll. [19] et KASTNER et DITTMER [16].

En ce qui concerne le chlorure de polyvinyle, des désaccords partiels ont été observés entre nos relevés et ceux de ISHIDA [20]. Ils proviennent essentiellement à notre avis de la présence de stabilisant et autres impuretés au sein du polymère, susceptibles d'entraîner l'apparition d'un phénomène de conductivité en courant continu, modifiant essentiellement l'allure des zones d'absorption isothermes α [18].

4.2.3. Evolutions isothermes des courbes de dispersion et d'absorption diélectriques

Par contre, aux températures voisines de T_g ou inférieures à T_g , les relevés à fréquence fixe font apparaître, grâce à la précision et à la fidélité de notre appareillage, des évolutions sensibles pour ϵ' et ϵ'' à la suite de « trempes ». Ces évolutions se traduisent par une décroissance plus ou moins rapide de ϵ' et de ϵ'' , selon la température fixe imposée au disque, au cours de la contraction isotherme qu'il subit à cette même température entre les armatures du condensateur. Elles apparaissent sur les représentations soit par courbes isothermes, soit par courbes « isofréquences ».

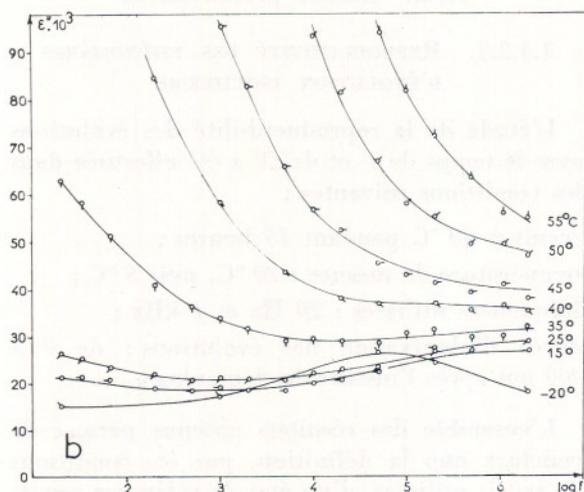
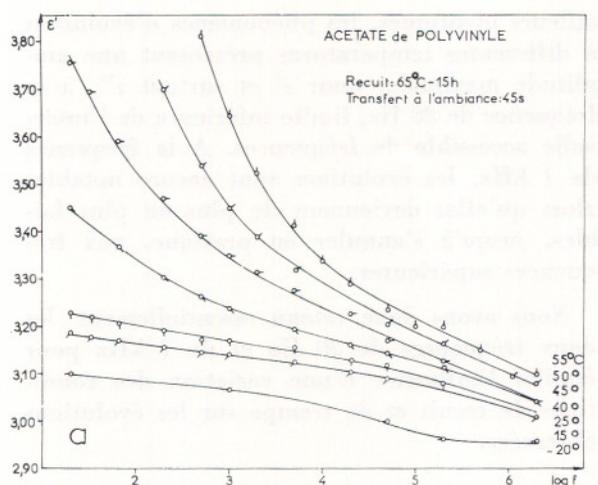


Fig. 5. — Courbes isothermes de dispersion (a) et d'absorption (b) diélectriques correspondant, aux températures supérieures à T_g , à des valeurs d'équilibre pour ϵ' et pour ϵ'' , et obtenues, aux températures voisines ou inférieures à T_g , au bout de 400 mn après l'instant du démoulage pris pour origine des temps. cas de l'acétate de polyvinyle.

Or, on sait [1] que, dans le cas des polymères amorphes, aux températures de l'intervalle envisagé voisines de T_g par valeur inférieure, correspondent sur la plupart des courbes d'absorption « isofréquences » une région d'absorption située au pied de la zone α , entre cette zone située à droite sur la figure et la zone β située à gauche (figures 6 et 10). Cette région se caractérise par une amplitude relativement faible de l'absorption diélectrique au

regard du maximum de la zone β et surtout de celui de la zone α . C'est précisément cette région qui est le siège des évolutions observées dans leur plus grande amplitude : d'où le souci que nous avons eu d'apporter aux appareils de mesure les perfectionnements en précision et fidélité sommairement décrits au § 3.

Par ailleurs, toute correction nécessitée par la création d'une lame d'air pendant la contraction isotherme du disque-éprouvette dès son insertion entre les armatures du condensateurs de mesure a été apportée à l'évaluation de ϵ' comme à celle de ϵ'' [18].

4.2.4. Cinétique d'obtention de l'équilibre thermique à la température d'évolution

Des essais préliminaires nous ont montré que l'opération de transfert à l'ambiance, lorsque son déroulement n'est pas contrôlé, était susceptible d'entraîner des irréproductibilités notables dans le relevé des évolutions isothermes de ϵ' et de ϵ'' à fréquence fixe.

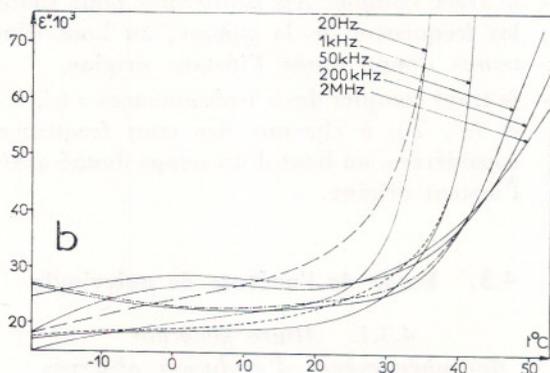
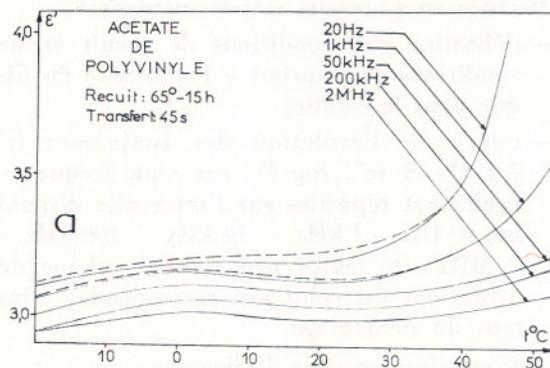


Fig. 6. — Courbes isofréquences de dispersion (a) et d'absorption (b) correspondant aux courbes isothermes (cf. fig. 5) : cas de l'acétate de polyvinyle.

Nous avons donc été amenés à étudier au préalable les conditions de reproductibilité de telles cinétiques observées pour ϵ' et ϵ'' [18].

Il ressort de ces études que les évolutions observées pour ϵ' et pour ϵ'' peuvent être considérées comme réellement isothermes à partir de quelques minutes seulement après l'insertion du disque éprouvette dans la cellule : elles correspondent alors bien à la température de cellule mesurée.

L'équilibre thermique est ici atteint beaucoup plus vite que lors des études antérieures sur l'évolution de propriétés mécaniques [10] ou diélectriques [14] [16] de polymères pour lesquelles les équilibres étaient réalisés respectivement au bout de 30 et 90 minutes.

4.2.5. Processus expérimental utilisé pour l'étude des cinétiques d'évolution

L'étude de l'évolution isotherme, consécutive à une « trempe », des propriétés diélectriques de chacun des polymères choisis a donc été effectuée en plusieurs étapes successives.

- définition des conditions de recuit et des conditions de transfert à l'ambiance du disque dans la cellule,
- relevé de l'évolution des isothermes (ϵ' , $\log f$)_T et (ϵ'' , $\log f$)_T sur cinq fréquences également réparties sur l'intervalle disponible 20 Hz — 1 kHz — 50 kHz — 200 kHz — 2 MHz ; le temps pris comme origine des évolutions est celui qui correspond à l'instant du démoulage.

Il est alors possible d'effectuer :

- le tracé complet des isothermes pour toutes les fréquences de la gamme, au bout d'un temps donné après l'instant origine,
- le tracé complet des « isofréquences » (ϵ' , T)_f et (ϵ'' , T)_f à chacune des cinq fréquences considérées, au bout d'un temps donné après l'instant origine.

4.3. Etude de l'acétate de polyvinyle

4.3.1. Allure générale des phénomènes d'évolution observés

Nous avons observé que, pour des conditions expérimentales de recuit et de transfert par

ailleurs identiques, les phénomènes d'évolution à différentes températures présentent une amplitude maximale, pour ϵ' et surtout ϵ'' , à la fréquence de 20 Hz, limite inférieure de l'intervalle accessible de fréquences. A la fréquence de 1 kHz, les évolutions sont encore notables alors qu'elles deviennent de plus en plus faibles, jusqu'à s'annuler en pratique, aux fréquences supérieures.

Nous avons donc retenu essentiellement les deux fréquences de 20 Hz et de 1 kHz pour étudier l'influence d'une variation des conditions de recuit et de trempe sur les évolutions observées.

4.3.2. Etudes préliminaires

4.3.2.1. REPRODUCTIVITÉ DES PHÉNOMÈNES D'ÉVOLUTION ISOTHERME

L'étude de la reproductibilité des évolutions avec le temps de ϵ' et de ϵ'' a été effectuée dans les conditions suivantes :

- recuit à 50 °C pendant 15 heures ;
- température de mesure : 20 °C, puis 5 °C ;
- fréquences utilisées : 20 Hz et 1 kHz ;
- durée d'observation des évolutions : de 7 à 400 mn après l'instant du démoulage.

L'ensemble des résultats obtenus permet de conclure que la définition, par les conditions de recuit utilisées, d'un état de référence reproductible est effectivement acquise [18].

4.3.2.2. INFLUENCE DU TEMPS DE TRANSFERT DU DISQUE A L'AIR AMBIANT

Il est apparu que le temps de transfert du disque (démoulage, puis insertion entre les armatures du condensateur de mesure) n'avait pas une influence sensible sur les évolutions observées dans les conditions expérimentales indiquées ci-dessus, pour autant que cet intervalle de temps n'excède pas 3 minutes [18].

Aussi, pour rendre significative l'étude de ces évolutions et par commodité, nous avons retenu pour le temps de transfert une valeur d'environ 45 secondes, lors des relevés systématiques.

4.3.2.3. INFLUENCE DU TRAITEMENT DE RECUIT

A la suite d'une étude préliminaire portant sur l'observation à 20 °C puis à 5 °C des évolutions de ϵ' et de ϵ'' après transfert de 1 minute et pour des conditions variables de recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse, des conclusions de deux ordres ont pu être dégagées [18] :

- la durée du recuit n'a pas d'influence sensible sur la cinétique des évolutions tout au moins tant qu'elle reste supérieure à 3 h,
- la variation de la température de recuit sur un intervalle d'une trentaine de degrés au-dessus de la température de transition vitreuse n'a pas non plus de répercussion sur la cinétique des mêmes évolutions.

4.3.3. Etude d'ensemble des évolutions de ϵ' et de ϵ'' dans l'intervalle de températures (-20 °C, 55 °C) encadrant la température de transition vitreuse

Les isothermes et les « isofréquences » obtenues, pour ϵ' et pour ϵ'' , 10 mn et 400 mn après l'instant du démoulage à la suite de recuits du disque de polymère à une température d'en-

viron 65 °C pendant une quinzaine d'heures, suivis de transferts à l'ambiance suffisamment courts (45 s) ont été représentées sur les figures 5 et 6. Ces courbes ont été déterminées d'après les courbes d'évolution aux différentes températures dont quelques unes ont été représentées sur la figure 7 [18].

La figure 5 représente les isothermes obtenues pour l'acétate de polyvinyle entre -20 °C et 55 °C. La zone d'absorption β se caractérise nettement par son maximum situé sur la partie droite des isothermes relevées entre -20 °C et 40 °C. Au-dessus de 40 °C, elle est masquée par le pied de la zone α , qui se caractérise par une absorption diélectrique considérablement plus importante et se déplace vers la droite [1].

La figure 6 met essentiellement en évidence le pied de la zone α située cette fois à droite sur les isofréquences et la zone β visible sur la partie gauche des courbes, à 200 kHz et 2 MHz.

Les figures 5 et 6 montrent l'absence d'évolution pour ϵ'' aux fréquences les plus élevées de la gamme utilisée ainsi qu'aux températures supérieures à 35 °C. Le fait que les évolutions observées soient maximales à 20 Hz laisse prévoir que celles-ci sont plus importantes encore

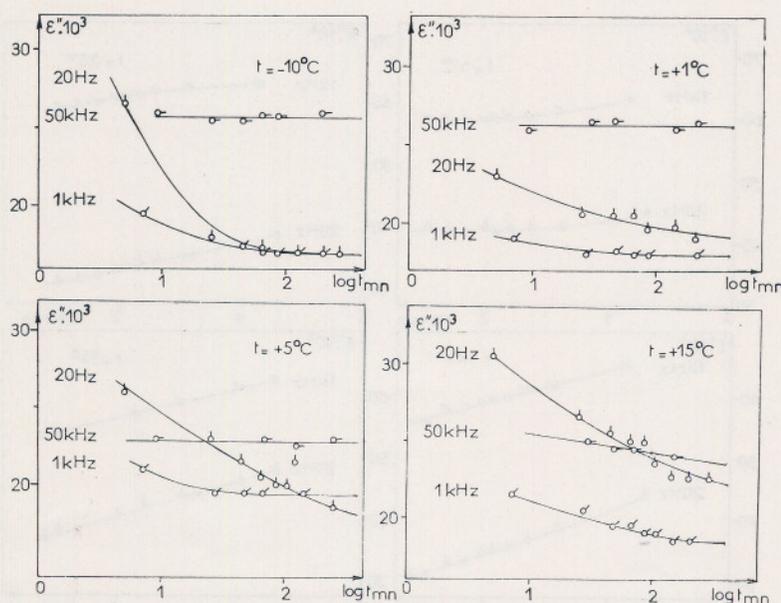


Fig. 7. — Evolutions isothermes du facteur de perte ϵ'' , aux températures et aux fréquences indiquées, après recuits du disque d'acétate de polyvinyle à 65 °C pendant 15 heures, puis transferts de 45 secondes à l'air ambiant, du disque dans la cellule de mesure.

aux fréquences inférieures pour une température identique ; c'est ce qu'a montré KÄSTNER [14] [16] aux fréquences comprises entre 0,2 Hz et 20 Hz.

4.4. Etude du chlorure de polyvinyle

4.4.1. Comparaison avec l'acétate de polyvinyle

Comme pour l'acétate de polyvinyle, des évolutions avec le temps ont été observées pour ϵ' et ϵ'' à la suite de recuits à des températures supérieures à la température de transition vitreuse dilatométrique, suivis de « trempes » à des températures inférieures à T_g . Ces évolutions ont été suivies plus particulièrement à 20 Hz, fréquence pour laquelle elles présentent encore la plus grande amplitude, pour devenir négligeable à 2 MHz [18].

Les conditions de reproductibilité de ces évolutions et l'influence sur ces évolutions des conditions de recuit comme celle du temps de transfert ont été étudiées d'une façon analogue à ce qui a été réalisé dans le cas de l'acétate de polyvinyle : des conclusions semblables ont été établies, néanmoins plus restrictives.

En effet, au cours de recuits effectués à une température suffisamment élevée et pour une durée assez longue, le chlorure de polyvinyle, à la différence de l'acétate de polyvinyle, est susceptible de voir se modifier son taux de cristallinité, ou même de se dégrader partiellement : ceci peut fausser les résultats de la comparaison entre les divers aspects cinétiques de son comportement diélectrique. Aussi avons-nous imposé des recuits minimaux.

Enfin, des résultats identiques ont été encore obtenus dans les mêmes conditions, aux températures supérieures et inférieures à T_g , pour deux disques différents de chlorure de polyvinyle usinés dans la même plaque.

4.4.2. Etude des réseaux d'isothermes et d'isofréquences

A la suite d'études préliminaires, nous avons choisi une température de 90 °C comme température de recuit à laquelle, à chaque opération, a été porté le disque de chlorure de polyvinyle pendant une quinzaine d'heures. Nous avons ensuite observé les évolutions isothermes de ϵ' , et de ϵ'' pour une série de températures échelonnées de 5 °C en 5 °C entre

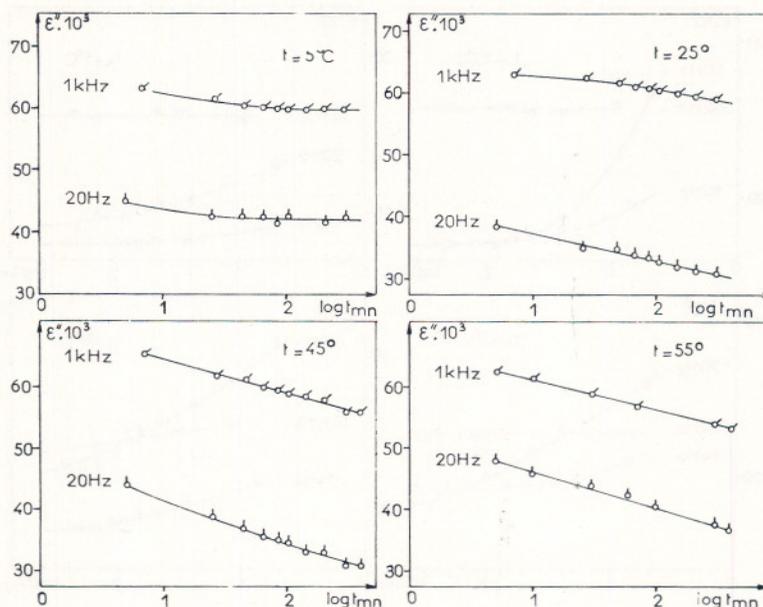


Fig. 8. — Evolutions isothermes de ϵ'' , aux fréquences et aux températures indiquées, après recuits du disque de chlorure de polyvinyle à 90 °C, pendant 15 heures, puis transferts de 45 secondes à l'air ambiant.

5 °C et 85 °C encadrant la température de transition vitreuse, à la suite de transferts du disque à l'air ambiant d'une durée fixée à 45 secondes (figure 8).

A partir de ces relevés, les réseaux d'isothermes correspondant à ces températures ont été tracés pour ϵ' et pour ϵ'' (figure 9) au bout de temps respectivement égaux à 10 minutes et 400 minutes après l'instant du démoulage. Corrélativement, la figure 10 représente les isofréquences correspondantes obtenues au bout des mêmes intervalles de temps.

De la comparaison de ces évolutions, il ressort que, pour ϵ' comme pour ϵ'' , l'évolution offre une amplitude maximale aux basses fréquences et en particulier à 20 Hz, et aux températures inférieures à T_g , entre 45 °C et 65 °C.

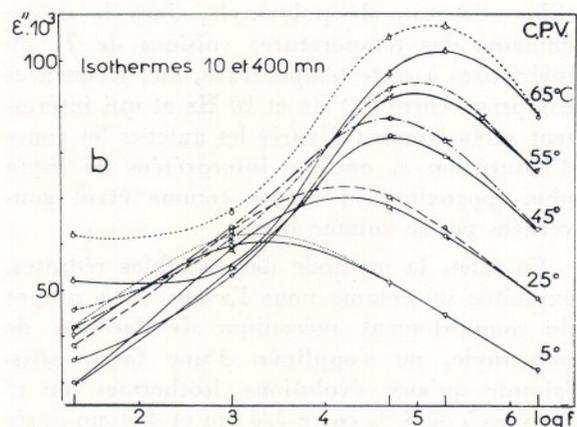
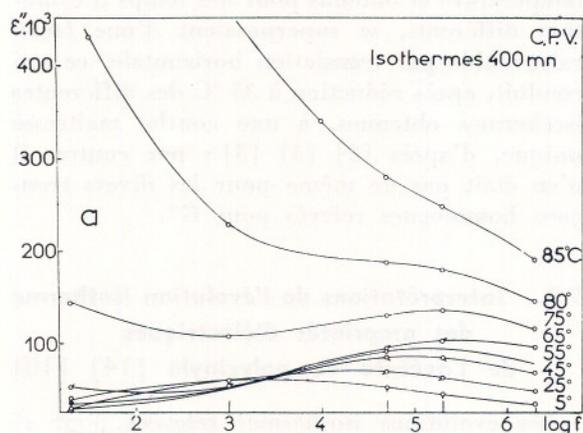


Fig. 9. — Courbes isothermes d'absorption obtenues 10 mn et 400 mn après l'instant origine : cas du chlorure de polyvinyle.

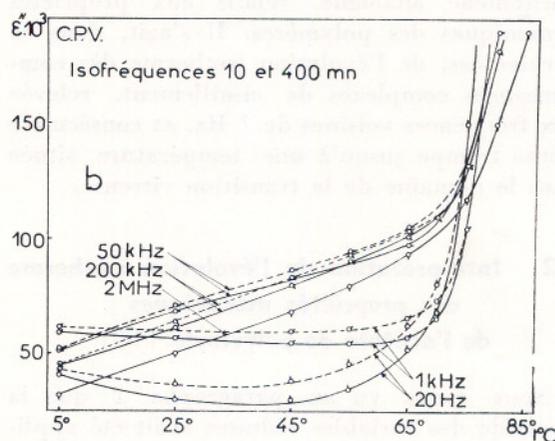
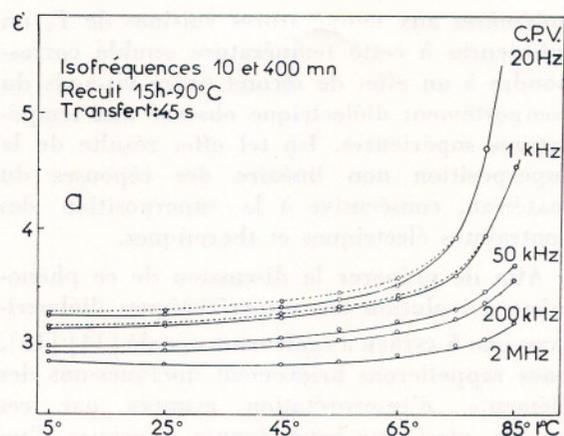


Fig. 10. — Courbes isofréquences de dispersion (a) et d'absorption (b) correspondant aux courbes isothermes obtenues pour le chlorure de polyvinyle (cf, fig. 9).

Nous signalons simplement ici que, sur la foi d'une excellente concordance entre deux isothermes relevées à la même température de 45 °C pour ϵ' comme pour ϵ'' entre le début et la fin du tracé de l'ensemble du réseau d'isothermes, ni variation de cristallinité, ni dégradation n'ont, semble-t-il, affecté le disque-épreuve.

5. ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

5.1. Introduction

Le phénomène d'évolution isotherme que présentent les caractéristiques diélectriques des

polymères aux températures voisines de T_g ou inférieures à cette température semble correspondre à un effet de second ordre vis-à-vis du comportement diélectrique observé aux températures supérieures. Un tel effet résulte de la superposition non linéaire des réponses du matériau, consécutive à la superposition des contraintes électriques et thermiques.

Afin de préparer la discussion de ce phénomène d'évolution des caractéristiques diélectriques que KÄSTNER a également signalé [14] [16], nous rappellerons brièvement quelques-uns des éléments d'interprétation avancés par cet auteur, ainsi que ceux donnés à propos d'un phénomène analogue, relatif aux propriétés dynamiques des polymères. Il s'agit, dans ce dernier cas, de l'évolution isotherme des complaisances complexes de cisaillement, relevée aux fréquences voisines de 1 Hz, et consécutive à une trempe jusqu'à une température située dans le domaine de la transition vitreuse.

5.2. Interprétation de l'évolution isotherme des propriétés mécaniques de l'acétate de polyvinyle [10]

Nous avons vu au paragraphe 2 que la méthode des variables réduites avait été appliquée avec succès à la description des variations, avec la température et la fréquence, des modules de cisaillement G' et G'' de l'acétate de polyvinyle, aux températures voisines de T_g ou inférieures à cette température. Ce résultat repose sur l'hypothèse selon laquelle G' et G'' dépendent d'un paramètre interne de structure unique décrit habituellement sous le nom de volume libre.

Il faut toutefois noter que le volume libre est défini ici, aux températures voisines de T_g , par des caractéristiques f_g et α_f [6] [7] [18] sensiblement différentes de celles qui permettent l'application de la même méthode aux températures nettement supérieures. Ceci tendrait à limiter la signification physique de f_g en tant que valeur prise à l'équilibre de structure, autour de la température de transition vitreuse, par le paramètre interne de structure considéré comme unique et appelé taux de volume libre : une telle grandeur ne saurait être définie que d'une façon unique.

Cette difficulté se précise lorsqu'on analyse les évolutions isothermes des caractéristiques mécaniques G' et $tg \delta$ consécutives à une trempe de l'éprouvette à une température voisine de T_g ou inférieure à cette même température. Il a été en effet supposé, pour ce faire, que G' et $tg \delta$ dépendaient au premier chef, dans ces conditions, du volume libre seul, l'évolution de ces caractéristiques avec le temps ou leur variation avec la température n'étant alors qu'un reflet de la variation du volume libre en fonction de ces deux paramètres.

Cette hypothèse implique que les évolutions de ces caractéristiques aux diverses fréquences devraient faire intervenir des constantes de temps identiques.

Or, les auteurs ont bien constaté que les tronçons des spectres de G' , relatifs à une même température et obtenus pour des temps d'évolution différents, se superposaient d'une façon raisonnable par translation horizontale, ce qui conduit, après réduction à 35 °C des différentes isothermes obtenues, à une courbe maîtresse unique, d'après [2] [3] [5] ; par contre, il n'en était pas de même pour les divers tronçons homologues relevés pour G'' .

5.3. Interprétations de l'évolution isotherme des propriétés diélectriques de l'acétate de polyvinyle [14] [16]

Les évolutions isothermes relevées pour ϵ'' au cours de contractions isothermes d'un échantillon d'acétate de polyvinyle, dans le même domaine des températures voisines de T_g ou inférieures à cette température, aux fréquences comprises entre 0,2 Hz et 20 Hz et qui intéressent exclusivement d'après les auteurs les zones d'absorption α , ont été interprétées de façon plus approximative encore comme étant gouvernées par le volume libre.

En effet, la méthode des variables réduites, exploitée ici comme nous l'avons vu à propos du comportement mécanique de l'acétate de polyvinyle, ne s'applique d'une façon satisfaisante qu'aux évolutions isothermes de ϵ'' relevées à 32,5 °C entre 126 mn et 400 mn après la trempe. Par contre, aux températures inférieures à T_g , des désaccords interviennent au niveau du paramètre a_f qui permet la super-

position, par translation le long de l'axe des temps, des tronçons d'isothermes obtenus au bout de 126 mn, avec les tronçons obtenus au bout de 400 mn aux mêmes températures. Des écarts de plus en plus importants sont observés, quand la température s'abaisse, entre les valeurs expérimentales obtenues pour a_t et les valeurs de a_t calculées dans l'hypothèse où le volume libre gouverne seul l'ensemble du comportement diélectrique [18].

5.4. Analyse de nos résultats expérimentaux

Les interprétations précédentes se sont ainsi heurtées à la non-application d'une extension de la méthode des variables réduites à la description des évolutions isothermes de ε'' observées pour l'acétate de polyvinyle aux températures inférieures à T_g .

Cet insuccès semble provenir, en partie au moins, de l'application d'une méthode de description caractéristique d'un comportement linéaire à des phénomènes qui ne possèderaient pas ce caractère de linéarité [21].

Il peut être en fait le reflet de l'impossibilité, devant laquelle on se trouve, d'interpréter un tel comportement diélectrique par le recours à un seul paramètre de structure tel que le volume libre.

Nous avons donc abandonné toute tentative d'interprétation utilisant un tel concept pour nous attacher à une étude comparative des évolutions isothermes de ε'' , observées à différentes températures et à différentes fréquences. Cette étude devrait en principe permettre de décider si un seul paramètre interne suffit ou non à l'analyse du comportement diélectrique étudié.

5.4.1. Comparaison des cinétiques d'évolution du facteur de pertes

5.4.1.1. ACÉTATE DE POLYVINYLE

Si l'on considère les évolutions isothermes de ε'' représentées en partie sur la figure 7, les constatations suivantes peuvent être faites, compte tenu de la relative précision avec laquelle la cinétique de chaque évolution a été déterminée.

Les courbes d'évolution obtenues à une même température, pour les différentes fréquences indiquées, pourraient sembler, au premier abord, affines les unes des autres.

Si néanmoins, on évalue à chaque température et à chaque fréquence le temps au bout duquel l'évolution de ε'' , observée en fonction du logarithme du temps, atteint le 1/4, la moitié ou les 3/4 de son amplitude, mesurée entre 7 et 300 minutes, il apparaît que :

— Les temps d'évolution « apparents » $t_{1/4}$, $t_{1/2}$, $t_{3/4}$ mesurés à 20 Hz et à 1 kHz entre -10°C et 30°C passent par un maximum aux températures inférieures à T_g pour redécroître ensuite lorsque la température se rapproche de T_g (figure 11 a).

Ce maximum doit vraisemblablement correspondre au fait que, dans le domaine de

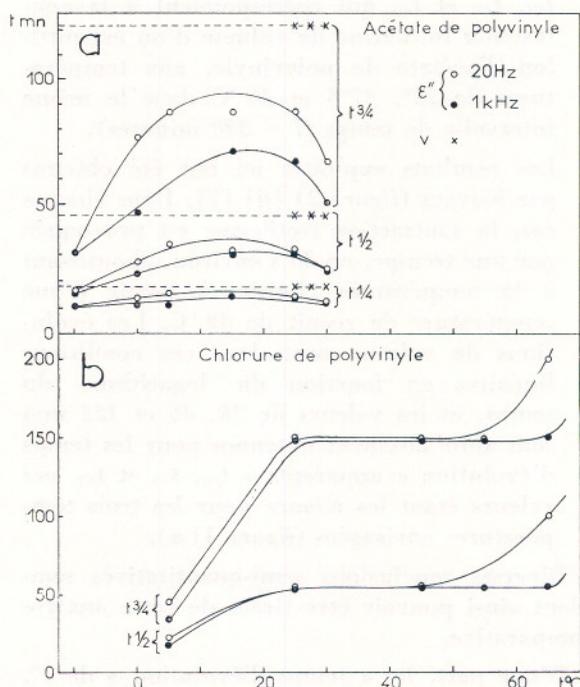


Fig. 11. — Variation, avec la température, des temps au bout desquels ε'' atteint respectivement, à 20 Hz et à 1 kHz, le 1/4, la moitié et les 3/4 de son amplitude, mesurée sur les intervalles de temps suivants : a. entre 7 mn et 300 mn dans le cas de l'acétate de polyvinyle, b. entre 7 mn et 400 mn dans le cas du chlorure de polyvinyle.

Comparaison avec l'évolution du volume spécifique de l'acétate de polyvinyle.

- températures considéré, l'équilibre de structure n'est pas atteint au bout de 300 mn.
- Il faut noter ici que ces temps d'évolution, par exemple $t_{3/4}$, ne sont pas identiques, d'une fréquence à l'autre, pour une même température.
 - A la fréquence de 20 Hz, $t_{1/4}$, $t_{1/2}$ et $t_{3/4}$ atteignent leur maximum sensiblement à la même température de 15 °C, mais à 1 kHz, le maximum commun semble correspondre à une température plus élevée, voisine de 20 °C. Il est difficile d'affirmer qu'une telle différence est significative, mais elle constitue néanmoins un premier indice qui tendrait à montrer que les caractéristiques diélectriques mesurées à 20 Hz et 1 kHz ne dépendent pas des mêmes paramètres de structure.
 - Nous avons calculé par ailleurs le temps $t_{1/4}$, $t_{1/2}$ et $t_{3/4}$ qui correspondent à la contraction isotherme de volume d'un échantillon d'acétate de polyvinyle, aux températures de 25°, 27°5 et 30 °C dans le même intervalle de temps (7 - 300 minutes).

Les résultats exploités ici ont été obtenus par KOVACS (figure 2) [6] [7]. Dans chaque cas, la contraction isotherme est provoquée par une trempe, en 30 s environ, aboutissant à la température choisie, à partir d'une température de recuit de 40 °C. Les évolutions de volume sont dans ces conditions linéaires en fonction du logarithme du temps, et les valeurs de 18, 46 et 122 mm sont alors aisément obtenues pour les temps d'évolution « apparents » $t_{1/4}$, $t_{1/2}$ et $t_{3/4}$, ces valeurs étant les mêmes pour les trois températures envisagées (figure 11 a).

Diverses conclusions semi-quantitatives semblent ainsi pouvoir être tirées de cette analyse comparative.

D'une part, les « temps d'évolution » de ϵ'' , ainsi déterminés à deux fréquences différentes et à une même température, à partir des portions des courbes d'évolution qui intéressent l'intervalle de temps considéré, sont différents ; ils passent, quand la température croît, par un maximum apparent qui semble différent d'une fréquence à l'autre.

D'autre part, les données cinétiques relevées dans les mêmes conditions pour l'évolution de

volume ne conduisent pas, pour les temps d'évolution correspondants, aux mêmes valeurs que pour l'évolution de ϵ'' (comme nous l'avons vu, l'évolution de ϵ'' reste la même si le temps de transfert du disque reste inférieure à 3 minutes, et en particulier s'il est choisi égal à 45 s ou 30 s comme pour l'évolution de volume).

Si l'ensemble de ces phénomènes cinétiques était lié à l'intervention d'un paramètre de structure unique, les trois résultats correspondant respectivement, aux comportements diélectriques à 20 Hz, à 1 kHz et au comportement de volume, devraient être identiques à une même température.

Il apparaît donc, au moins pour l'acétate de polyvinyle, que l'ensemble des propriétés physiques : propriétés diélectriques, dilatométriques et a fortiori, propriétés mécaniques, ne saurait être quantitativement regroupé dans une description utilisant un seul paramètre de structure.

5.4.1.2. CHLORURE DE POLYVINYLE

Dans le cas du chlorure de polyvinyle, nous n'avons pu disposer de données relatives à l'évolution isotherme de volume aux températures inférieures à T_g . La figure 11 b représente les données cinétiques homologues de celles définies pour l'acétate de polyvinyle et relatives au seul comportement diélectrique.

On constate ainsi que des valeurs raisonnablement concordantes sont obtenues aux températures inférieures à 50° C, tandis qu'aux températures supérieures, les cinétiques d'évolution diffèrent à nouveau notablement.

Les conclusions touchant à l'intervention probable de plusieurs paramètres de structure sont donc ici en partie valables.

Par ailleurs, la comparaison des résultats obtenus pour les deux homopolymères fait ressortir des différences sensibles au niveau de la forme même de la variation des données cinétiques avec la température.

Dans le cas du chlorure de polyvinyle, la croissance des « temps d'évolution » relevée pour ϵ'' aux températures supérieures de l'intervalle pourrait correspondre à l'influence du temps de passage de l'éprouvette à la tempéra-

ture ambiante. Si, dans le cas de l'acétate, ce passage n'apporte que peu de perturbations aux évolutions observées entre 20 °C et 30 °C, par contre, le passage à l'ambiance pendant 40 secondes a pu entraîner pour l'éprouvette de chlorure de polyvinyle, un abaissement de température notable. Entre 50 °C et 70 °C, une dilatation isotherme peut alors se superposer à la contraction rapide préalable, entraînant ainsi pour les courbes d'évolution isotherme diélectriques, observées au-dessus de 50 °C en fonction du logarithme du temps, un changement de concavité des ϵ'' positifs vers les ϵ'' négatifs.

5.4.2. Comparaison de l'amplitude des évolutions du facteur de pertes

5.4.2.1. ACÉTATE DE POLYVINYLE

D'après la figure 5 b, nous avons calculé, aux différentes températures : 0°, 12°5, 25°, 27°5, 30 °C, l'amplitude relative de l'évolution de ϵ'' observée à 20 Hz entre 7 et 300 minutes

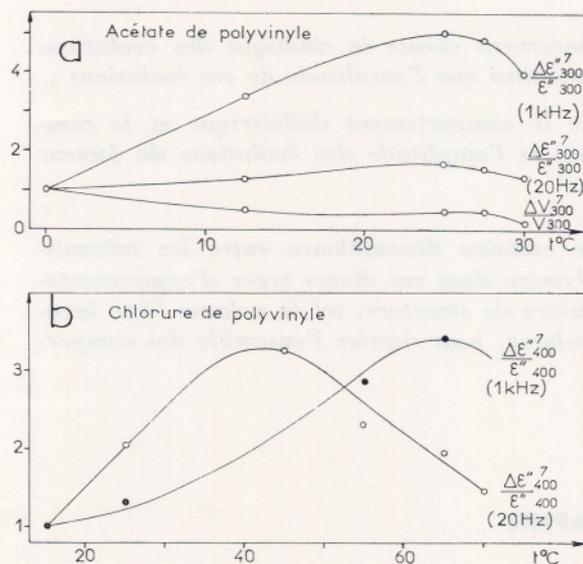


Fig. 12. — Variation comparée des amplitudes relatives de l'évolution isotherme, entre les temps figurés en indice, du facteur de pertes ϵ'' , mesuré à 20 Hz et à 1 kHz, après normation à 1 aux températures respectives de 0 °C (a) et de 15 °C (b).

Dans le cas de l'acétate de polyvinyle, la courbe relative à l'évolution isotherme du volume spécifique observée dans les mêmes conditions expérimentales a été également représentée, à titre de comparaison.

soit $(\epsilon''_7 - \epsilon''_{300}) / \epsilon''_{300}$ ou symboliquement $(\Delta \epsilon''_{300} / \epsilon''_{300})$ et nous avons répété ces calculs pour les évolutions à 1 kHz observées aux mêmes températures et entre les mêmes instants. Nous avons alors obtenu les courbes représentées sur la figure 12 a après réduction à l'unité des amplitudes relatives des évolutions de ϵ'' à 0 °C, observées à 20 Hz et à 1 kHz, et réduction dans les mêmes rapports des données relatives aux autres températures.

Ces courbes présentent chacune un maximum correspondant sensiblement à la même abscisse (23 °C) et semblent affines l'une de l'autre.

Nous avons calculé à titre de comparaison les amplitudes relatives des évolutions isothermes, entre 7 et 300 minutes, du volume spécifique d'un échantillon d'acétate de polyvinyle, à partir des données disponibles sous la forme des courbes représentées sur la figure 2. Les résultats obtenus pour $(V_7 - V_{300}) / V_{300}$ (ou symboliquement $\Delta V_{300} / V_{300}$), ramenés à l'unité pour l'amplitude observée à 0 °C, et réduits dans le rapport ainsi défini aux autres températures, conduisent au tracé d'une courbe représentée également sur la figure 12 a.

De nouvelles différences de comportement se trouvent ainsi mises en évidence, d'une part entre les comportements diélectriques étudiés à 20 Hz et à 1 kHz, et d'autre part entre ces comportements et la contraction de volume : les amplitudes « apparentes » des évolutions isothermes de ϵ'' passent par un maximum vers 25 °C tandis que celle relative à l'évolution de volume reste sensiblement constante vers 25 °C et augmente progressivement aux températures plus basses.

Ce résultat pourrait constituer un nouvel élément qualitatif de preuve que le comportement de volume et le comportement diélectrique ne relèvent pas des mêmes éléments de structure et donc du même paramètre de structure.

5.4.2.2. CHLORURE DE POLYVINYLE

Comme pour l'acétate de polyvinyle, nous avons calculé la variation, avec la température, de l'amplitude relative $\Delta \epsilon''_{400} / \epsilon''_{400}$ de l'évolution de ϵ'' observée à 20 Hz puis à 1 kHz.

Après réduction à l'unité pour les données relatives à 15° C et réduction dans le même rapport des données relatives aux autres températures, nous avons obtenu les deux courbes représentées sur la figure 12 b.

On constate que, malgré l'incertitude avec laquelle elles sont connues, ces courbes sont distinctes l'une de l'autre, et présentent des maxima situés à des températures distinctes de 25 °C.

Il est donc possible de conclure que, là encore, les comportements diélectriques isothermes

observés à 20 Hz et à 1 kHz ne sont pas interprétables par le même mécanisme. Des paramètres de structure différents devraient permettre de traduire ces deux comportements.

Par ailleurs, la comparaison avec les résultats obtenus pour l'acétate de polyvinyle fait apparaître des points de ressemblance touchant à l'existence d'un maximum pour chacune des deux fréquences, mais aussi des divergences, en ce sens que les deux maxima ont sensiblement même abscisse pour l'acétate et des abscisses différentes pour le chlorure.

6. CONCLUSIONS

Ainsi, l'étude de l'évolution isotherme de structure par mesures diélectriques, réalisée sur les deux homopolymères vinyliques choisis, a permis d'établir des différences marquées :

— *pour un même homopolymère, entre les comportements relevés à deux fréquences différentes et qui se traduisent par les évolutions isothermes du facteur de pertes : ces différences ont trait à la cinétique de ces évolutions aux différentes températures et à la variation de leur amplitude avec la température ;*

— *entre les deux homopolymères : elles concernent encore la cinétique des évolutions de leur facteur de pertes à une même fréquence, ainsi que l'amplitude de ces évolutions ;*

— *enfin, pour l'acétate de polyvinyle, entre le comportement diélectrique et le comportement de volume : elles portent sur la cinétique et l'amplitude des évolutions du facteur de pertes et du volume spécifique du polymère.*

Il semble donc légitime de conclure à une certaine dissemblance entre les mécanismes moléculaires mis en jeu pour un même polymère dans ces divers types d'expérimentation, et d'abandonner le recours à un seul paramètre de structure, tel le volume libre invoqué dans l'interprétation du comportement de volume, pour décrire l'ensemble des comportements envisagés.

BIBLIOGRAPHIE

- | | |
|--|--|
| <p>[1] G. GUIROY et R. BUVET, - G. CHAMPETIER, Traité de Chimie Macromoléculaire, chap. 12. Hermann Ed., (sous presse).</p> <p>[2] J.D. FERRY et S. STRELLA, J. Colloid Sci., (1958), 13, 459.</p> <p>[3] M.L. WILLIAMS, J. Phys. Chem., (1955), 59, 95.</p> | <p>[4] J.D. FERRY Viscoelastic properties of polymers, New York. Wiley & Sons, (1961) (en cours de réédition).</p> <p>[5] J.D. FERRY, M.L. WILLIAMS, et E.R. FITZGERALD, J. Phys. Chem. (1955) 59, 403.</p> <p>[6] A.J. KOVACS, Fortschr. Hochpolym. — Forsch, (1963), 3, 394.</p> |
|--|--|

- [7] A.J. KOVACS, *Rheologica Acta*, (1965), 5, 4, 262.
- [8] J.C. ROBINET, Thèse, (1965), Fac. Sci. Paris.
- [9] J.C. ROBINET et R. BUVET - G. CHAMPETIER
Traité de Chimie Macromoléculaire, chap. 7, Hermann Ed. Paris (sous presse).
- [10] A.J. KOVACS, R.A. STRATTON et J.D. FERRY,
J. Phys. Chem. (1963), 67, 152.
- [11] M.L. WILLIAMS, R.F. LANDEL et J.D. FERRY
J. Am. Chem. Soc. (1955), 77, 3701.
- [12] J.C. ROBINET et R. BUVET
Cahier du Groupe Français de Rhéologie, n° 1,
Tome I, avril 1967.
- [13] H.H. MEYER, P.M.F. MANGIN et J.D. FERRY
J. Polymer Sci. Part A, (1965), 3, 1785.
- [14] S. KÄSTNER
Congrès de Chimie Macromoléculaire I.U.P.A.C.,
Prague, (1965), Preprint 542.
- [15] S. KÄSTNER et E. SCHLOSSER
Kolloid-Z.u.z ; Polymere, (1966), 213, 88.
- [16] S. KÄSTNER et M. DITTMER
Kolloid Z.u.Z. Polymere (1965), 204, 74.
- [17] S. KÄSTNER, E. SCHLOSSER et G. KORNER
Kolloid Z.u.Z. Polymere, (1967), 216, 217, 32.
- [18] G. GUIROY
Thèse (1968), Fac. Sci. Paris
- [19] Y. ISHIDA et K. YAMAFUJI, *Kolloid - Z.*, (1961)
177, 97.
- [20] Y. ISHIDA, *Kolloid-Z.*, (1960), 168, 29.
- [21] B. PERSOZ
Introduction à l'étude de la rhéologie, Dunod.
Paris (1960).
- [22] V.V. DANIEL
Dielectric relaxation, Academic Press, London et
New York (1967).

Nous remercions vivement la Société Rhône-Poulenc et la Société Pechiney-Saint-Gobain d'avoir eu l'obligeance de nous fournir les divers échantillons des polymères, préparés à notre intention pour cette étude.

L'analyse de tous nos échantillons de polymères par A.T.D. et la mise en forme des disques d'acétate de polyvinyle ont été effectués au Centre de Recherches des Charbonnages de France auquel nous exprimons ici tous nos remerciements.

Relaxation diélectrique de quelques copolymères de butadiène et d'acrylonitrile Etude en fonction de leurs compositions⁽¹⁾

par J. P. NOTTIN

Centre de Recherche Kléber-Colombes

RESUME

Le comportement diélectrique des copolymères de butadiène et d'acrylonitrile lors de leur transition vitreuse, dépend de la teneur en l'un des monomères.

Cet effet de composition ainsi que l'effet de la température sur la vitesse de la transition, peuvent s'interpréter par la plus ou moins grande hétérogénéité chimique de ces produits.

INTRODUCTION

Le but de ce travail est la détermination de l'influence de la composition chimique des copolymères de butadiène-acrylonitrile sur leurs propriétés visco-élastiques. Nous nous sommes spécialement intéressés à la transition vitreuse. Nous avons étudié sa forme ou sa rapidité plutôt que sa simple position sur une échelle de fréquence ou de température, car de nombreux travaux ont déjà fourni des réponses à cette dernière question.

1. MATERIAUX ET METHODE D'ETUDE

Nous avons utilisé des copolymères butadiène-acrylonitrile commerciaux « Hycar » dont les teneurs en acrylonitrile étaient de 18 %, 27 % et 40 %.

La mesure de la permittivité diélectrique était

faite entre 30 Hz et 300 kHz au pont de Schering (Pont G.R.) à différentes températures.

Une cellule à influence totale a été construite au laboratoire pour ces mesures. Ses caractéristiques essentielles sont :

- une faible capacité résiduelle (≈ 12 pF),
- un couplage court au pont de mesure permettant d'abaisser l'inductance parasite,
- un thermostat à circulation permettant de maintenir pendant plusieurs heures la température constante à mieux que $1/4$ °C, et ceci jusqu'à -50 °C.

2. RESULTATS

2.1. Intensité de la polarisation

L'intensité des phénomènes est évidemment une fonction croissante de la teneur en monomère polaire.

(1) Communication au Groupe Français de Rhéologie, le 30 octobre 1968.

De façon quantitative, nous pouvons étudier les permittivités limites ϵ_0 et ϵ_∞ dans les cas où l'extrapolation sur les diagrammes de Cole et Cole est assez précise (produit à 40 % et 27 % d'acrylonitrile).

D'après la théorie de FRÖHLICH-KIRKWOOD [1]), on prévoit une relation :

$$\frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)}{3\epsilon_0} = 4\pi N \mu^2 g / 3kT \quad (1)$$

μ représente le moment dipolaire d'un domaine ;

N est le nombre de ces domaines par unité de volume ;

g le facteur de corrélation, traduit l'interaction entre domaines voisins.

Nous avons donc porté sur la figure 1 le membre de gauche de l'équation [1] multiplié par la température.

Pour le produit contenant 40 % d'acrylonitrile, cette expression est sensiblement constante. En considérant qu'un motif contenant un segment acrylonitrile constitue un domaine dipolaire, on peut calculer un moment apparent de 5,2 Debye. Si l'on compare cette valeur au moment dipolaire d'un alkyl-nitrile (≈ 4 Debye), on voit que le facteur de corrélation est plus grand que 1, c'est-à-dire que le processus d'orientation est fortement coopératif, que les interactions tendent à produire des orientations parallèles.

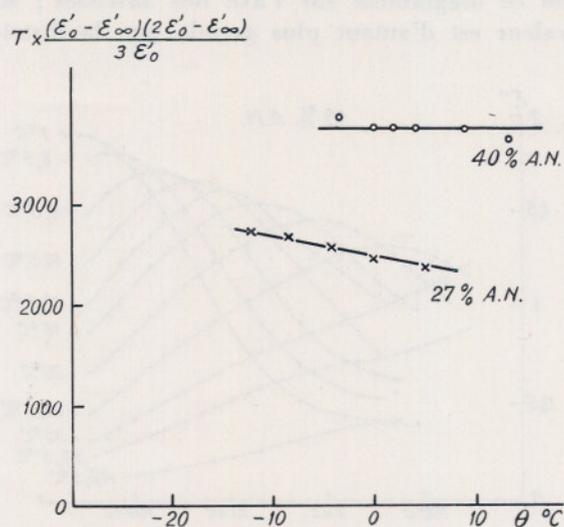


Fig. 1

Pour le produit contenant 27 % d'acrylonitrile, l'expression calculée diminue quand la température augmente, c'est-à-dire que le facteur de corrélation diminue. Ceci montre que, même très au-delà de la transition vitreuse, les propriétés des polymères se rapprochent d'autant plus de celles des liquides simples que la température s'élève.

D'autre part, le rapport des expressions calculées pour les deux copolymères est de 1,46 en moyenne alors que le rapport des teneurs en acrylonitrile est de 1,48, c'est-à-dire pratiquement identique. On peut donc en conclure que le processus d'orientation à l'équilibre dépend peu de la concentration en espèces dipolaires.

2.2. Etude des courbes de transition

Lorsque la température croît, le domaine de relaxation se déplace vers les fréquences plus élevées, tout en subissant dans certains cas des changements de forme.

2.2.1. Déplacement des fréquences maximales d'absorption

En portant les fréquences ν pour lesquelles ϵ'' est maximum, sur un diagramme d'Arrhénius (figure 2), on obtient trois courbes. On peut remarquer que :

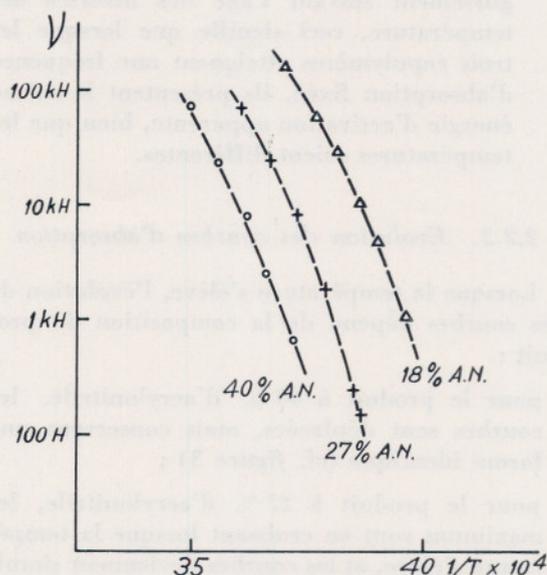


Fig. 2

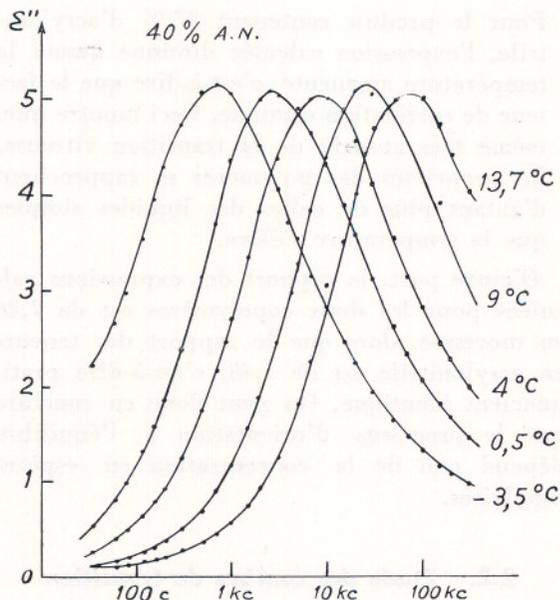


Fig. 3

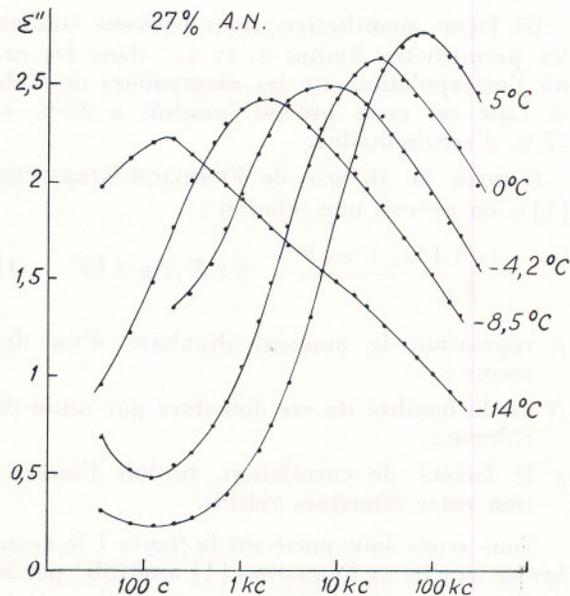


Fig. 4

- 1°) Pour une fréquence donnée, la température de transition s'élève lorsque croît la teneur en acrylonitrile. Cet effet est bien expliqué par les différences de flexibilité des deux constituants des monomères [2].
- 2°) Les trois courbes sont parallèles dans un glissement suivant l'axe des inverses des température, ceci signifie que lorsque les trois copolymères atteignent une fréquence d'absorption fixée, ils présentent la même énergie d'activation apparente, bien que les températures soient différentes.

2.2.2. Evolution des courbes d'absorption

Lorsque la température s'élève, l'évolution de ces courbes dépend de la composition du produit :

- pour le produit à 40 % d'acrylonitrile, les courbes sont déplacées, mais conservent une forme identique (cf. figure 3) ;
- pour le produit à 27 % d'acrylonitrile, les maximum vont en croissant lorsque la température s'élève, et les courbes deviennent simultanément plus étroites (cf. figure 4) ;

· pour le produit à 18 % d'acrylonitrile, l'allure du phénomène est semblable, mais son intensité accrue (cf. figure 5).

Pour rendre les comparaisons quantitatives, on peut utiliser les diagrammes de Cole et Cole, dont un exemple est donné sur la figure 6.

L'expression $\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon''_{max}}$ traduit l'écrasement de ce diagramme sur l'axe des abscisses ; sa valeur est d'autant plus grande que la distri-

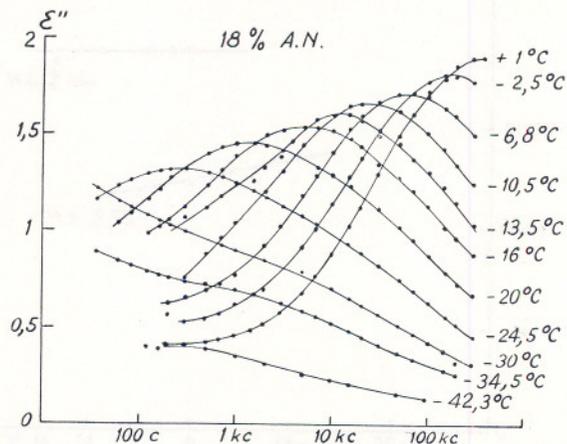


Fig. 5

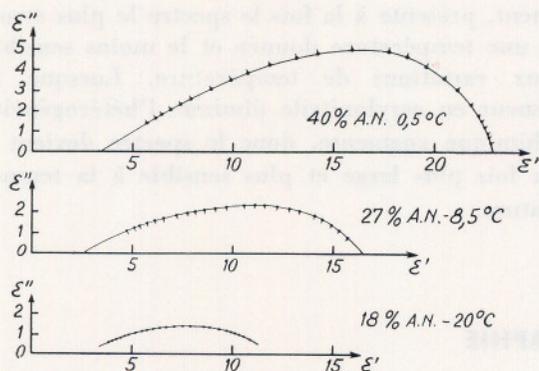


Fig. 6

bution des temps de relaxation est large. Sur la figure 7 on a porté cette expression en fonction de la température.

On constate que :

- . dans tous les cas la distribution des temps de relaxation se rétrécit lorsque la température croît,
- . le produit à 27 % d'acrylonitrile comparé à celui à 40 % d'acrylonitrile présente à la fois la répartition la plus grande à une température fixée, et la plus grande sensibilité à la température.

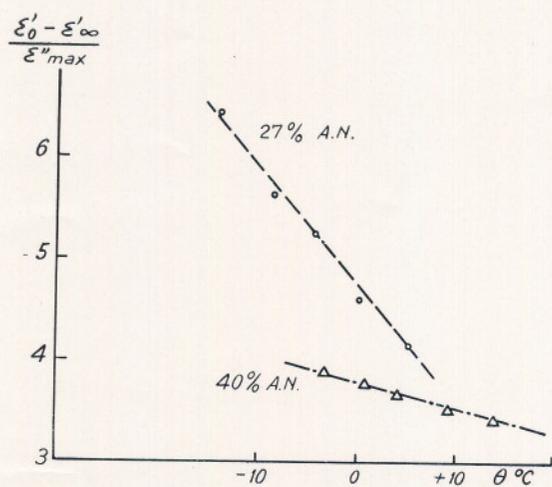


Fig. 7

3. DISCUSSION

3.1. Interprétation phénoménologique

L'interprétation habituelle d'une distribution des temps de relaxation déplacés thermiquement (principe WLF) ne peut être retenue puisque nous avons nettement mis en évidence une modification du spectre par la température. Nous pouvons alors selon le modèle de FRÖHLICH faire intervenir une distribution des énergies d'activation. En effet, ce modèle prévoit que plus la distribution des énergies d'activation sera grande :

- . plus large sera la répartition des temps de relaxation à une température fixée,
- . plus grande sera l'influence de la température sur cette répartition.

3.2. Interprétation moléculaire

Pour justifier le modèle phénoménologique et pour expliquer l'évolution en fonction de la composition, nous devons revenir sur quelques considérations relatives à la cinétique de copolymérisation.

En effet, lorsqu'un copolymère se forme, sa composition instantanée dépend de la composition du mélange de monomères présent à ce moment.

Dans le cas général, ces deux compositions sont différentes, ce qui fait que, au cours de la polymérisation, la composition du produit formé évolue, aux variations aléatoires de structure se superpose dans le temps une hétérogénéité chimique. La combinaison des constantes de vitesse permet cependant de calculer une teneur pour laquelle le copolymère formé a même composition que le mélange de monomère. Pour cette composition dite azéotropique, l'hétérogénéité chimique évoquée disparaît donc.

Or, dans notre cas, il se trouve que la composition azéotropique est justement voisine de 40 % en acrylonitrile [3], et nos copolymères présentent ainsi une hétérogénéité chimique d'autant plus élevée qu'ils sont pauvres en acrylonitrile.

On peut alors établir un parallélisme entre hétérogénéité chimique et distribution des énergies d'activation caractéristiques.

Nous obtenons ainsi une explication cohérente des deux effets de température et de composition. Le produit le plus riche en acrylonitrile, c'est-à-dire le plus homogène chimique-

ment, présente à la fois le spectre le plus étroit à une température donnée et le moins sensible aux variations de température. Lorsque la teneur en acrylonitrile diminue l'hétérogénéité chimique augmente, donc le spectre devient à la fois plus large et plus sensible à la température.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] FROHLICH : Theory of dielectrics, p. 26 et suivantes.
- [2] NIELSEN : Journal of Am. Chem. Soc. 75 p. 1435.
- [3] Encyclopedia of polymers Vol. 2 p. 705.

- Institut National des Sciences Appliquées, Département Mécanique, avenue de Rangueil, 31 — Toulouse.
- Institut Supérieur des Matériaux et de la Construction Mécanique, 3, rue Fernand-Hainaut, 93 — Saint-Ouen.
- Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics, 9, rue La Pérouse, 75 — Paris (16^e).
- Institut Textile de France, 35, rue des Abondances, 92 — Boulogne.
- Le Joint Français, 84-116, rue de Carrières, 95 — Bezons.
- Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 58, bd Lefebvre, 75 — Paris (15^e).
- Laboratoire du Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France, B.P. n° 27 à 60 — Creil.
- Laboratorio de Engenharia de Angola, Caixa Postal 6 500 Luanda, Angola.
- Laboratoire du Génie Electrique, 2, rue Camichel, 31 — Toulouse.
- Laboratoire de Mécanique des Fluides, 2, rue Boussingault, 67 — Strasbourg.
- Laboratoire de Mécanique des So's. Faculté des Sciences, Domaine Universitaire. B.P. n° 29, 38 — Saint-Martin-d'Hères.
- Laboratoire Rhône-Alpes, B.P. n° 269, 38 — Grenoble.
- Lhomargy, S.A., 3, bd de Bellevue, 91 — Draveil.
- Michelin et Cie, place des Carmes, 63 — Clermont-Ferrand.
- The Milton S. Eisenhower Library, Serials Department, The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland 21218, U.S.A.
- Minerais et Métaux, Services Techniques, 28, rue Arthur-Rozier, 75 — Paris (19^e).
- Naphtachimie, Laboratoire, B.P. n° 2, à 13-Lavera.
- National Lending Library for Science and Technology, Walton, Boston Spa (Yorkshire), Angleterre.
- Office National d'Etudes et de Recherches Aéropatiales. 29, av. de la Division Leclerc, 92 — Châtillon.
- L'Oréal, 1, avenue Saint-Germain, 93 — Aulnay-sous-Bois.
- Orta Dogu Teknik Universitesi, Engeenering Fakultesi, Ankara, Turquie.
- Péchiney-Saint-Gobain, Centre de Recherches, 12, rue des Gardinoux, 93 — Aubervilliers.
- Produits Chimiques Péchiney-Saint-Gobain, 63, rue de Villiers, 92 — Neuilly-sur-Seine.
- Régie Nationale des Usines Renault, 10, avenue Emile-Zola, 92 — Billancourt.
- Sangamo Controls Limited, North Bersted, Bognor Regis, Sussex, Angleterre.
- Service ERNUTH, Direction des Etudes et Recherches, E.D.F., Centre des Renardières, 77 — Écuellen.
- Service Etudes Physiques, Société Rhodiacéta, 45, rue Sergent-Michel-Berthet, 69 — Lyon (9^e).
- Service d'Etudes sur la Séparation des Isotopes de l'Uranium, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, B.P. n° 2, 91 — Gif-sur-Yvette.
- SICPA France, B.P. n° 66, 74 — Annemasse.
- Société Anonyme Jean Lamy et Cie, 45, rue Anatole-France, 69 — Villeurbanne.
- Société Commerciale Paulstra, Laboratoire Central, Route de Périn-gondas, 28 — Châteaudun.
- Société d'Equipement Industriel Electro-Mécanique, 8, rue Polonceau, 75 — Paris (8^e).
- Société Ethylène-Plastique, Centre de Recherches, B.P. n° 1, 62 — Mazingarbe.
- Société Kléber-Colombes, 12, rue des Sablons, 75 — Paris (16^e).
- Société Minière et Métallurgique de Penarroya, 12, place Vendôme, 75 — Paris (1^{er}).
- S.N.C.F. Direction des Installations Fixes, 42, rue de Châteaudun, 75 — Paris (9^e).
- Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, Centre de Recherches de Lacq, B.P. n° 34, 64 — Lacq.
- Société Prolabo, 12, rue Pelée, 75 — Paris (11^e).
- Société Rhône-Poulenc, Atelier d'Applications de Vénissieux, 11, avenue de la République, 69 — Vénissieux.
- Techn. Hogeschool, Bibliotheek, Weg — en Waterbouwkunde, Oost-plantsoen 25, Delft (Hollande).
- Unilever Research Laboratory, The Frythe, Welwyn, Hertfordshire, (Angleterre).