P.3

T1793 db

N° d'ordre : 98-28

Année 1998

THESE

Présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

Spécialité : Matériaux Macromoléculaires et Composites

par

Tania RISSON

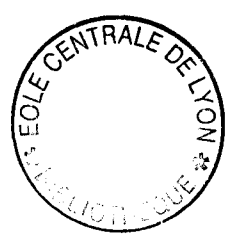
Ingénieur E.C.L.

COMPORTEMENT EN FLUAGE DE COMPOSITES A RENFORT CARBONE ET MATRICES EPOXYDE ET PEEK

Soutenue le 1er Juillet 1998 devant la Commission d' Examen

Jury :

G.BOITEUX
J.CHAUCHARD
R.GAERTNER
J.RENARD (Rapporteur)
M.SALVIA
H.SIBOIS
J.P. SOULIER (Rapporteur)
L.VINCENT



ECOLE CENTRALE DE LYON
LISTE DES PERSONNES HABILITEES A ENCADRER DES THESES
Arrêté du 30.03.92 (Art. 21) et Arrêté du 23.11.88 (Art.21)
MISE A JOUR du 22.12.1998

Directeur : Etienne PASCAUD
Directeur Adjoint - Directeur des Etudes: Léo VINCENT
Directeur Administration de la Recherche : Francis LEBOEUF

LABORATOIRE	NOM-PRENOM	GRADE
CENTRE DE GENIE ELECTRIQUE DE LYON : CEGELY UPRESA 5005	AURIOL Philippe NICOLAS Alain THOMAS Gérard BEROUAL Abderrahmane CLERC Guy KRAHENBUHL Laurent NICOLAS Laurent	PROFESSEUR ECL - - - - - - MAITRE DE CONFERENCES ECL - - - DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS CHARGE DE RECHERCHE CNRS
EQUIPE ANALYSE NUMERIQUE LYON-ST ETIENNE UMR 5585	CHEN Liming MARION Martine MAITRE Jean-François MOUSSAOUI Mohand Arezki MUSY François	PROFESSEUR ECL - - - - - - - - - MAITRE DE CONFERENCES ECL
ICTT	DAVID Bertrand KOULOUMDJIAN M. France	PROFESSEUR ECL PROFESSEUR LYON I
INGENIERIE ET FONCTIONNALISATION DES SURFACES IFOS UMR 5621	CHAUVET Jean- Paul GUIRALDENQ Pierre MARTELET Claude MARTIN Jean-René TREHEUX Daniel VANNES Bernard VINCENT Léo CHOVELON Jean-Marc LANGLADE-BOMBA Cécile NGUYEN Du SALVIA Michelle STREMSDOERFER Guy HERRMANN Jean-Marie JAFFREZIC Nicole PICHAT Pierre SOUTEYRAND Elyane	PROFESSEUR ECL - - - - - - - - - - - - - - - - - - MAITRE DE CONFERENCES ECL - - - - - - - - - - - - DIRECTEUR RECHERCHE CNRS - - - - - - CHARGE DE RECHERCHE CNRS

ECOLE CENTRALE DE LYON
LISTE DES PERSONNES HABILITEES A ENCADRER DES THESES
Arrêté du 30.03.92 (Art. 21) et Arrêté du 23.11.88 (Art.21)
MISE A JOUR du 22.12.1998

LABORATOIRE	NOM-PRENOM	GRADE
LABORATOIRE ELECTRONIQUE, AUTOMATIQUE ET MESURES ELECTRIQUES : **LEAME** **UMR 5512**	BLANCHET Robert	PROFESSEUR ECL
	JOSEPH Jacques	- - -
	LE HELLEY Michel	- - -
	PORTE Louis	- - -
	GAGNAIRE Alain	MAITRE DE CONFERENCES ECL
	HELLOUIN Yves	- - -
	ROBACH Yves	- - -
	GARRIGUES Michel	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS
	HOLLINGER Guy	- - -
	KRAWCZYK Stanislas	- - -
	VIKTOROVITCH Pierre	- - -
	GRENET Geneviève	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
	GENDRY Michel	- - -
	TARDY Jacques	- - -
LABORATOIRE DE TRIBOLOGIE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES : **LTDS** **UMR 5513**	CAMBOU Bernard	PROFESSEUR ECL
	GEORGES Jean-Marie	- - -
	JEZEQUEL Louis	- - -
	SABOT Jean	- - -
	MARTIN Jean-Michel	- - -
	SIDOROFF François	- - -
	DONNET Christophe	MAITRE DE CONFERENCES ECL
	PONSONNET Laurence	- - -
	MATHIA Thomas	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS
	KAPSA Philippe	- - -
	LOUBET Jean-Luc	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
	MAZUYER Denis	- - -
	LOPEZ Jacques	MAITRE DE CONFERENCES UCB
	MIDOL Alain	- - -
	ROUSSEAU Jacques	PROFESSEUR ENISE

ECOLE CENTRALE DE LYON
LISTE DES PERSONNES HABILITEES A ENCADRER DES THESES
Arrêté du 30.03.92 (Art. 21) et Arrêté du 23.11.88 (Art.21)
MISE A JOUR du 22.12.1998

LABORATOIRE	NOM - PRENOM	GRADE
LABORATOIRE DE MECANIQUE DES FLUIDES ET ACOUSTIQUE LMFA UMR 5509	MATHIEU Jean	PROFESSEUR EMERITE
	ARQUES Philippe	PROFESSEUR ECL
	BRUN Maurice	- -
	CHAMPOUSSIN Jean-Claude	- -
	COMTE-BELLOT Geneviève	- -
	JEANDEL Denis	- -
	JUVÉ Daniel	- -
	LEBOEUF Francis	- -
	PERKINS Richard	- -
	ROGER Michel	- -
	SCOTT Jean	- -
	GALLAND Marie-annick	MAITRE DE CONFERENCES ECL
	BATAILLE Jean	PROFESSEUR LYON I
	BUFFAT Marc	- -
	GAY Bernard	- -
	GENCE Jean-Noël	- -
	LANCE Michel	- -
	SUNYACH Michel	- -
	BEN HADID Hamda	MAITRE DE CONFERENCES LYON I
	HAMADICHE Mahmoud	- -
	MOREL Robert	PROFESSEUR INSA
	BERTOGLIO Jean-Pierre	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS
	BLANC-BENON Philippe	- -
	CAMBON Claude	- -
	ESCUDIÉ DANY	CHARGE DE RECHERCHE CNRS
	FERRAND Pascal	- -
	HENRY Daniel	- -
	LE PENVEN Lionel	- -
GSI	AIT EL HADJ Smaïl	PROFESSEUR ECL

AVANT-PROPOS

Ce travail de thèse s'est déroulé au laboratoire IFoS de l'Ecole Centrale de Lyon. Je tiens à en remercier son Directeur, Monsieur D.TREHEUX, pour m'avoir accueillie au sein de son équipe.

Ce travail a été encadré par Madame M.SALVIA : je la remercie pour le suivi et les conseils lors de la rédaction de ce mémoire.

Je remercie également Monsieur L.VINCENT pour son aide constructive lors de la préparation de mon exposé.

J'exprime toute ma reconnaissance à Messieurs SOULIER et RENARD qui ont accordé une attention particulière et sympathique à mes travaux en acceptant d'en être rapporteurs. Je remercie Monsieur GAERTNER pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude, ainsi que Monsieur CHAUCHARD qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier Madame H.SIBOIS, de la société EUROCOPTER, pour l'approvisionnement en composites APC-2 et son aimable participation à mon jury de thèse.

Enfin, je n'oublie pas tous ceux dont la gentillesse et la bonne humeur ont largement contribué à la réalisation de ce travail, et plus particulièrement...un grand merci à : Jean-Michel, Denyse, Sabine, Teresa, Jean-Philippe, Olivier, Cyr, Janick, Edith, Julien...et bien d'autres encore...

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : MATERIAUX ET METHODOLOGIE

1. CONTEXTE DE L'ETUDE ET OBJECTIFS 1

2. MATERIAUX 2

2.1. GÉNÉRALITÉS 2
2.2. COMPOSITES FIBRES DE CARBONE-MATRICE ÉPOXYDE 5
2.3. COMPOSITES FIBRES DE CARBONE - PEEK (APC-2) 9

3. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE 14

3.1. ETUDE PRÉLIMINAIRE 14
3.2. COMPORTEMENT EN FLUAGE 15
3.3. ENDOMMAGEMENT 15
3.4. MODÉLISATION 16

CHAPITRE II : ETUDE PRELIMINAIRE

1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES 17

1.1. SPECTROMÉTRIE MÉCANIQUE 17
1.2. LA FLEXION TROIS POINTS 19

2. RESULTATS 33

2.1. SPECTROMÉTRIE MÉCANIQUE 33
2.2. ANALYSE THERMOMÉCANIQUE STATIQUE 45
2.3. CHOIX DES NIVEAUX DE TEMPÉRATURE POUR LES ESSAIS DE FLUAGE 49

3. CARACTÉRISATION MÉCANIQUE EN TEMPÉRATURE 51

3.1. COMPOSITES RTM 51
3.2. COMPOSITES APC-2 53
3.3. COMPARAISON DES DEUX CLASSES DE COMPOSITES 55
3.4. SYNTHÈSE – CHOIX DE QUATRE NIVEAUX DE CONTRAINTE POUR LES ESSAIS DE FLUAGE 56

4. CONCLUSIONS 56

CHAPITRE III : COMPORTEMENT EN FLUAGE

1. FLUAGE - GÉNÉRALITÉS 59

1.1. DIFFÉRENTS ASPECTS DU COMPORTEMENT EN FLUAGE DES CFRP 62
1.2. INFLUENCE DES CONSTITUANTS 65

2. BANCS DE FLUAGE 67

3. ETUDE DU COMPORTEMENT EN FLUAGE 69

3.1. INFLUENCE DES PARAMÈTRES MATÉRIAUX 70
3.2. INFLUENCE DES CONDITIONS DE SOLLICITATIONS THERMOMÉCANIQUES 77

4. EVOLUTION "STRUCTURALE" DES MATÉRIAUX EN COURS D'ESSAI DE FLUAGE 87

4.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES 87
4.2. MATRICE RTM6 88
4.3. COMPOSITES RTM 93
4.4. COMPOSITES APC-2 95

5. COMPARAISON DES DEUX CLASSES DE COMPOSITES 97

6. CONCLUSION 100

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'ENDOMMAGEMENT

1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES 104

1.1. LES MÉCANISMES DE RUPTURE 104
1.2. CARACTÉRISTIQUES DE LA RUPTURE DES MATÉRIAUX COMPOSITES 105
1.3. SYNTHÈSE ET MÉTHODOLOGIE SUIVIE 107

2. NANOINDENTATION 108

2.1. GÉNÉRALITÉS 108
2.2. ETUDE PRÉLIMINAIRE 109
2.3. CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE 110

3. TECHNIQUES DE SUIVI D'ENDOMMAGEMENT 113

3.1. EMISSION ACOUSTIQUE 114
3.2. MESURES DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE CFRP 115

4. ENDOMMAGEMENT EN FLEXION TROIS POINTS 119

4.1. COMPOSITES UD(90°) ET MATRICE RTM6 119
4.2. COMPOSITES UD(0°) 121
4.3. STRATIFIÉS (±45°) 124
4.4. CONCLUSIONS 128

5. ENDOMMAGEMENT EN FLUAGE 128

5.1. COMPOSITES UD(90°) ET MATRICE RTM6 128
5.2. STRATIFIÉS (±45°) 135

6. CONCLUSION 139

CHAPITRE V : MODELISATION

1. PRINCIPAUX MODELES 141

1.1. APPROCHES PHÉNOMÉNOLOGIQUES 142
1.2. MODÈLE MICROMÉCANIQUE DE PEREZ 149
1.3. SYNTHÈSE 149

2. PREVISION DU COMPORTEMENT A LONG TERME 150

2.1. PRINCIPE DE SUPERPOSITION TEMPS - TEMPÉRATURE - CONTRAINTE 150
2.2. APPROCHE MICROSTRUCTURALE DU COMPORTEMENT EN FLUAGE DES MATÉRIAUX RTM 157

3. CONCLUSION 164

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les excellentes propriétés mécaniques spécifiques des matériaux composites à fibres longues de carbone renforçant une matrice polymérique (CFRP) ont conduit depuis une vingtaine d'années à leur utilisation dans nombre d'applications de haute technologie. Néanmoins, les coûts de matière et de mise en œuvre, ainsi que leur faible résistance aux dommages et la méconnaissance de leur comportement sur du long terme sont les principales limitations à une diffusion encore plus importante.
D'une façon générale, la durabilité de ces matériaux fortement hétérogènes et de grande complexité structurale n'est pas encore maîtrisée alors qu'elle est au cœur des problèmes de sécurité des grandes structures technologiques (aéronautiques et spatiales).
Plus particulièrement, dans le cas de pièces soumises à des conditions d'utilisation impliquant des charges importantes et des températures élevées, une connaissance précise du comportement en fluage devient essentielle pour une conception optimale.

L'enjeu scientifique se situe donc au niveau du développement de méthodes de caractérisation accélérée et de modélisation fiables permettant l'obtention des résultats nécessaires à une extrapolation fiable aux conditions réelles d'utilisation.

Ce travail s'articule autour des points suivants :

Le premier chapitre rappelle le contexte de l'étude et présente les deux classes de composites étudiées, l'une à matrice thermodurcissable (RTM), l'autre à matrice thermoplastique (APC-2). La recherche de matériaux plus tenaces ayant en effet conduit ces dernières années au développement de composites à matrice thermoplastique, l'un des premiers objectifs est ici de comprendre les mécanismes de ruine liés à l'emploi de composites à matrice ductile comparativement à leurs homologues à matrice fragile.
La méthodologie adoptée pour la partie expérimentale est également détaillée.

Le second chapitre constitue une étude préliminaire à la caractérisation du fluage : il conduit à la définition d'un domaine d'expérimentation. L'influence de deux paramètres expérimentaux (contrainte appliquée et température) est considérée.

Le troisième chapitre concerne le comportement en fluage à proprement parler. Les différents aspects du fluage sont analysés et l'influence des conditions de sollicitations est évaluée. Ces différents éléments mettent en évidence la nécessité d'une connaissance précise des dégradations intervenant sous sollicitation thermomécanique. Par ailleurs, une étude de l'évolution structurale des matériaux en cours d'essai complète l'ensemble des résultats obtenus.

Au cours du quatrième chapitre, l'aspect endommagement est abordé en alliant deux types de méthodes : nous avons d'une part utilisé les techniques d'émission acoustique et de mesures de propriétés électriques pour le suivi de l'initiation et de la propagation de dégradations en cours d'essai mécanique, et d'autre part réalisé une analyse par spectrométrie mécanique et expertise des éprouvettes (en microscopie optique et électronique à balayage) afin de caractériser "l'état d'endommagement" des matériaux suite à l'application d'une sollicitation thermomécanique.
L'ensemble des informations ainsi obtenues conduit à l'élaboration d'une carte d'endommagement.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre aborde la prévision du comportement à long terme: une approche basée sur le principe de superposition Temps-Température-Contrainte sera appliquée et complétée par une analyse plus physique inspirée du modèle microstructural de PEREZ.

CHAPITRE I

Matériaux et méthodologie

1. CONTEXTE DE L'ETUDE ET OBJECTIFS 1

2. MATERIAUX 2

2.1. GÉNÉRALITÉS 2
2.1.1. Les fibres de carbone 2
2.1.2. Les matrices polymériques 3
2.1.3. Zones interfaciales 4

2.2. COMPOSITES FIBRES DE CARBONE-MATRICE ÉPOXYDE 5
2.2.1. La matrice époxyde RTM6 5
2.2.2. Les fibres 5
2.2.3. Mise en œuvre 6
2.2.3.1. Procédé R.T.M. - Généralités 6
2.2.3.2. Mise en œuvre de nos matériaux 7

2.3. COMPOSITES FIBRES DE CARBONE - PEEK (APC-2) 9
2.3.1. La matrice PEEK 9
2.3.2. Les fibres 11
2.3.3. Mise en œuvre 12
2.3.4. Transcristallinité 13

3. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE 14

3.1. ETUDE PRÉLIMINAIRE (CHAPITRE II) 14

3.2. COMPORTEMENT EN FLUAGE (CHAPITRE III) 15

3.3. ENDOMMAGEMENT (CHAPITRE IV) 15

3.4. MODÉLISATION (CHAPITRE V) 16

Dans ce premier chapitre, nous situerons le cadre de cette étude. Nous présenterons ensuite les différents types de matériaux considérés ainsi que la méthodologie expérimentale suivie pour une évaluation précise de leur comportement sous sollicitation de fluage.

1. CONTEXTE DE L'ETUDE ET OBJECTIFS

Les recherches pour accroître les performances et la sécurité des pièces composites utilisées dans le domaine de l'aéronautique, ainsi que l'évolution de la réglementation, imposent de développer des moyens d'investigation efficaces concernant le comportement en service et la durabilité des matériaux utilisés pour la réalisation de ces structures.
La durabilité caractérise l'aptitude à résister à la dégradation des propriétés mécaniques, physiques ou chimiques au cours du temps sous divers types de sollicitations. Compte tenu de l'ampleur du sujet, nous n'aborderons dans cette étude que le comportement en fluage de matériaux composites à fibres longues de carbone renforçant une matrice polymérique. Les matériaux composites considérés ici sont utilisés dans la construction de pales d'hélicoptères, moyeux rotor, "structures chaudes"... et travaillent par conséquent dans des conditions sévères de sollicitations mécaniques et environnementales. Pour assurer la sécurité, les pièces sont alors surdimensionnées (intégration d'importants coefficients de sécurité dans la conception des structures), ce qui conduit non seulement à des coûts de revient plus élevés mais également à un poids plus important.
Une utilisation optimisée de ces matériaux demande donc une meilleure connaissance de leur comportement à long terme impliquant nécessairement une étude précise des mécanismes microscopiques qui contrôlent leur comportement macroscopique à l'endommagement.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de mettre au point et de valider une méthodologie de caractérisation permettant une modélisation de l'évolution des caractéristiques (élastiques, endommagement, rupture) des matériaux composites à matrice organique sous divers types de sollicitations. Nous étudierons en particulier l'influence de la contrainte appliquée et de la température lors d'essais de fluage réalisés en flexion trois points. Le but final est de pouvoir prévoir le comportement à long terme à partir d'essais accélérés, c'est-à-dire par extrapolation des résultats obtenus en laboratoire aux conditions réelles d'utilisation.

2. MATERIAUX

2.1. Généralités

Dans la terminologie des matériaux composites, on parle classiquement de trois entités constituantes qui sont : le renfort, la matrice, et l'interface fibre–matrice. Il est évident que les propriétés finales du composite seront fonction des propriétés intrinsèques de ses constituants. L'interface fibre-matrice, bien que n'étant pas, à proprement parler une phase constituante, joue néanmoins un rôle primordial vis-à-vis des propriétés mécaniques finales de la structure puisqu'elle assure la continuité du transfert de charge.

Les matériaux considérés dans cette étude sont des composites structuraux hautes performances, de type polymères à renforts fibreux. Ils trouvent un nombre toujours plus important d'applications dans les industries de haute technologie (aéronautique et spatiale) pour lesquelles des structures légères et résistantes sont requises. Les spécifications souhaitées conduisent alors à sélectionner principalement les fibres de carbone comme renfort en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques.

2.1.1. Les fibres de carbone

Toutes les fibres de carbone sont produites à partir d'un précurseur organique que l'on convertit en carbone. Elles sont généralement fabriquées sous la forme de filaments très fins, dont le diamètre est voisin de 10 µm, et de très grande longueur. Ces filaments sont ultérieurement associés en fils, mèches, tissus, mats... Comme nous venons de le souligner, ces fibres sont essentiellement utilisées comme renfort dans les matériaux composites structuraux en raison de leurs propriétés mécaniques, et plus particulièrement de leur haute résistance à la traction.
Les procédés actuels de fabrication des fibres au stade industriel comprennent tous un traitement thermique associé à une mise en forme à l'échelle macroscopique (morphologie) et à l'échelle microscopique (structure).
Le traitement thermique a pour premier objectif de transformer une substance organique de départ (appelée précurseur) en carbone presque pur. C'est l'étape de pyrolyse, qui se déroule typiquement à des températures comprises entre 400 et 700°C, au cours de laquelle les hétéroatomes sont éliminés et les atomes de carbone participent à des ensembles aromatiques de plus en plus vastes. Les matériaux précurseurs doivent être riches en carbone, filables, pouvoir être rendus infusibles, et leur structure doit pouvoir être orientée parallèlement à un axe. Depuis l'abandon de la rayonne, les précurseurs utilisés sont le polyacrylonitrile (PAN) et le brai dit de mésophase.(Un brai est un mélange d'hydrocarbures plus ou moins lourds; la mésophase est une phase liquide apparaissant vers 400°C). Le procédé industriel actuellement le plus employé est le procédé ex-PAN.
Le filage est opéré par extrusion en présence de fortes contraintes mécaniques et de forts gradients thermiques. Après filage, on réalise une oxydation à basse température de façon à rendre le fil infusible lors de la pyrolyse (stabilisation). Le fil subit ultérieurement des traitements thermiques à hautes températures (carbonisation entre 700 et 1800°C, graphitisation aux températures supérieures).

Enfin, pour améliorer les qualités d'adhérence lorsque la fibre est placée dans la matrice, on effectue un traitement de surface qui est soit une oxydation, soit un film de résine polymérique appelé également ensimage.

2.1.2. Les matrices polymériques

Les polymères sont des matériaux macromoléculaires caractérisés par des valeurs très élevées de la masse moléculaire. Ils constituent une vaste famille de matériaux dont les comportements mécaniques élastiques et thermomécaniques peuvent être très variés.
On peut classer les polymères en deux grandes catégories: les thermoplastiques qui subissent à température plus ou moins élevée un ramollissement ou une "fusion", et les thermodurcissables qui ne "fondent" pas. Ces différences de comportement sont fondamentalement liées à la fonctionnalité des monomères et, par conséquent, à la structure des solides macromoléculaires obtenus.
Dans le premier cas, les macromolécules sont linéaires et sont liées entre elles par des interactions faibles de type Van der Waals. La "fusion" est alors associée à la rupture de ces liaisons sous l'effet de l'agitation thermique. Lorsque la configuration des chaînes s'y prêtent (pas ou peu ramifiées, stéréorégularité) celles-ci sont susceptibles de s'ordonner régulièrement dans l'espace, ce qui confère un caractère cristallin au polymère. Le plus souvent, cet ordre n'est présent qu'à l'intérieur de domaines peu étendus, séparés les uns des autres par des zones dites amorphes dans lesquelles l'arrangement des macromolécules est désordonné. Les polymères thermoplastiques peuvent donc être semi-cristallins, le degré de cristallinité dépendant du ou des monomères initiaux et des conditions de mise en œuvre.
Dans le second cas, les chaînes macromoléculaires sont liées entre elles par des " ponts " rigides plus ou moins longs, mettant en jeu des liaisons covalentes. On a ainsi une structure tridimensionnelle non fusible, l'élévation de température ne pouvant conduire qu'à une destruction des liaisons covalentes donc à la dégradation thermique du polymère thermodurcissable. La formation des pontages entre chaînes est soit le résultat de la vulcanisation d'un polymère linéaire (vulcanisation des caoutchoucs par des ponts soufrés), soit inhérente au processus de polymérisation aboutissant à la formation d'un réseau tridimensionnel (cas des résines époxydes). On peut alors considérer que le polymère est constitué d'une molécule géante unique, la grandeur caractéristique étant alors la masse moléculaire moyenne entre deux nœuds de réticulation. Enfin, le processus de réticulation étant aléatoire, les thermodurcissables sont des matériaux complètement amorphes.

Qu'ils soient thermoplastiques ou thermodurcissables, les polymères présentent tous le phénomène de la transition vitreuse, cette transition étant associée à une augmentation, sous l'effet d'une élévation de température, de la mobilité moléculaire dans les zones amorphes. Cette transition est marquée par la variation rapide de plusieurs grandeurs physico-chimiques (dilatation thermique, capacité calorifique) et élastiques, ainsi que par l'existence d'effets cinétiques (variation de la température de transition vitreuse avec la vitesse de montée -ou descente- en température). Aux températures inférieures à la température de transition vitreuse, le polymère se comporte comme un solide rigide (modules élastiques relativement "élevés").

On imagine donc aisément l'importance de cette transition en termes de limite d'utilisation en température d'un composite à matrice polymérique, ainsi que l'influence sous-jacente des proportions relatives de phases amorphe et cristalline pour une matrice thermoplastique.

Souvent, des matrices thermodurcissables type époxyde sont employées dans l'élaboration de matériaux composites pour lier les renforts. Elles présentent en effet des propriétés intéressantes, en particulier une bonne résistance chimique et thermique, une adhésion remarquable et de très bonnes propriétés mécaniques. Le secteur de l'aéronautique utilise de plus en plus ce type de matériaux pour des applications dites " de pièces chaudes " pour lesquelles les températures peuvent localement atteindre plus de 130°C. En effet, en utilisant des pré-polymères de fonctionnalité élevée, certains systèmes époxydes présentent des températures de transition vitreuse de l'ordre de 200 à 250°C et gardent ainsi une excellente tenue mécanique dans un large domaine de température (jusqu'à 180°C).
Par ailleurs, l'utilisation de composites à matrice organique pour ce type d'application mettant en jeu des sollicitations mécaniques et environnementales (température et humidité) sévères a également conduit ces dernières années à s'intéresser aux composites à matrice thermoplastique.
Ces composites ont fait leur apparition à un niveau industriel il y a une dizaine d'années environ. En effet, la complexité de leur mise en œuvre (difficulté d'imprégnation des fibres de carbone due à la viscosité très élevée des polymères thermoplastiques) a pendant longtemps constitué une gêne à leur élaboration sous forme de demi-produits répondant aux exigences des constructeurs aéronautiques. La principale motivation à l'origine du développement de composites thermoplastiques est d'ordre mécanique. Elle est liée à la recherche de matériaux plus tenaces. Une autre voie consiste en l'utilisation de matrices thermodurcissables à ténacité améliorée par ajout de thermoplastique.
La tendance actuelle est par conséquent à l'optimisation des procédés de mise en œuvre de ces matériaux, ces derniers présentant en effet de très bonnes propriétés mécaniques à "hautes" températures (thermostables) et pouvant considérablement améliorer la tolérance aux dommages des composites à matrice organique.

Dans cette étude, nous avons considéré différents composites mettant en jeu les deux types de matrice précités:

- ➢ Composites à matrice thermodurcissable (époxyde)
- ➢ Composites à matrice thermoplastique (PEEK - Poly(ether ether ketone))

2.1.3. Zones interfaciales

C'est essentiellement dans ces zones interfaciales que se développent les concentrations de contraintes. Elles sont dues :

- × aux différences de modules élastiques,
- × aux différences de coefficients d'expansion thermique,
- × au retrait des thermodurcissables en cours de cuisson, et à la cristallisation des thermoplastiques lors de la mise en œuvre,
- × aux charges appliquées en service...

La qualité de l'interface, (c'est-à-dire sa cohésion, sa durabilité...) est directement liée à celle du mouillage (des fibres par la matrice), à l'établissement d'interactions mécaniques et physico-chimiques, et au processus de solidification de la matrice parallèlement à la formation des liaisons interfaciales. Cette couche interfaciale, ou interphase, va jouer un rôle important vis-à-vis des propriétés mécaniques et de la durabilité du composite. Selon le type de matrice considéré, différents phénomènes vont entrer en ligne de compte :

➢ Pour les composites à matrice thermodurcissable, la zone interfaciale peut présenter des propriétés différentes de celles de la matrice en masse.

➢ Pour les composites à matrice thermoplastique, une transcristallinité, de structure très différente de celle de la matrice, peut apparaître et conduire à la formation d'une interphase de propriétés très différentes.

2.2. Composites fibres de carbone-matrice époxyde

2.2.1. La matrice époxyde RTM6

Le système époxyde est fourni par la société HEXCEL-COMPOSITES. Il est constitué d'un prépolymère époxyde tétrafonctionnel (type TGDDM, Tétra-Glycidyl-Diamino-Diphényl-Méthane) et de plusieurs durcisseurs (diamines). Il contient également des particules anti-feu qui lui confère des propriétés d'auto-extinguibilité.
Les principales caractéristiques de ce système sont données dans le tableau I-1 (Données fournisseur).

	Traction	**Flexion**
Contrainte (MPa)	75	132
Module d'Young (GPa)	2,90	3,30
Allongement (%)	3,4	-
Normes	ASTM D638	ASTM D790

Masse volumique (g/cm^3)	1,141 (à 25°C)
G_{1c} (J/m^2) - ASTM E399	168

Tableau I-1 : Principales caractéristiques de la matrice RTM6

2.2.2. Les fibres

Les fibres de carbone haute résistance (HR) sont commercialisées en France par la société TENAX-FIBERS, sous la référence Tenax® HTA 5131 3000 T0 (200 tex) et ont les caractéristiques suivantes (Données fournisseur - Tableau I-2).
Ces fibres sont tissées pour obtenir un tissu unidirectionnel commercialisé par la société HEXCEL-COMPOSITES sous la référence Injectex® G947.
Ce tissu contient :

× 97,3% en masse de fibres de carbone dans le sens chaîne,

× 2,7% en masse de fibres de verre dans le sens trame.

Sa masse surfacique est de 160 g/m2.

Nombre de filaments	3000
Diamètre du filament	7
Titre (tex ou g / 1000m)	200
Ensimage de type époxyde (%)	1,3
Masse volumique (g/cm^3)	1,77
Résistance en traction (MPa)	3950
Déformation à rupture en traction (%)	1,55
Module d'Young (GPa)	238
Conductivité thermique dans le sens longitudinal (W/m.K)	17
Coefficient de dilatation thermique dans le sens longitudinal (10^{-6}/K)	-0,1
Résistivité électrique (Ω.m)	$1,6\text{-}10^{-5}$

Tableau I-2 : Principales caractéristiques des fibres HTA200

2.2.3. Mise en œuvre

Les matrices thermodurcissables représentent environ 80% du tonnage total des résines utilisées dans les matériaux composites. Elles présentent en effet une grande simplicité de mise en œuvre (températures de cuisson modérées), un bon mouillage des fibres, et d'excellentes propriétés en fatigue, fluage, ainsi qu'une bonne stabilité thermique. En revanche, quelques inconvénients subsistent tels que :

- Péremption des pré-imprégnés,
- Déchets,
- Mauvaise tenue à l'humidité,
- Faible résistance aux chocs.

Nos composites ont été élaborés par la société HEXCEL-COMPOSITES sous forme de plaques d'environ 4 millimètres d'épaisseur (empilement de 24 plis) selon le procédé R.T.M. (Resin Transfer Moulding - Moulage par injection de résine).

2.2.3.1. Procédé R.T.M. - Généralités

Le procédé R.T.M., ou injection sous vide ou basse pression de résine liquide dans des renforts textiles prédisposés dans un moule, est un procédé de fabrication de pièces en matériaux composites déjà relativement bien connu et utilisé ou en cours de développement dans de nombreuses sociétés.

Dans le procédé R.T.M., une résine de faible viscosité (0,1 à 1 Pa.s à température ambiante) est injectée par une pompe basse pression dans un moule fermé, chauffé, dans lequel des renforts appropriés ont été préalablement disposés. Une fois l'injection des réactifs terminée, le processus de polymérisation peut commencer.

Les principaux systèmes réactifs utilisés sont des résines thermodurcissables et, en particulier:

- des résines de polyesters insaturées, catalysées,

- des résines vinylesters, catalysées,
- des résines époxydes, avec les durcisseurs appropriés,
- des résines acryliques.

Les résines époxydes utilisées en R.T.M. pour la fabrication de structures hautes performances ont permis l'obtention de pièces de caractéristiques mécaniques nettement améliorées par rapport à celles obtenues par ce même procédé avec des résines polyesters. Les machines d'injection sont par ailleurs différentes de celles utilisées pour les résines mono-constituant.

Le renfort utilisé pour ce procédé peut se présenter sous deux formes:

- en rouleau : il est alors découpé à la taille voulue puis disposé dans le moule,
- en préforme : cela suppose une étape supplémentaire de fabrication préalable de la préforme, soit à partir de mats à fibres longues, soit à partir de fibres courtes projetées avec un liant sur une forme à l'aide d'un pistolet (pistolage). L'intérêt de la préforme est de permettre une meilleure répartition du renfort et l'obtention de pièces à taux de fibres plus élevés.

Le principal intérêt de ce procédé est de permettre la fabrication, en moyennes séries, de pièces en une seule étape, dans de bonnes conditions de reproductibilité et à relativement faibles niveaux d'investissements. Les pièces peuvent être monolithiques ou sandwich avec mousse, avec la possibilité d'optimisation d'intégration de fonctions (inserts) et un bon aspect de surface.

2.2.3.2. Mise en œuvre de nos matériaux

Nos matériaux ont été fabriqués sans préforme. En effet, la préforme est généralement effectuée en "poudrant" les tissus de renforts à l'aide d'un polymère thermoplastique. L'ensemble est ensuite disposé dans un moule à la forme voulue, puis porté à une température suffisante pour que le thermoplastique passe à l'état fondu. Après refroidissement, on obtient donc une structure semi-rigide dans laquelle on injectera la résine époxyde.

Afin d'avoir des matériaux relativement simples, nous avons choisi d'opérer sans préforme pour ne pas avoir de thermoplastique (même en faible quantité) au sein de nos composites. Notons cependant que le procédé de fabrication adopté n'est pas celui qui est classiquement utilisé industriellement, l'absence de préforme rendant en effet la mise en œuvre plus délicate, donc plus longue et par conséquent plus onéreuse.

La mise en œuvre se fait selon les six points suivants:

× Préchauffage à 80°C (afin de rendre la résine suffisamment fluide pour être injectée)

× Dégazage pendant 10 min

× Disposition du renfort textile dans le moule

× Injection du mélange résine époxyde - durcisseurs dans le moule à 80°C sous faible pression (1 à 2 bars)

× Cuisson dans le moule à 160°C pendant 90 min (phase de réticulation)

× Post-cuisson hors du moule à 180°C pendant 120 min (réticulation complète)

La figure I-1 présente schématiquement le cycle de mise en œuvre effectué.

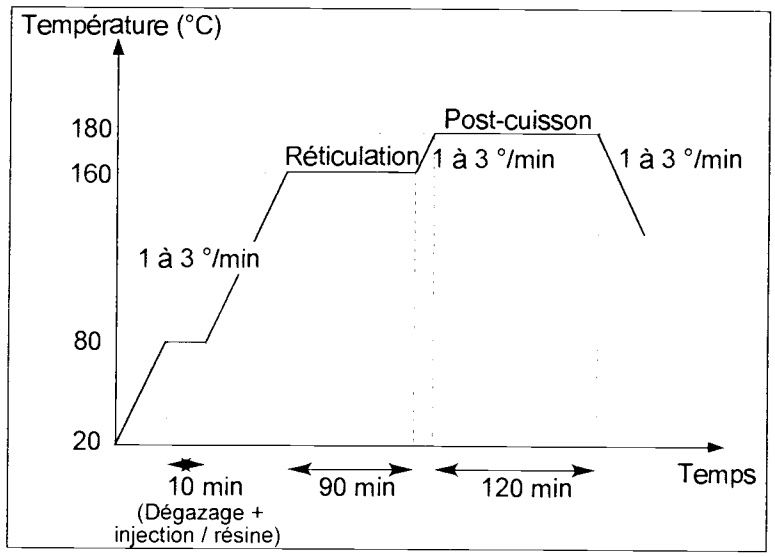


Figure I-1 : Cycle de cuisson des composites RTM

Les composites ont été réalisés selon deux configurations (orientations de fibres) différentes: Composites unidirectionnels (UD) et Stratifiés $(\pm 45°)_s$.
L'élaboration des composites est légèrement différente pour ces deux configurations. Pour les unidirectionnels, l'injection se fait "en nappe" (Figure I-2.a): la résine est injectée d'un seul côté de la plaque, parallèlement aux fibres. Pour les stratifiés (±45°), l'injection est périphérique (Figure I-2.b). Un "canal" est disposé tout autour du moule et l'injection se fait par les quatre côtés simultanément afin d'assurer un bon mouillage du renfort dans tout le volume du matériau (le cheminement de la résine dans le tissu étant en effet rendu difficile par l'orientation des fibres à 45°). La résine excédentaire est évacuée par le centre de la plaque.

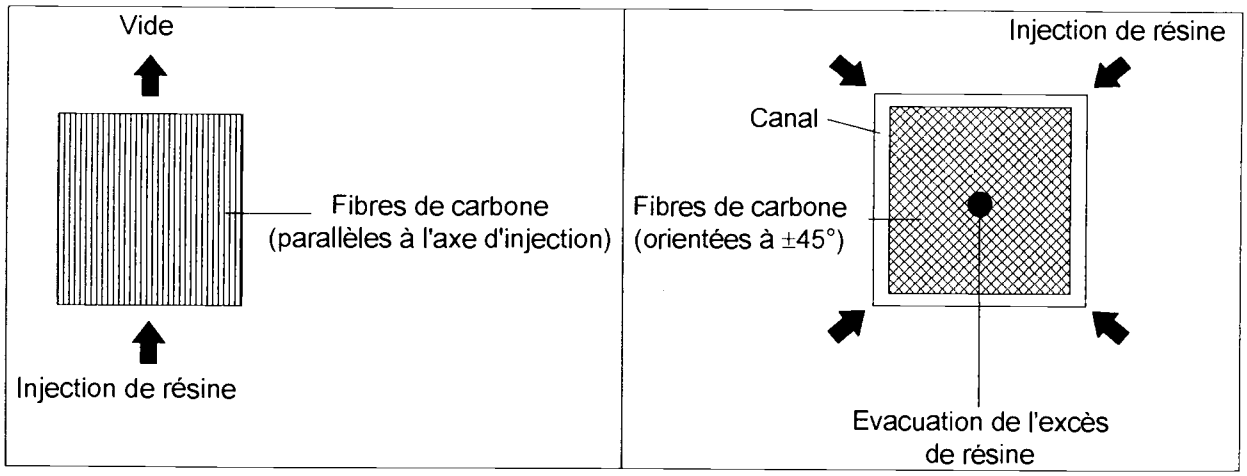


Figure I-2 : Mise en œuvre des composites RTM : (a) UD, (b) (±45°)

La figure I-3 permet d'évaluer la distribution de fibres au sein du composite : on constate que la présence de fibres de trame implique la formation de larges zones matricielles aux espaces inter-plis.

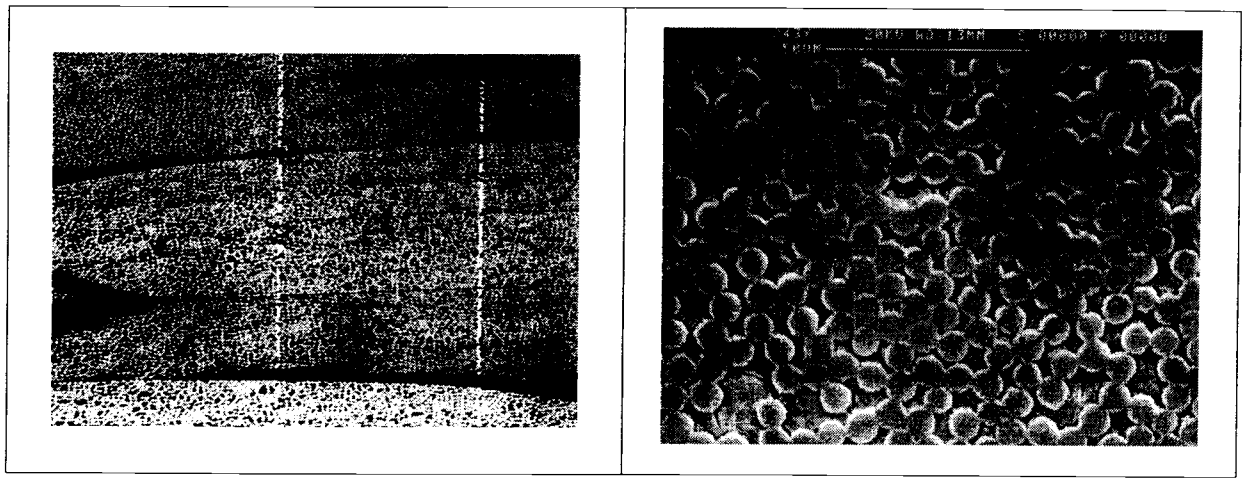


Figure I-3 : Composites RTM (±45°) - Répartition des fibres

2.3. Composites fibres de carbone - PEEK (APC-2)

2.3.1. La matrice PEEK

Le PEEK (poly (ether ether ketone)) est un thermoplastique aromatique linéaire, dont le motif constitutif est le suivant (Figure I-4) :

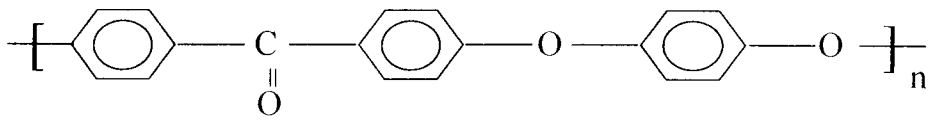


Figure I-4 : PEEK - Motif constitutif

Il est fabriqué et commercialisé par la société VICTREX sous la référence Victrex® PEEK, avec différents poids moléculaires moyens, et disponible sous forme de granulés non renforcés et renforcés par des fibres courtes de verre ou de carbone. Le grade de PEEK le plus proche de celui utilisé pour l'élaboration des composites APC-2 est le 150G. Ce dernier a en effet un faible poids moléculaire, ce qui facilite l'imprégnation. Ses principales caractéristiques sont données dans le tableau I-3 (Données fournisseur).
Le PEEK présente non seulement de bonnes propriétés mécaniques (et en particulier une forte résistance à la fatigue), mais également une bonne résistance chimique, des propriétés d'adhésion intéressantes ainsi qu'une excellente tenue en température (jusqu'à 260°C pour certains grades).

	PEEK 150G	Normes ou méthodes utilisées
Masse volumique (g/cm^3)		
Phase cristalline	1,32	ISO R1183
Phase amorphe	1,26	
Taux de cristallinité (%)	35	-
Limite d'élasticité (MPa)		
23°C	100	ISO R527
250°C	12	
Allongement au seuil d'élasticité (%)	4,9	ISO R527
E_{app} en flexion (GPa)		
23°C	4,1	ISO R178
120°C	4,0	
250°C	0,3	
Résistance en flexion (MPa)		
23°C	170	ISO R178
120°C	100	
250°C	12,5	
Résistance en cisaillement (MPa)	53	ASTM D3846
Coefficient de Poisson	0,4	ASTM D638
T_f (°C)	343	D.S.C.
T_g (°C)	143	D.S.C.
Coeff d'exp therm (10^{-5} °$^{-1}$)		
$T<T_g$	4,7	ASTM D696
$T>T_g$	10,8	
Conductivité thermique (W/m.°C)	0,25	ASTM C177

Tableau I-3 : Principales caractéristiques du PEEK 150G

Remarque : Caractère semi-cristallin

La chaîne moléculaire de PEEK est suffisamment régulière pour permettre la création de zones ordonnées ce qui confère à ce thermoplastique un caractère semi-cristallin.
Au-dessus de la température de fusion, les cristallites présents dans un thermoplastique disparaissent, et les macromolécules prennent alors une configuration en "pelote statistique". Lors du refroidissement, on a germination à partir d'impuretés, de concentration de contraintes ou de fibres, puis croissance de cristaux lamellaires. Ces entités cristallines vont s'arranger préférentiellement en sphérolites.
La cristallisation se termine en général à quelques dizaines de degrés au-dessus de Tg (température de transition vitreuse). En dessous de cette température, la mobilité

moléculaire est en effet trop faible pour permettre quelque arrangement que ce soit. Les régions amorphes se figent.
Si l'on compare un thermoplastique semi-cristallin à son homologue amorphe, on observe souvent que les phases cristallines jouent un rôle de barrières aux solvants. En outre, la chute des propriétés mécaniques à la transition vitreuse sera d'autant moins marquée que la proportion de phase cristalline sera importante.
Les composites à matrice thermoplastique présenteront ainsi des caractéristiques très différentes de celles des composites à matrice thermodurcissable, mettant en jeu des phénomènes tels que la transcristallinité à l'interface fibre/matrice. Cette notion sera abordée plus en détail au cours du paragraphe 2.3.4.

2.3.2. Les fibres

Les fibres utilisées dans le composite APC-2 sont les fibres de carbone AS4 12K fabriquées par la société HERCULES. Ce sont des fibres haute résistance (HR) élaborées par le procédé ex-PAN. Leur masse surfacique est de 120 g/m2.
Le tableau I-4 permet de situer les performances de ces fibres par rapport à d'autres types de fibres de carbone utilisés dans l'industrie aérospatiale.

Fibre (FOURNISSEUR)	Classe	Résistance en traction (MPa)	Module de traction (GPa)	Allongement à rupture (%)	Diamètre (µm)
AS4 (HERCULES)	H.R.	3900	230	1,7	7,4
T300 (TORAY)	H.R.	3800	230	1,5	7,0
IM6 (HERCULES)	I.M.	4200	260	1,7	5,5
T800 (TORAY)	I.M.	5000	290	1,9	5,3
M40 (TORAY)	H.M.	2000	360	0,5	-

Tableau I-4 : Principales caractéristiques des fibres de carbone AS4 - Comparaison avec divers types de fibres utilisés dans l'aéronautique (VAUTEY, 1993)

Remarque: Particularités des fibres pour l'imprégnation avec le thermoplastique PEEK.

Les fibres AS4 12K sont non ensimées afin d'optimiser la liaison fibre-matrice et par conséquent les propriétés du composite APC-2. En effet, l'ensimage courant, à base époxyde, dont le rôle est essentiellement de protéger les fibres lors des opérations d'imprégnation et de tissage, se dégraderait lors du cycle de mise en œuvre (températures de l'ordre de 400°C).

2.3.3. Mise en œuvre

Le renfort fibreux est imprégné directement par le polymère à l'état "fini" (en solution ou à l'état fondu).

De part les particularités physico-chimiques de la matrice thermoplastique, diverses caractéristiques différencient ces pré-imprégnés de leurs homologues à matrice thermodurcissable. Nous citerons, de façon non exhaustive, les avantages suivants:

➢ pas de péremption des pré-imprégnés (pas de conditions spéciales de conservation),

➢ pas de réactions chimiques à contrôler lors de la mise en œuvre,

➢ recyclage des chutes possible

➢ bonne tenue au vieillissement humide, aux fluides aéronautiques (notamment pour les thermoplastiques semi-cristallins),

➢ possibilité de soudage,

➢ réparabilité...

Mais de nouveaux paramètres apparaissent. Il devient en effet impératif de contrôler les facteurs suivants :

➢ Conditions de fusion (stabilité thermique du polymère, sensibilité à l'humidité, destruction des germes cristallins préexistants)

➢ Conditions de refroidissement : vitesse, domaine de température (par rapport à T_g),...

➢ Présence d'agents nucléants dans la matrice

➢ Rôle de l'ensimage

Nos composites sont élaborés par la société EUROCOPTER à partir des semi-produits APC-2 (Aromatic Polymer Composite). Ce semi-produit se présente sous forme de nappes rigides de 300 millimètres de large, dont la masse surfacique est de 213 ± 5 g/m2. Le taux massique de résine est de 32 ± 3 %. L'épaisseur par pli compacté est estimée à 0.133 millimètres (Eurocopter).

Le composite APC-2 peut actuellement être considéré comme le précurseur des composites à matrice ductile, dont le comportement mécanique est bien entendu très distinct de celui des composites fibres de carbone / matrice époxyde.

Comme pour les composites RTM, deux types de plaques ont été réalisés :

➢ Unidirectionnels UD(0°),

➢ Stratifiés $(\pm 45°)_s$.

Les plaques unidirectionnelles sont compactées directement sous presse, tandis que les plaques à (±45°) sont moulées et compactées dans un moule fermé sous presse, de façon à contenir les plis à (±45°).

Le cycle de mise en œuvre est le suivant :

× Montée en température (400°C) à 2°/mn,

× Fusion à 400°C pendant 1h30 pour les empilements de 32 plis (plaques d'environ 4 millimètres d'épaisseur), et 1h pour ceux de 16 plis (plaques d'environ 2 millimètres d'épaisseur),

× Refroidissement à 6°/mn

× Consolidation.

2.3.4. Transcristallinité

Les thermoplastiques semi-cristallins refroidis à partir de leur température de fusion cristallisent en général sur des hétérogénéités telles que : les poussières, résidus de catalyseur, fractions de faible poids moléculaire... Une croissance radiale des lamelles cristallines conduit à la formation de ce que l'on appelle des sphérolites. Lorsque la densité de nucléation est suffisamment élevée le long de la surface d'une fibre, la croissance sphérolitique prend la forme d'une enveloppe autour de la fibre appelée "transcristallinité". On a alors une croissance colonnaire, réduite à la direction latérale, généralement cylindrique et symétrique par rapport à l'axe des fibres : les sphérolites embryonnaires sont contraints à se développer préférentiellement dans une dimension et non plus dans un espace tridimensionnel en raison de l'encombrement crée par la concentration élevée de sites de nucléation.
La phase transcristalline correspond donc à un changement de superstructure et non pas de structure. Son épaisseur varie selon le type de polymère considéré et les conditions thermiques. Elle peut atteindre des dimensions de l'ordre de 10 fois le diamètre d'une fibre. L'importance de cette couche dépend également fortement de l'histoire thermique du polymère et de la nature de la fibre. Les fibres de carbone constituent des sites privilégiés de nucléation et vont donc tendre à favoriser la formation d'une phase transcristalline. L'influence des conditions de mise en œuvre est néanmoins prépondérante. Ces dernières vont en effet non seulement contrôler la génération d'une phase transcristalline, mais également sa morphologie.

La figure I-5 donne la distribution des fibres au sein des composites APC-2 : comme nous l'avons précédemment souligné, les APC-2 sont constitués d'un empilement de nappes UD. On ne retrouve pas, contrairement au cas des RTM, de grandes zones de matrice. La répartition des fibres est relativement homogène. (On note cependant des disparités très localisées dans l'arrangement de ces dernières).

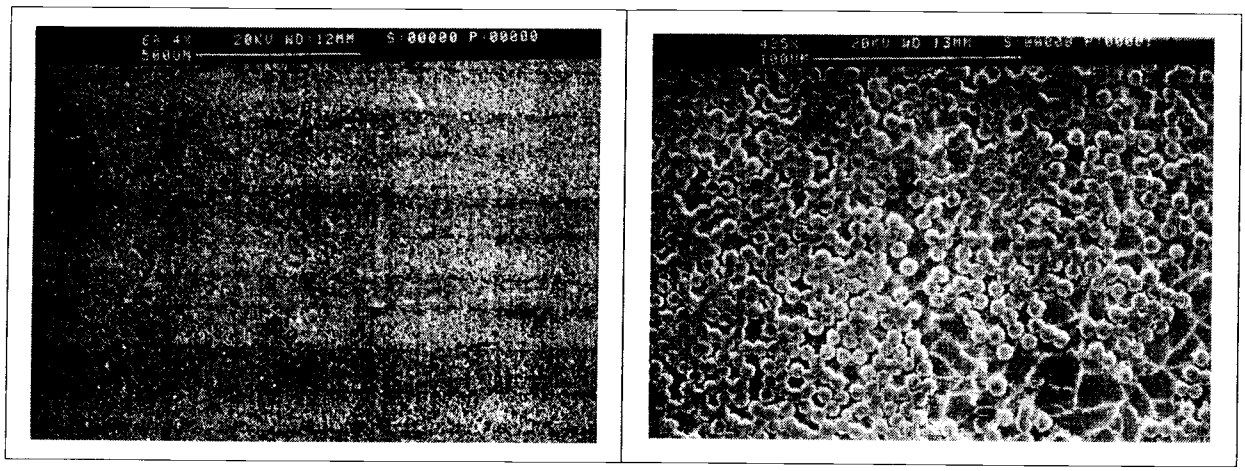


Figure I-5 : Composites APC-2 (±45°)- Répartition des fibres

3. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

Comme nous l'avons vu dans le premier paragraphe de ce chapitre, la méthodologie expérimentale doit permettre de déterminer avec précision les paramètres nécessaires à une modélisation fiable du comportement à long terme des structures composites soumises à des sollicitations mécaniques et environnementales fixées. Pour ce faire, il faut définir non seulement une méthode de caractérisation permettant une bonne compréhension des phénomènes, mais également une méthode d'exploitation des résultats conduisant à une modélisation précise du comportement. Ce paragraphe a pour objet de détailler chaque aspect de cette méthodologie selon quatre grands axes.

Notre étude s'inscrit dans la continuité d'un travail de thèse effectué au laboratoire (CEYSSON, 1996), et il est important de souligner que les matériaux RTM considérés ici sont très proches des composites G947/M18/1 étudiés par CEYSSON (1996).

➢ Le tissu UD de fibres de carbone est le même (référence G947),

➢ La matrice époxyde RTM6 est très similaire de la matrice M18/1. Une différence importante existe cependant: la matrice M18/1 est une matrice à ténacité améliorée (ajout d'un polymère thermoplastique pour augmenter la résistance à la propagation d'une fissure). Par souci de simplicité, nous avons choisi au commencement de cette étude de considérer une matrice époxyde ne contenant pas de thermoplastique (§.2.2.3.2.). Nous évitons ainsi une éventuelle complication du problème lié à l'apparition de phénomènes d'inversion de phase caractéristiques des mélanges de polymères, et conduisant à un "niveau d'hétérogénéité" supplémentaire par la formation de zones riches en thermodurcissable (avec inclusions de thermoplastique) et de zones riches en thermoplastique (avec inclusions de thermodurcissable). On peut donc dire que la matrice RTM6 est une "version simplifiée" de la M18/1.

➢ Le procédé de mise en œuvre est différent, les composites G947/M18/1 étant élaborés sous presse chauffante ou en autoclave, alors que nos matériaux sont élaborés par injection de résine dans le tissu de renforts (§.2.2.3.).

Ces deux type de composites (RTM et G947/M18/1) devraient donc *a priori* présenter des comportements similaires.

L'essai mécanique choisi pour cette étude est la flexion trois points. Les raisons expliquant ce choix ainsi que les conditions opératoires seront détaillées dans le chapitre II.

Deux configurations d'éprouvettes sont considérées pour chaque matériau : Unidirectionnels et Stratifiés (± 45°). Ainsi, à partir de la connaissance de leurs caractéristiques et en considérant la théorie des stratifiés, on peut remonter au comportement d'un pli d'orientation quelconque. Les phénomènes mis en jeu au niveau de la matrice (et des interfaces) ainsi que les mécanismes d'endommagement et les modes de rupture qui en découlent vont bien entendu fortement différer selon l'orientation des fibres par rapport à l'axe de sollicitation. Nous reviendrons sur ces considérations lors de la partie expérimentale de cette étude.

3.1. Etude préliminaire (Chapitre II)

La première étape a été de définir un domaine d'expérimentation pour les essais de fluage (contraintes et températures appliquées) de façon pertinente, c'est-à-dire relativement "proche" des conditions réelles d'utilisation (notamment en termes de mécanismes d'endommagement mis en jeu), mais mettant en jeu des sollicitations thermomécaniques

telles que les phénomènes intervenant au cours du fluage soient suffisamment accélérés pour atteindre des "niveaux d'endommagements" importants, voire même une rupture des éprouvettes, pour des temps d'essais acceptables. L'intérêt d'accélérer les phénomènes est bien entendu de réduire la durée donc le coût des essais. L'inconvénient de ces méthodes concerne la fiabilité de l'extrapolation des résultats obtenus aux conditions réelles de service.

La problématique liée à l'utilisation de méthodes de caractérisation accélérées sera abordée au cours du chapitre III.

Le domaine d'expérimentation pour les essais de fluage est défini à l'aide des expérimentations suivantes:

① Nous avons tout d'abord déterminé les températures caractéristiques de nos matériaux:

➢ par spectrométrie mécanique (détermination des températures des relaxations mécaniques - vitreuse et sous-vitreuse(s)),

➢ par analyse thermomécanique statique (détermination de la température de fléchissement sous charge constante).

② Ceci fait, nous avons pu choisir quatre niveaux de température (dont la température ambiante) avec les exigences suivantes:

➢ températures situées dans le domaine vitreux,

➢ températures situées de part et d'autres de la température de fléchissement sous charge constante.

③ Nous avons ensuite caractérisé les composites en flexion trois points monotone pour les quatre niveaux de température fixés. Nous avons ainsi déterminé les contraintes et déformations ultimes. Ceci nous a permis de définir les niveaux de contrainte pour les essais de fluage.

3.2. Comportement en fluage (Chapitre III)

Les configurations thermomécaniques pour les essais de fluage sont définies à partir des résultats obtenus au chapitre II. L'influence des paramètres matériaux et expérimentaux sur le comportement en fluage est étudiée pour les deux classes de matériaux et la matrice époxyde des composites RTM.

La complexité des phénomènes (non-linéarité, nombreux mécanismes d'endommagement...) et la grande diversité des paramètres expérimentaux à considérer lors des essais de flexion monotone et de fluage ont confirmé la nécessité d'une analyse précise de l'endommagement, cette connaissance s'étant en effet avérée indispensable à une extrapolation cohérente des résultats obtenus dans des conditions fixées aux conditions réelles.

3.3. Endommagement (Chapitre IV)

Nous nous sommes donc consacrés à l'étude de l'endommagement en utilisant des techniques expérimentales de caractérisation "post-mortem", mais également de suivi in-situ (en cours d'essai mécanique). Les résultats obtenus doivent permettre l'élaboration de

"cartes d'endommagement" ainsi qu'une analyse précise de l'ordre d'apparition des différents types de dommages au sein des matériaux.

3.4. Modélisation (Chapitre V)

Nous pouvons enfin passer à l'étape de modélisation. Une recherche bibliographique répertoriant les principaux axes de modélisation du comportement en fluage des matériaux composites à matrice organique est effectuée. L'ensemble des résultats obtenus est ensuite intégré dans deux types de modèles (dont le choix sera justifié). Nous pourrons ainsi accéder à une prévision du comportement à long terme que nous confronterons aux résultats expérimentaux obtenus à partir d'essais " longs " effectués dans des conditions proches des conditions réelles. Cette confrontation permettra la validation du modèle et un éventuel "retour" sur la méthodologie expérimentale afin d'apporter les modifications nécessaires à une plus grande "efficacité-rentabilité".

CHAPITRE II

Etude préliminaire

1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES 17

1.1. SPECTROMÉTRIE MÉCANIQUE 17
1.1.1. Principe 17
1.1.2. Protocole expérimental 18

1.2. LA FLEXION TROIS POINTS 19
1.2.1. Principe 19
1.2.2. Influence du rapport L/h 20
1.2.3. Choix d'un rapport L/h 22
1.2.4. Analyse thermomécanique statique 30
1.2.5. Synthèse – Méthodologie expérimentale 31

2. RESULTATS 33

2.1. SPECTROMÉTRIE MÉCANIQUE 33
2.1.1. Matrice RTM6 et Composites RTM 33
2.1.2. Composites APC-2 40
2.1.3. Comparaison des composites RTM et APC-2 44
2.1.4. Synthèse – Tableau récapitulatif des températures caractéristiques obtenues par spectrométrie mécanique 45

2.2. ANALYSE THERMOMÉCANIQUE STATIQUE 45
2.2.1. Matrice RTM6 et Composites RTM 46
2.2.2. Composites APC-2 48
2.2.3. Synthèse - Comparaison des matériaux 49

2.3. CHOIX DES NIVEAUX DE TEMPÉRATURE POUR LES ESSAIS DE FLUAGE 49

3. CARACTÉRISATION MÉCANIQUE EN TEMPÉRATURE 51

3.1. COMPOSITES RTM 51

3.2. COMPOSITES APC-2 53

3.3. COMPARAISON DES DEUX CLASSES DE COMPOSITES 55

3.4. SYNTHÈSE – Choix de quatre niveaux de contrainte pour les essais de fluage 56

4. CONCLUSIONS 56

Introduction

L'objectif de cette étude préliminaire est de définir de façon pertinente un domaine d'expérimentation pour les essais de fluage, c'est-à-dire:

① Définir quatre niveaux de température (dont la température ambiante) tels que:

× les matériaux soient toujours à l'état vitreux (T<Tg),

× l'accélération des phénomènes soit "suffisante", c'est-à-dire conduise à des durées d'essais acceptables selon les exigences de rentabilité (conditionnant l'application de la méthodologie à un niveau industriel).

② Définir des niveaux de contrainte "appropriés", c'est-à-dire impliquant des durées d'essais limitées (voir ci-dessus) mais "significatives" (permettant la visualisation des divers phénomènes).

1. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1.1. Spectrométrie mécanique

1.1.1. Principe

Cette technique d'analyse permet la caractérisation du comportement viscoélastique d'un matériau. Elle donne accès à l'évolution du module complexe en fonction de la température ou de la fréquence et permet l'étude des phénomènes de relaxations moléculaires. De nombreuses informations peuvent être obtenues à partir de ce type d'essais. Outre la détermination des températures de transition mécanique, on peut à partir d'essais isochrones ou isothermes, construire des "courbes maîtresses" par application du principe d'équivalence Temps - Température. L'exploitation de ces courbes donne accès à des grandeurs définissant la mobilité moléculaire au sein du matériau (énergie d'activation, temps caractéristiques de relaxation...), informations primordiales à une bonne compréhension des relations structure / propriétés, donc du comportement macroscopique d'un matériau.

L'appareil utilisé ("pendule de torsion Micromécanalyseur") est commercialisé par la société METRAVIB. Il s'agit d'un pendule de torsion inversé travaillant en oscillations forcées hors résonance à basses fréquences. Il donne accès à l'étude du comportement viscoélastique par analyse automatique des spectres de frottement interne (tan δ) et de module dynamique complexe (G*) sur une très large gamme de mesure. Ces analyses viscoélastiques permettent la caractérisation du comportement rhéologique du matériau dans un domaine de faibles déformations excluant la formation d'endommagements. Le principe et le schéma de l'appareillage sont donnés en annexe 1.

1.1.2. Protocole expérimental

La caractérisation du comportement viscoélastique des matériaux RTM et APC-2 est réalisée par mesures isochrones. Ces essais donnent accès à l'évolution des modules réel (G'), et imaginaire (G''), à la tangente de l'angle de perte ($\tan\delta = \frac{G''}{G'}$) représentative de l'énergie dissipée par frottement (donc de la mobilité moléculaire) en fonction de la température. Ils permettent la détermination des températures de relaxation mécanique (associées aux transitions vitreuse et sous-vitreuse(s)). Les premiers essais réalisés ont pour objectif « d'optimiser » les conditions opératoires. Trois fréquences (1, 0.1, et 0.01 Hz) ainsi que trois vitesses de montée en température (10, 60, et 120°/h) sont disponibles.

Influence de la fréquence

Plus la fréquence de sollicitation est faible (donc plus le temps d'observation est long), plus la probabilité de "voir" les phénomènes de relaxation moléculaire est grande. Par conséquent, une diminution de la fréquence conduit en pratique à une augmentation de l'amplitude des pics de relaxations, ainsi qu'à leur décalage vers les basses températures. Il s'agit ici de choisir une fréquence pour laquelle les transitions sont suffisamment "marquées" pour une analyse précise de leurs caractéristiques et de leurs évolutions. La figure II-1.a présente l'influence de la fréquence sur le tan δ pour le composite RTM UD(90°) pour une vitesse de montée en température de 10 °/h.
La courbe obtenue à 0.01 Hz est très bruitée. Quant aux deux autres fréquences, on observe peu de différences. A l'issue de ces essais, nous nous donc sommes fixés une fréquence de 1 Hz.

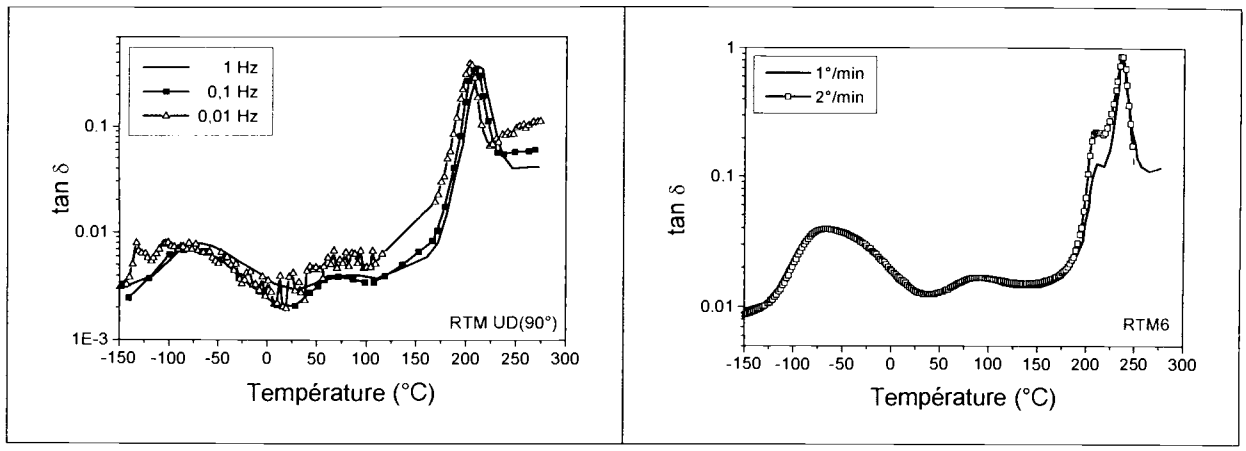
Influence de la vitesse de montée en température

Les vitesses de chauffe fixée par l'appareillage sont suffisamment faibles (au vu des dimensions d'échantillons utilisées) pour pouvoir considérer que la température est uniforme dans tout le volume de l'éprouvette (pas de gradients thermiques). Il est bien connu que la transition vitreuse des polymères, et donc la transition mécanique qui lui est associée, présentent des effets cinétiques, c'est-à-dire sont tributaires de la vitesse de chauffe. De façon générale, une augmentation de cette dernière conduit à:

- un décalage des pics de transitions vers les plus hautes températures,
- une diminution de leur amplitude.

La figure II-1.b présente les spectres obtenus pour la matrice RTM6 sollicitée à 1 Hz pour 60, et 120 °/h.
Nous avons alors choisi de travailler à 120 °/h pour la suite de l'étude. A cette vitesse en effet, on n'observe pas d'atténuation gênante (pour une exploitation ultérieure) des phénomènes.

Les essais isochrones seront donc effectués à 1Hz, pour une vitesse de montée en température de 120 °/h.



(a) (b)

Figure II-1 : Influence des paramètres expérimentaux sur le comportement viscoélastique de polymères et composites - (a) fréquence, (b) vitesse de montée en température (à 1 Hz)

1.2. La flexion trois points

L'essai de flexion trois points est souvent utilisé pour mesurer des caractéristiques mécaniques telles que le module d'Young, et la résistance en flexion.
Contrairement aux essais de traction ou compression, cet essai est simple à mettre en œuvre et d'une bonne reproductibilité. Il permet de s'affranchir des problèmes liés au collage et à la résistance des talons, ainsi que des difficultés d'alignements toujours délicats (traction).
En outre, les contraintes de cisaillement jouent un rôle important vis à vis de la dégradation des interfaces (fibre-matrice, pli-pli), et donc sur la tenue en service des structures composites. L'essai de flexion trois points est particulièrement bien adapté à la caractérisation de cette influence car il permet de favoriser les contraintes de cisaillement en jouant sur "l'élancement" L/h de l'éprouvette.

1.2.1. Principe

Les essais de flexion trois points ont été conduits selon les recommandations des normes AFNOR T57-502 et L17-411. L'appareillage est constitué d'un ensemble de flexion trois points instrumenté d'un capteur d'effort à jauges de déformation et d'un capteur de déplacement inductif. La panne centrale a un rayon de 5 mm, les appuis latéraux, un rayon de 2.5 mm. L'enregistrement du diagramme effort (P) - déplacement (δ) au centre de l'échantillon permet de remonter au module apparent à l'origine, E_{app}, aux contrainte et déformation à rupture en flexion, σ_r et ε_r, ou bien à la contrainte de cisaillement τ_r à la fibre neutre, selon le mode de rupture observé. Les quelques formules de résistance des matériaux permettant de calculer ces grandeurs sont les suivantes:

$$E_{app} = \frac{L^3}{4bh^3} \cdot \frac{dP}{d\delta} \qquad \text{(II.1)}$$

$$\sigma_r = \frac{3PL}{2bh^2} \qquad \text{(II.2)}$$

$$\tau_r = \frac{3P}{4bh} \qquad \text{(II.3)}$$

$$\varepsilon_r = \frac{6h\delta}{L^2} \qquad \text{(II.4)}$$

avec : *L, distance entre appuis*
b, largeur de l'échantillon
h, épaisseur de l'échantillon

Certaines conditions de sollicitation doivent cependant être respectées. En effet, lors d'un essai de flexion trois points, le champ de contraintes n'est pas homogène dans l'épaisseur de l'échantillon. L'effort appliqué va ainsi engendrer non seulement des contraintes normales symétriques de traction-compression (Equation II.2), mais également des contraintes de cisaillement (Equation II.3) qui seront maximales sur la fibre neutre (Figure II-2).

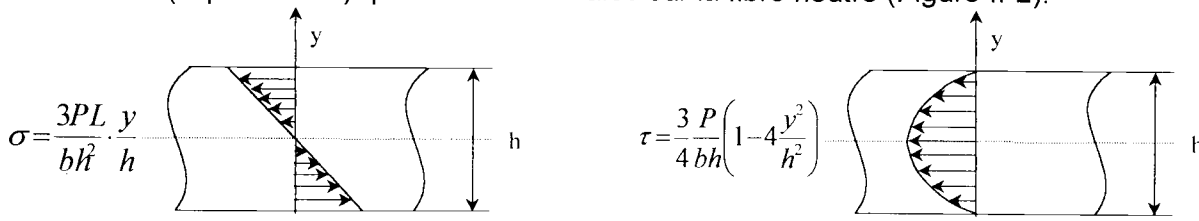


Figure II-2 : Répartition du champ de contraintes dans l'épaisseur d'une éprouvette soumise à une sollicitation de flexion trois points

L'influence de ces contraintes de cisaillement est donc non négligeable, puisque lors d'un essai de flexion trois points, la déflexion totale imposée à l'éprouvette sera la somme des contributions de flexion et de cisaillement. Ces observations nous amènent à considérer plus en détail le rôle du rapport de la distance entre appuis sur l'épaisseur de l'échantillon testé, L/h.

1.2.2. Influence du rapport L/h

Le rapport L/h joue un rôle prépondérant vis-à-vis des mécanismes d'endommagement mis en jeu, donc des résultats obtenus en flexion trois points, et ce, à double titre:
❶ Il conditionne la contribution du cisaillement à la flèche totale imposée à l'éprouvette.
Dans le cas de matériaux homogènes et isotropes, cette flèche totale peut s'exprimer par la relation (II.5):

$$\delta_T = \frac{PL^3}{4bh^3 \cdot E \cdot \left[1 + \left(\frac{\alpha \cdot h^2}{L^2}\right) \cdot \left(\frac{E}{G} - \nu\right)\right]} \qquad \text{(II.5)}$$

avec: *E, module d'Young*
G, module de cisaillement
ν, coefficient de Poisson
α, coefficient de cisaillement défini par: $\alpha = \frac{12 + 11\nu}{10 \cdot (1 + \nu)}$

Ce facteur est voisin de 1,2 (il varie en effet entre 1,166 et 1,2 quand ν varie de 0 à 0,5).

Dans le cas de matériaux composites unidirectionnels considérés comme homogènes et anisotropes, FISCHER et coll. (1981) ont montré que la déflexion totale pouvait s'écrire:

$$\delta_T = \frac{P\lambda^3}{4b \cdot E_L \cdot \left[1 + \frac{E_L}{G_{LT}} \cdot \frac{\alpha'}{\lambda^2}\right]} \qquad \text{(II.6)}$$

avec: E_L, *module d'Young longitudinal*
G_{LT}, *module de cisaillement du composite*
α', *coefficient de cisaillement du composite*
$\lambda = L/h$

L'équation ci-dessus met en évidence deux composantes de la déflexion totale, l'une en traction-compression ne faisant intervenir que E_L, l'autre en cisaillement faisant intervenir G_{LT}. Cette dernière composante peut donc être négligée lorsque le rapport $\alpha'. E_L / G_{LT}.\lambda^2$ est très petit devant 1. Pour un composite unidirectionnel pour lequel le rapport E_L / G_{LT} peut être grand, le rapport λ va donc avoir une influence majeure sur l'importance respective des effets de traction et de cisaillement.
On remarque bien évidemment que le module apparent déterminé en flexion sera d'autant plus proche du module de traction du matériau testé que la contribution du cisaillement sera faible. L'estimation de cet écart peut être exprimé par:

$$\frac{E_{app}}{E_L} = \frac{1}{1 + \alpha' \cdot \frac{E_L}{G_{LT}} \cdot \left(\frac{h}{L}\right)^2} \qquad \text{(II.7)}$$

L'examen de l'équation (II.6) montre qu'il est possible de déterminer E_L et G_{LT} à partir de deux essais de flexion réalisés en faisant varier la distance entre appuis. Une autre façon de procéder consiste à considérer l'équation (II.7): une série d'essais de flexion réalisés en faisant varier la distance entre appuis permet d'obtenir E_L et G_{LT} par régression linéaire avec une plus grande précision (SAUTEREAU, 1986).

❷ Pour les mêmes raisons que celles évoquées précédemment, le rapport L/h contrôlant les importances respectives des contributions de cisaillement et de flexion, la rupture se produira en flexion ou en cisaillement selon que ce rapport sera supérieur ou inférieur à une valeur critique $(L/h)_C$ pour laquelle les probabilités de rupture selon ces deux modes seront équivalentes. Ce rapport critique peut s'exprimer par:

$$\left(\frac{L}{h}\right)_c = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sigma_r}{\tau_r} \qquad \text{(II.8)}$$

L'ensemble de ces éléments bibliographiques met en évidence l'importance du choix du rapport L/h vis à vis des mécanismes d'endommagement et des modes de rupture. Pour les composites UD(0°), nous avons d'une part effectué une étude théorique basée sur l'utilisation des relations énoncées précédemment, et d'autre part réalisé une étude expérimentale destinée à vérifier les résultats théoriques. Des essais de flexion monotone à L/h variable ont été réalisés sur les stratifiés (±45°) et UD(90°) afin de déterminer le rapport

L/h critique. Les résultats obtenus permettent alors le choix d'un rapport L/h. L'influence de la largeur d'éprouvette (à L/h fixé) est ensuite étudiée.
Pour la matrice RTM6, nous nous sommes appuyés sur les recommandations de la norme AFNOR T51-001 concernant la caractérisation en flexion trois points de matériaux plastiques. Ces différents points font l'objet des paragraphes suivants et conduisent finalement au choix des dimensions d'éprouvettes pour les différents matériaux et configurations d'éprouvettes considérés. Les implications de ces choix vis à vis des processus d'endommagement seront également explicitées.

1.2.3. Choix d'un rapport L/h

1.2.3.1. Composites UD(0°)

① Aspect théorique

Pour les composites APC-2, on applique la relation II.7 en utilisant les valeurs fournies par la littérature (VAUTEY 1996, KENNY 1995) pour le module longitudinal, E_L et le module de cisaillement, G_{LT}: **E_L=137 GPa, G_{LT}=5,5 GPa**
De ces valeurs, nous tirons donc l'expression suivante :

$$\frac{E_L}{E_{app}} = 1 + 30 \cdot \left(\frac{h}{L}\right)^2$$

[Le coefficient α de l'équation II.7 est pris égal à 1,2.]

L'étape suivante consiste à tracer les courbes "théoriques" $E/E_{app}=f(L/h)$ afin de déterminer le rapport critique $(L/h)_c$ à partir duquel on obtient moins de 5% d'écart entre le module apparent (déterminé en flexion trois points) et le module d'Young (déterminé en traction).

La même démarche est employée pour les composites RTM UD(0°), en s'appuyant sur une valeur de E_{11} donnée par une simple loi des mélanges. Notons cependant que ce calcul donne en général une valeur de module surestimée.

E_{fibre} = 240 GPa, E_{RTM6} = 2,89 GPa, et V_f = 60%
D'où : $E_{11} = E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m = 142{,}8$ Gpa

L'ordre de grandeur classiquement considéré pour le module de cisaillement G_{LT} de composites Carbone-Epoxyde est d'environ 5 GPa.
La figure II-3 présente les résultats des calculs effectués pour les deux classes de composites.

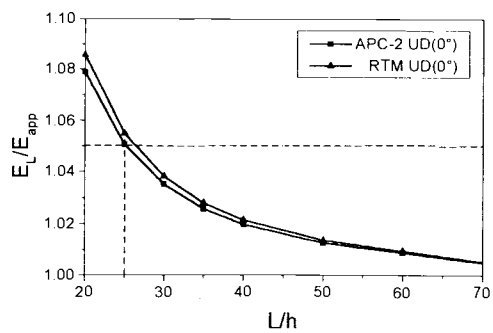
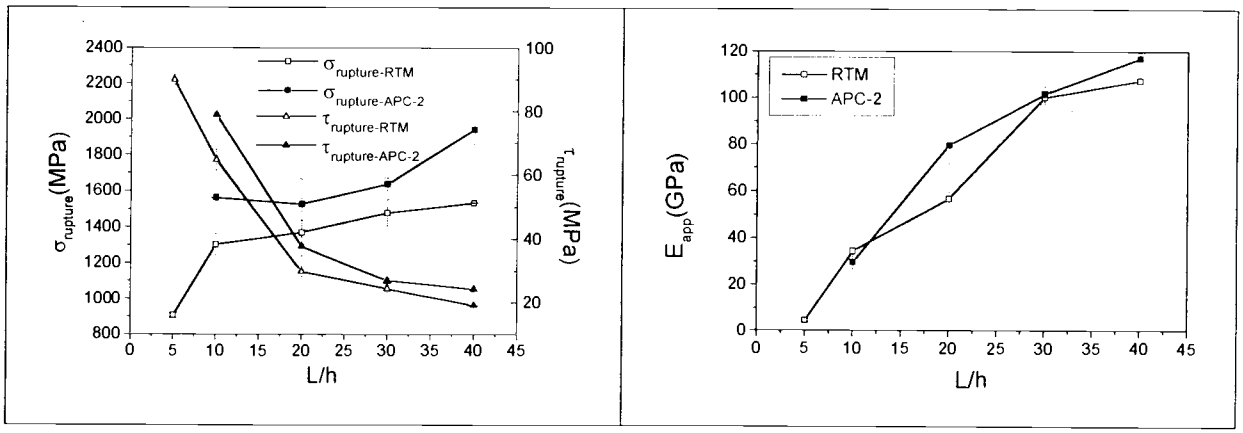


Figure II-3 : Etude théorique de l'influence du rapport L/h sur les caractéristiques mécaniques déterminées en flexion trois points – Composites APC-2 et RTM unidirectionnels (0°)

② Aspect expérimental

Des essais de flexion trois points sont conduits sur composites RTM et APC-2 UD(0°) en faisant varier la distance entre appuis. Les épaisseurs de plaques sont de 3,6 mm pour les RTM, et de 2 mm pour les APC-2. La largeur d'éprouvette est de 10 mm. Les contraintes de flexion (Relation II.2) et de cisaillement (Relation II.3) à rupture sont tracées en fonction du rapport L/h (Figure II-4.a). La figure II-4.b représente l'évolution du module apparent de flexion en fonction du L/h pour les deux classes de matériaux. Le tableau II-1 répertorie l'ensemble des valeurs calculées. Nous constatons qu'il faut un rapport L/h au moins égal à 30 pour approcher l'ordre de grandeur attendu. Ceci est en accord avec les résultats de UEMURA et coll. (1990). Ces auteurs réalisent une étude expérimentale sur composites UD(0°) Carbone / Epoxyde et montrent qu'un rapport L/h d'au moins 40 est nécessaire pour rendre négligeable la composante de cisaillement puisque pour ce type de matériau, le rapport E_L / G_{LT} peut atteindre des valeurs de l'ordre de 100 (Relation II.6).

Dans la suite de cette étude, nous nous conformerons aux résultats de UEMURA et coll (1990) et considèrerons un rapport L/h de 40.



(a) (b)

Figure II-4: Evolution des caractéristiques mécaniques en fonction du rapport L/h
(a) Contraintes de flexion et de cisaillement à rupture, (b) Module apparent de flexion
Composites RTM et APC-2 UD(0°)

Remarque : Modes de rupture

① **Composites RTM**

Quelque soit la valeur de L/h considérée, les premières ruptures ont toujours lieu sur la face en compression. Ce type de rupture a déjà été observé à de nombreuses reprises sur composites Carbone / Epoxy (CEYSSON 1996, LARGE-TOUMI 1994, YURGATIS 1987) et se produit toujours au droit de la panne centrale. Cette dernière induit en effet de fortes contraintes locales qui entraînent une rupture prématurée et aléatoire de l'éprouvette. L'essai de flexion trois points ne permet donc pas une caractérisation correcte des UD(0°): certains auteurs ont ainsi proposé l'essai de flexion par flambement (CEYSSON 1996, LARGE-TOUMI 1994, PELISSOU 1993, FOURNIER 1992).

❒ Pour un rapport L/h variant entre 20 et 40, des ruptures de fibres sur la face en traction succèdent au premier endommagement en compression. Ces deux types d'endommagement se propagent vers la fibre neutre de l'éprouvette qui finit par rompre de façon brutale. L'observation à l'œil nu du faciès met clairement en évidence deux zones de

rupture, l'une en traction, l'autre en compression, cette dernière étant largement majoritaire (environ ¾ de l'épaisseur de l'éprouvette) ce qui confirme bien un mode de rupture en compression.

❒ Pour un L/h de 10, la première rupture se produit toujours sur la face de compression et est rapidement suivie d'un délaminage de l'éprouvette dans le plan moyen. Ce dernier se propage brutalement entre panne centrale et appui latéral et conduit à la ruine de l'éprouvette par séparation interlaminaire en son milieu.

❒ Pour un L/h de 5, la rupture se produit en compression et on observe un phénomène de micro-flambement des fibres ainsi que des bandes de pliage ("kink band" - Figure II-5).

L'essai réalisé à L/h = 10 pourrait a priori nous permettre de caractériser la résistance interlaminaire du composite par détermination de la contrainte de cisaillement interlaminaire. En effet, même si les normes classiquement utilisées pour la détermination de cette contrainte (essais C.I.L.) préconisent un rapport L/h de 5 pour une largeur d'éprouvette de 10 mm, les épaisseurs considérées sont cependant de 2 mm. Dans notre cas, elles sont près de deux fois plus importantes, et les essais réalisés à L/h = 5 ne conduisent pas, comme nous l'avons vu plus haut, au délaminage des éprouvettes, tandis que ce phénomène est très nettement observé à L/h = 10.

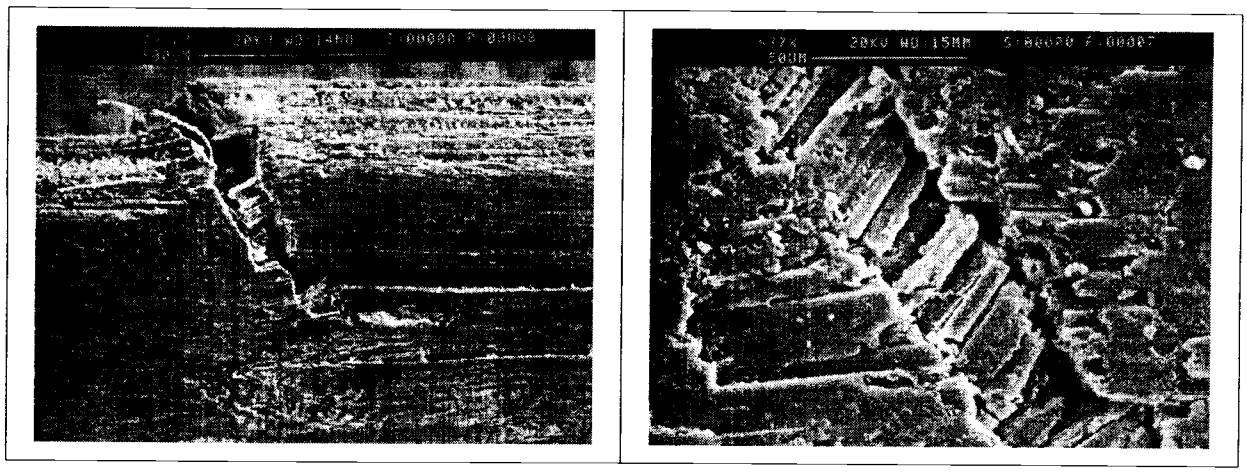


Figure II-5 : Rupture en compression - Microflambement des fibres et bandes de pliage [L/h = 5] Composites RTM UD(0°)

② Composites APC-2

× Pour des valeurs de L/h comprises entre 10 et 30, la rupture se produit en premier lieu au niveau de la face en compression: les faciès de rupture mettent clairement en évidence les deux différentes zones, avec une surface toujours plus grande pour la zone de rupture en compression.

× Pour un L/h de 40, les surfaces de chacune de ces deux zones, évaluées par observation du faciès de rupture, sont quasiment équivalentes.

× Enfin, pour un L/h de 5, un phénomène particulier est mis en évidence: alors qu'une rupture de l'éprouvette par délaminage était attendue (principe même de l'essai C.I.L.), nous observons une indentation de l'éprouvette au droit de la panne centrale révélateur d'un comportement plastique très marqué de la matrice thermoplastique. Pour cette raison, aucune grandeur mécanique n'a été calculée à partir de ces essais.

L/h	RTM UD(0°)			APC-2 UD(0°)		
	$\sigma_{rupture}$ (MPa)	τ à la fibre neutre (MPa)	E_{app} (GPa)	$\sigma_{rupture}$ (MPa)	τ à la fibre neutre (MPa)	E_{app} (GPa)
40	1534,3 (0,05%)	19,1 (0,5%)	107,4 (3,1%)	1941,4 (4,4%)	24,3 (4,4%)	117,1 (2,2%)
30	1479,5 (5%)	24,4 (4,9%)	100,2 (2,9%)	1638,0 (2,1%)	27,0 (3,7%)	101,7 (3,3%)
20	1370 (4,9%)	29,8 (5,8%)	56,7 (5,4%)	1527,0 (9,2%)	37,7 (8,4%)	79,5 (10,2%)
10	1303 (4,6%)	64,7 (*) (5,1%)	34,5 (7,1%)	1562,7 (0,1%)	78,8 (0,8%)	29,8 (10,1%)

Tableau II-1: Grandeurs mécaniques calculées à partir d'essais de flexion trois points et L/h variable
Composites RTM et APC-2 UD(0°) - Ecarts-types entre parenthèses
(*) Rupture en cisaillement

1.2.3.2. Composites stratifiés (±45°)

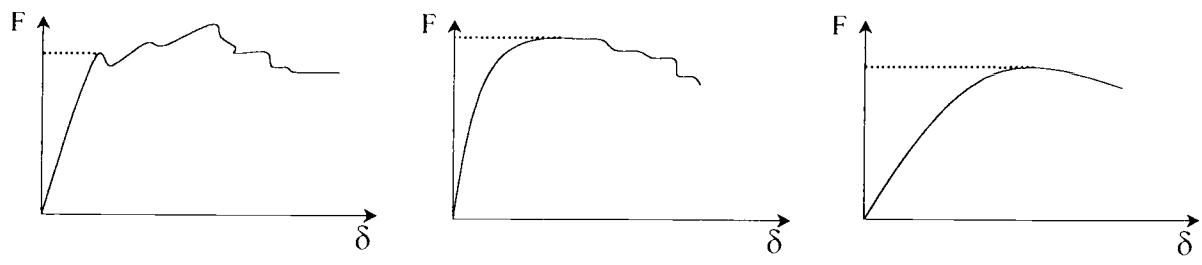
Des essais de flexion monotone ont été conduits en faisant varier le rapport L/h entre 5 et 40 pour les composites RTM et APC-2 (±45°). Les contraintes de flexion et de cisaillement maximales ("ultimes") ou à la première rupture, ainsi que le module apparent de flexion sont calculés et tracés en fonction du rapport L/h pour les deux composites (Figure II-7). Le tableau II-2 récapitule l'ensemble de ces grandeurs.

Remarque : Modes de rupture

① **Composites RTM**

La figure II-6 représente l'allure des courbes obtenues lorsque l'on fait varier le rapport L/h.

× Pour un rapport L/h de 5, les valeurs de contraintes données dans le tableau II-2 ont été calculées à partir de la force mesurée à l'apparition de la singularité sur les courbes F=f(δ) (correspondant à la première rupture - Cas (a)). En fin d'essai, un délaminage étendu est observé dans le plan moyen de l'éprouvette, ce dernier étant couplé à un phénomène de micro-flambement des fibres au niveau de la face en compression.



(a) (b) (c)

Figure II-6: Allure des courbes Force-Flèche obtenues en flexion monotone sur stratifiés (±45°) pour des rapports L/h variant entre 5 et 40

× Pour les éprouvettes sollicitées à L/h supérieur ou égal à 10, on atteint une valeur maximale de force (plateau). Si l'on poursuit l'essai, la force chute "par sauts", ces derniers correspondant à l'apparition de délaminages [Cas (b)]. En fin d'essai, la face en traction est endommagée, ses plis les plus externes sont délaminés.

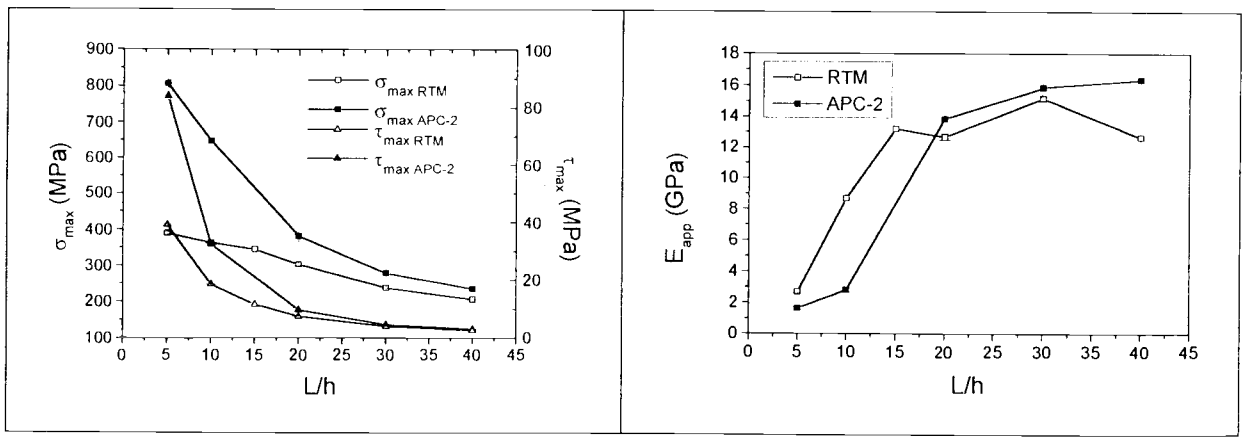
② **Composites APC-2**

× Pour un L/h de 5, les courbes Force-Flèche ont sensiblement la même allure que celles obtenues sur composites RTM et les valeurs de contraintes sont par conséquent calculées à partir de la force enregistrée au niveau de la singularité (première rupture - Cas (a)). Cette dernière correspond à l'apparition de délaminages étendus au plan moyen de l'éprouvette.

× Pour des valeurs supérieures du rapport L/h, aucune singularité n'est observée sur les courbes [Cas (c)]. Les valeurs de contraintes consignées dans le tableau II-2 sont calculées en considérant la force maximale enregistrée juste avant que l'éprouvette commence à glisser entre les appuis latéraux.

Pour les composites RTM, on remarque qu'à partir d'un L/h de 20, le module apparent augmente peu lorsque L/h augmente. Pour les APC-2, la variation du module entre L/h = 10 et L/h = 20 est importante. En revanche, pour des valeurs supérieures, le module continue d'augmenter mais de façon moindre.

Nous avons donc choisi de nous fixer un rapport L/h de 20 pour les essais ultérieurs, puisqu'en se plaçant à des valeurs supérieures, on note peu d'influence sur le module mesuré, la contribution du cisaillement n'étant en effet jamais négligeable pour cette configuration d'éprouvette. En outre, augmenter la valeur de L/h revient à fortement diminuer la contribution de la flexion (Figure II-7.a) contrairement à ce que nous avons précédemment pu observer pour les UD(0°) (Figure II-4.a).



(a) (b)

Figure II-7: Evolution des caractéristiques mécaniques en fonction du rapport L/h
(b) Contraintes de flexion et de cisaillement à rupture, (b) Module apparent de flexion
Composites RTM et APC-2 (±45°)

	RTM (±45°)			APC-2 (±45°)		
L/h	$\sigma_{maximale}$ (MPa)	$\tau_{maximale}$ (MPa)	E_{app} (GPa)	$\sigma_{maximale}$ (MPa)	$\tau_{maximale}$ (MPa)	E_{app} (GPa)
40	207,1 (0,9%)	2,6 (0,4%)	12,7 (2,8%)	236,4 (1,3%)	3,0 (1,6%)	16,3 (7,6%)
30	238,9 (0,9%)	4,0 (0,6%)	15,2 (0,8%)	279,6 (4,5%)	4,6 (4,3%)	15,8 (2,5%)
20	303,7 (1,0%)	7,5 (0,9%)	12,7 (1,8%)	382,2 (3,8%)	9,8 (5,1%)	13,8 (9,7%)
15	344,9 (-)	11,5 (-)	13,2 (-)	-	-	-
10	363,6 (0,4%)	18,4 (0,4%)	8,7 (8,3%)	646,9 (0,9%)	32,3 (0,6%)	2,8 (5,9%)
5	389,1 (0,8%)	39,0 (0,8%)	2,7 (2,2%)	807,2 (1,6%)	84,0 (1,8%)	1,6 (6,1%)

Tableau II-2: Grandeurs mécaniques calculées à partir d'essais de flexion trois points et L/h variable Composites RTM et APC-2 (±45°) - Ecarts-types entre parenthèses

1.2.3.3. Composites UD(90°)

Nous avons fait varier la distance entre appuis (donc le rapport L/h), l'épaisseur des éprouvettes étant constante et de l'ordre de 3,6 mm pour les RTM, et de 2 mm pour les APC-2. Les diverses grandeurs mécaniques calculées sont tracées en fonction du rapport L/h (Figure II-8). Nous remarquons que le module de flexion atteint une valeur maximale à partir d'un rapport L/h de 30 pour les composites APC-2. Pour les RTM, les valeurs du module apparent continuent d'augmenter lorsque l'on se place à des valeurs de L/h supérieures.

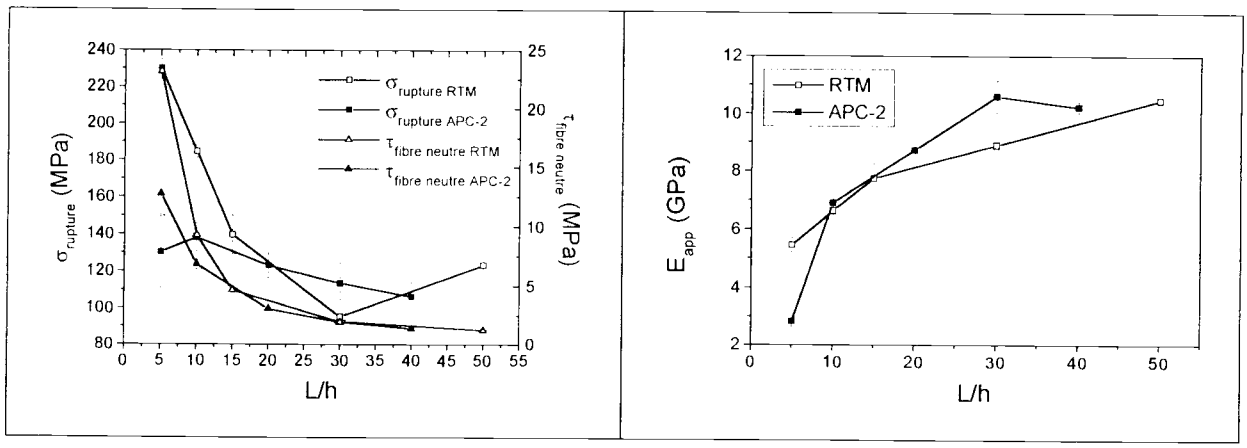
Pour les deux classes de composites cependant, les valeurs calculées du module apparent sont proches de celles habituellement déterminées sur ces types de matériaux à partir d'un L/h de 30. En effet, VAUTEY (1996) donne un module de 9,6 GPa pour des composites APC-2 UD(90°) testés en traction, et des essais réalisés en traction sur composites Carbone/Epoxyde (type G947-M18/1) très proches de nos matériaux RTM nous ont donné une valeur de 8 GPa.

Enfin, pour les deux types de composites et quelque soit la valeur du rapport L/h, on observe toujours une rupture brutale au niveau de la face en traction.

Un rapport L/h de 30 sera donc désormais considéré dans la suite de cette étude pour les composites UD(90°).

	RTM UD(90°)			APC-2 UD(90°)		
L/h	**$\sigma_{rupture}$ (MPa)**	**τ à la fibre neutre (MPa)**	**E_{app} (GPa)**	**σ rupture (MPa)**	**τ à la fibre neutre (MPa)**	**E_{app} (GPa)**
50	123,4 (5,8%)	1,24 (6,4%)	10,5 (4,2%)	-	-	-
40	-	-	-	106,3 (7,3%)	1,35 (6,7%)	10,23 (1,8%)
30	95,3 (2,0%)	1,96 (9,2%)	8,8 (1,5%)	113,6 (12,4%)	1,91 (12,0%)	10,6 (5,3%)
20	-	-	-	123,1 (5,4%)	3,06 (4,6%)	8,7 (4,7%)
15	139,6 (7,5%)	4,66 (7,3%)	7,7 (6,8%)	-	-	-
10	184,6 (1,9%)	9,28 (1,9%)	6,6 (4,3%)	138,2 (5,6%)	6,82 (6,0%)	6,9 (5,8%)
5	229,6 (2,4%)	23,18 (2,3%)	5,4 (4,7%)	130,2 (14,8%)	12,75 (14,0%)	2,8 (6,4%)

Tableau II-3: Grandeurs mécaniques calculées à partir d'essais de flexion trois points et L/h variable Composites RTM et APC-2 UD(90°) - Ecarts-types entre parenthèses



(a) *(b)*

Figure II-8: Evolution des caractéristiques mécaniques en fonction du rapport L/h
(a) Contraintes de flexion et de cisaillement à rupture, (b) Module apparent de flexion Composites RTM et APC-2 UD(90°)

1.2.3.4. Influence de la largeur d'éprouvette

Les faces latérales de nos éprouvettes sont systématiquement polies après découpe (afin d'éviter toute amorce de fissures aux bords libres) et nous avons évalué l'influence de la largeur d'éprouvette sur les propriétés mécaniques mesurées, à L/h fixé, pour chaque matériau: les résultats obtenus pour des largeurs de 10 et 25 mm sont consignés dans le tableau II-4.

Nous pouvons remarquer que la largeur joue un rôle non négligeable sur le module apparent mesuré dans le cas des stratifiés RTM (±45°) qui sont particulièrement sensibles aux défauts de part le caractère fragile de la matrice thermodurcissable (tous les essais ont été réalisés à partir d'une même plaque). On peut en outre suspecter la présence d'effets de bords. Ces derniers sont généralement dus aux différences de rigidité entre plis successifs. L'une des conséquences les plus importantes se traduit par une apparition précoce des dégradations: les résultats obtenus peuvent ainsi être considérablement faussés (sous-estimation du module apparent). Pour ce qui concerne les composites APC-2, les valeurs obtenues pour les deux largeurs sont similaires.

Nous travaillerons donc désormais avec des largeurs de 25 mm.

Maté-riaux	RTM						APC-2					
	UD(0°)		UD(90°)		(±45°)		UD(0°)		UD(90°)		(±45°)	
L/h	40		30		20		40		30		20	
e (mm)	3,6		3,6		3,6		2		2		2	
b (mm)	10	25	10	25	10	25	10	25	10	25	10	25
E_{app} (GPa)	107,4 (3,1)	109,3 (0,2)	8,8 (1,5)	8,9 (0,6)	12,7 (1,8)	20 (2,4)	117,1 (2,2)	101,8 (2,6)	10,6 (5,3)	10,3 (0,3)	13,85 (9,7)	14,75 (5)

Tableau II-4: Influence de la largeur d'éprouvette sur le module apparent déterminé en flexion trois points (Ecarts-types entre parenthèses)

1.2.3.5. Matrice RTM6

Les essais de flexion trois points sur RTM6 seront conduits en suivant les recommandations de la norme AFNOR T51-001 qui préconise l'utilisation des dimensions suivantes (Tableau II-5).

Pour réaliser les essais de flexion trois points sur RTM6, nous nous placerons dans les mêmes conditions que pour les composites (largeur et épaisseur - Cases hachurées du tableau II-5).

Largeur b (mm)	Epaisseur h (mm)	L/h	Vitesse de sollicitation (mm/min)
2,5*h + 0,5	-	15 à 17	h/2
25 *	1 < h < 3		
10	3 < h ≤ 5		
25	4	**16**	**2**

Tableau II-5: Dimensions préconisées pour essai de flexion trois points sur matériau polymérique
(*valeur volontairement importante de la largeur pour pouvoir mesurer des contraintes suffisantes)

1.2.3.6. Synthèse

× Composites UD(0°): Un rapport L/h de 40 sera considéré dans la suite de cette étude. Notons cependant que la rupture est initiée en compression (sur-contraintes locales dues à la panne centrale de l'essai de flexion trois points). Les éprouvettes vont donc rompre prématurément.
× Composites UD (90°): un rapport L/h = 30 semble suffisant pour rendre négligeable la contribution du cisaillement. Les éprouvettes sont donc sollicitées en traction-compression.
× Stratifiés croisés (±45°): pour cette configuration, on remarque que, quelque soit la valeur du rapport L/h, la contribution du cisaillement reste toujours non-négligeable. Le mode de rupture reste mixte (traction/compression – cisaillement) car les interfaces (fibre/matrice et pli/pli) sont toujours très sollicitées en cisaillement. Une valeur L/h = 20 sera préférée à des valeurs plus élevées car la contribution de la flexion diminue fortement.
× Matrice RTM6: Les essais seront conduits selon la norme AFNOR T51-001.

1.2.4. Analyse thermomécanique statique

1.2.4.1. Principe

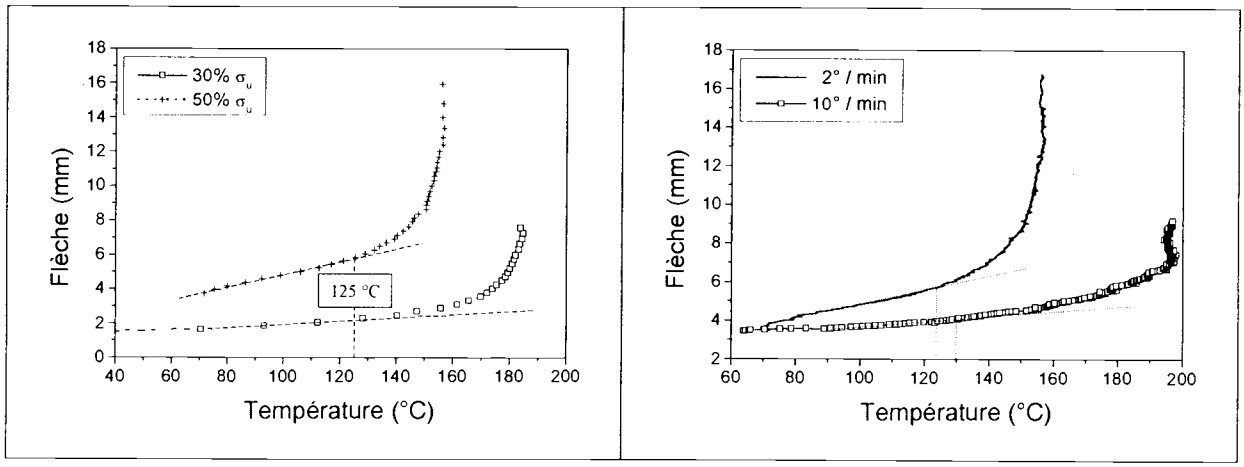
Les valeurs des contrainte et déformation à rupture (unidirectionnels) et maximales (stratifiés croisés) sont déterminées à la température ambiante, pour les rapports L/h définis plus haut, une vitesse de sollicitation de 2 mm / min et une largeur d'éprouvette de 25 mm.

L'analyse thermomécanique statique consiste à soumettre un échantillon à une force F_0 constante au cours du temps, simultanément à une rampe de montée en température. Le tracé de l'évolution de la déformation en fonction de la température permet la détermination de la température de fléchissement sous charge constante (TFC), qui correspond à la température à partir de laquelle on observe une brusque augmentation de la déformation. Cet essai est couramment utilisé dans l'industrie puisqu'il constitue une méthode simple et rapide pour la définition de critères en termes de limite d'utilisation en température. En effet, la température de transition mécanique (associée à la transition vitreuse) déterminée par spectrométrie mécanique correspond à une chute importante du module du composite dont la matrice passe à l'état caoutchoutique.
La TFC semble par conséquent plus significative puisqu'elle reflète l'affaiblissement des propriétés mécaniques, donc fixe une limite d'utilisation en température plus réaliste. Une structure composite n'est en effet jamais utilisée à des températures proches de sa transition vitreuse mais à des températures bien inférieures.

Le rapport L/h étant fixé pour chacune des configurations d'éprouvettes (§.I.2.3.6.), deux paramètres liés à la nature même de l'essai sont a priori susceptibles d'influer sur les valeurs de TFC mesurées: la vitesse de montée en température, et bien entendu, la valeur de la charge appliquée. Les conditions opératoires préconisées par EUROCOPTER pour ce type de manipulations sont les suivantes: vitesse de montée en température de 2°/mn, charge correspondant à 50% de la contrainte ultime obtenue à température ambiante. L'influence de ces paramètres d'essai a cependant été étudiée et fait l'objet des paragraphes suivants.

1.2.4.2. Influence des conditions opératoires

Nous avons fait varier la valeur de la charge appliquée ainsi que la vitesse de chauffe afin d'évaluer l'influence de ces paramètres sur la TFC mesurée. La figure II-9.a montre les courbes Flèche-Température obtenues sur RTM (±45°) pour 30 et 50% de la contrainte ultime à 23°C (et une vitesse de montée en température de 2°/min). On observe que la TFC mesurée est la même dans les deux cas. Seule la pente de la première partie des courbes semble affectée par la température: l'augmentation de la flèche avec la température est d'autant plus rapide que la charge appliquée est grande.
La figure II-9.b montre l'influence de la vitesse de chauffe sur la détermination de la TFC: une valeur légèrement plus élevée est mesurée lorsque l'on augmente la vitesse de chauffe de 2 à 10° / min, ceci étant probablement dû à la présence de gradients thermiques au sein de l'éprouvette. Il est par conséquent préférable de se placer à des vitesses de montée en température plus faible afin d'éviter cet effet "retard".



(a) (b)

Figure II-9 : Influence de (a) la charge appliquée, (b) la vitesse de montée en température sur les TFC mesurées - Composites RTM (±45°)

Les essais présentés par la suite seront donc réalisés à une vitesse de chauffe de 2°/min, pour une charge appliquée équivalente à 50% de la contrainte ultime à 23°C, et pour une vitesse de mise en charge de l'ordre de 20 mm / min (ordre de grandeur de la vitesse de mise en charge pour les essais de fluage).

1.2.5. Synthèse – Méthodologie expérimentale

La figure II-10 présente une schématisation de la méthodologie expérimentale suivie pour cette étude préliminaire. A l'issue de cette partie, les configurations thermomécaniques seront définies pour la caractérisation accélérée du comportement en fluage de nos matériaux.

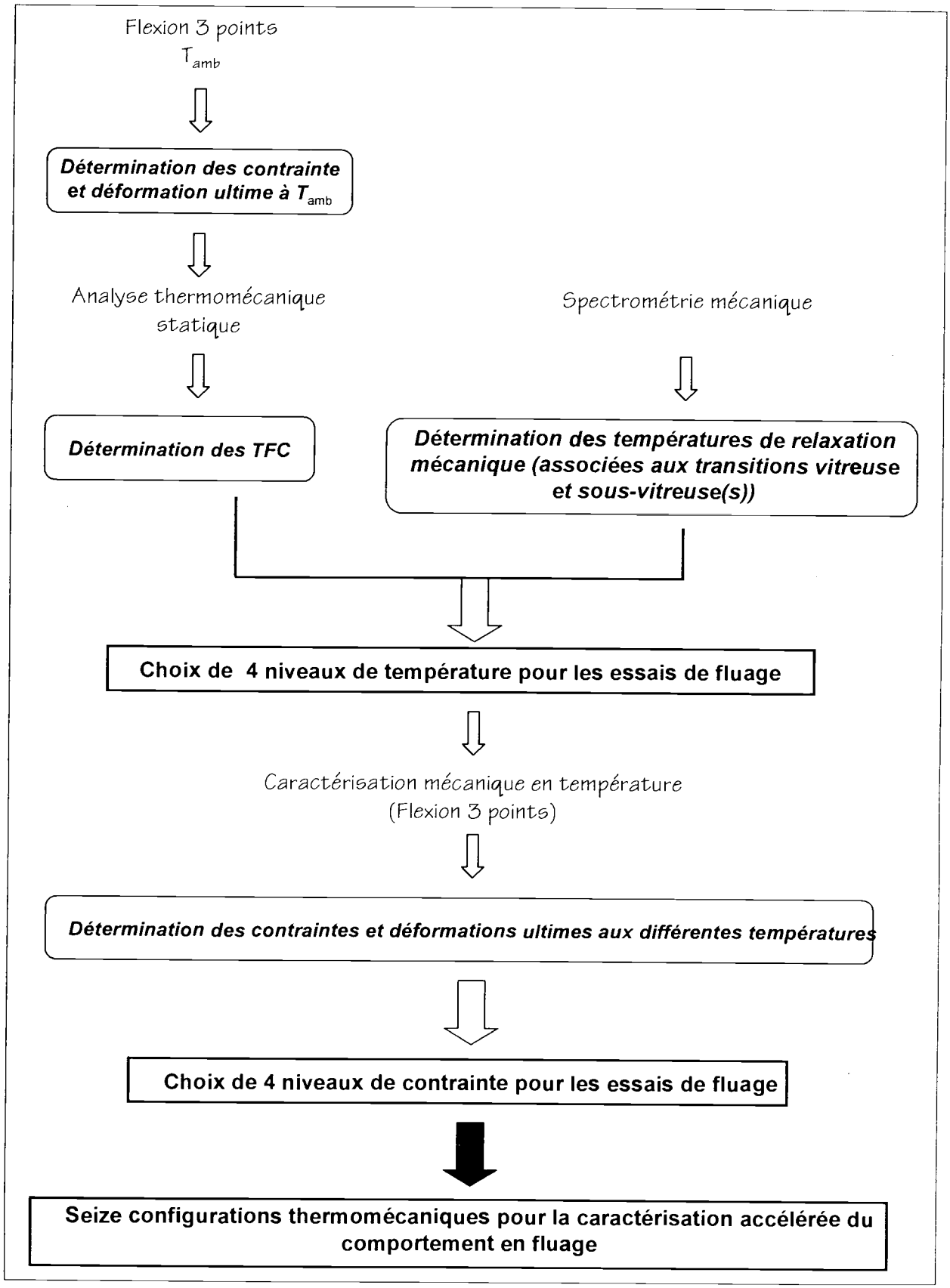


Figure II-10 : Méthodologie expérimentale

2. RESULTATS

2.1. Spectrométrie mécanique

2.1.1. Matrice RTM6 et Composites RTM

2.1.1.1. Matrice RTM6

La figure II-12 représente les résultats obtenus pour la résine RTM6 (plaque de 2 mm d'épaisseur). Trois relaxations mécaniques sont mises en évidence :

① Une relaxation sous-vitreuse β apparaît vers –65°C.
A cette température, la relaxation ne concerne que des portions de chaînes réduites, les énergies mises en jeu étant en effet très faibles. De nombreux travaux sont consacrés à l'étude de cette relaxation secondaire, mais les interprétations quant aux mécanismes qui en sont à l'origine diffèrent selon les auteurs. Ainsi, SHIMBO (1987) associe cette relaxation à des pertes d'interactions entre segments de chaînes, CAVAILLE (1987) aux mouvements des unités di-phényl-propane, OCHI (1986) aux mouvements de groupements diesters (issus des réactions secondaires entre fonctions époxydes et anhydrides), et enfin TSAY (1981) aux mouvements des nœuds de réticulation. Toutefois, de nombreux auteurs s'accordent à penser que cette relaxation serait plutôt liée à la mobilité en rotation de groupements hydroxy-éthers (PERRET 1988, STRUICK 1987). Ces groupements (Figure II-11) sont issus de la réaction entre cycles époxydes et fonctions hydroxyles (elles-mêmes obtenues lors de la réaction entre cycles époxydes et fonctions amines des durcisseurs). Dans notre cas, le nombre de ces groupements est important puisque la résine époxyde est tétrafonctionnelle. Ceci justifie l'amplitude importante observée expérimentalement pour cette relaxation β.

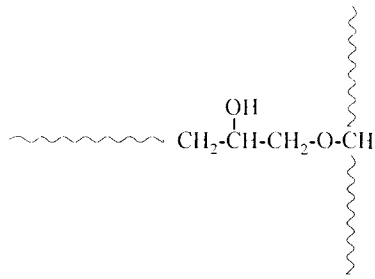


Figure II-11: Liaison hydroxy-éther

② Une seconde relaxation sous-vitreuse ω apparaît à 95°C.
Elle est beaucoup moins marquée que la précédente et concerne des segments de chaînes plus importants. Les mécanismes à l'origine de cette relaxation ne sont pas vraiment cernés avec précision. Selon les articles, elle est attribuée à la présence d'eau dans le matériau (PLOEHN, 1996), ou à des segments de chaînes n'ayant pas réagi (CAVAILLE 1987, GUPTA 1985), ou encore aux mouvements des groupes p-phénylènes (SHIMBO, 1987).

③ Une relaxation principale α apparaît à 235°C.
Cette relaxation est associée à la transition vitreuse du matériau. Elle correspond donc à des mouvements généralisés (et non plus localisés) des chaînes macromoléculaires. Elle se

manifeste par une chute importante du module de conservation G', et par une forte amplitude du pic en tanδ.
Notons également la présence d'un "épaulement" de ce pic principal (aux environs de 210°C) qui suggèrent la présence d'entités différentes (relaxant à plus basse température). Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.
Le tableau II-6 récapitule l'ensemble des grandeurs (modules et températures caractéristiques) déterminées à l'aide de ce type d'essai (Le coefficient de Poisson est pris égal à 0,4).

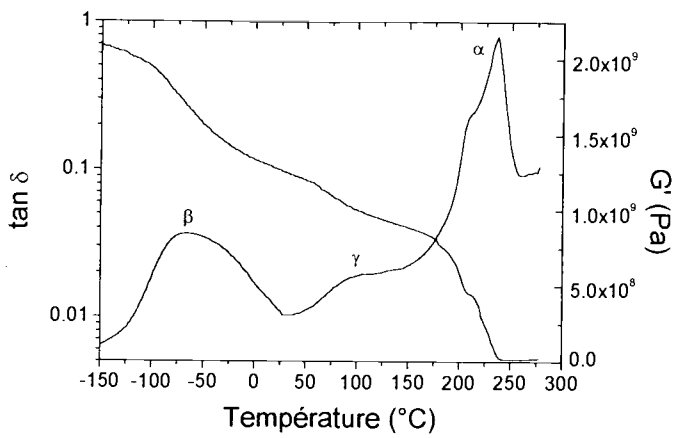


Figure II-12: Caractérisation de la matrice RTM6 par spectrométrie mécanique

T_β (°C)	-65
T_ω (°C)	95
T_α (°C)	235
$G'_{23°C}$ (GPa)	1,16
$E_{23°C}$ (GPa)	3,2
$G'_{270°C}$ (MPa)	22,2
$E_{270°C}$ (MPa)	62,2

Tableau II-6: Spectrométrie mécanique sur RTM6

2.1.1.1.1. Sous réticulation

Comme nous venons de le souligner, une observation plus détaillée de la figure II-12 met en évidence la présence d'un "épaulement" à 210°C, juste avant la relaxation α. Cette singularité est caractéristique d'un état de sous-réticulation du réseau thermodurcissable : le système étudié est relativement complexe dans la mesure où plusieurs durcisseurs, de réactivités différentes interviennent dans le processus de réticulation. Nous pouvons supposer que l'une des espèces en présence ait moins bien réagi que les autres (malgré le traitement de post-cuisson de 2 heures à 180°C effectué après injection), et conduise ainsi localement à la formation d'un réseau moins dense, dont les entités constituantes relaxeraient à plus basses températures. Pour corroborer cette hypothèse, nous avons soumis des éprouvettes RTM6 à un traitement thermique d'une heure à 215°C. Cette température a été choisie du même ordre de grandeur de celle de l'épaulement afin de rendre possible les mouvements des entités concernées. Nous n'avons pas travaillé à des températures supérieures à la transition vitreuse afin de limiter les risques de dégradation thermique. Le spectre obtenu après traitement thermique est superposé au précédent (Figure II-13). On remarque que l'épaulement a disparu, que la température de transition vitreuse est très légèrement augmentée (mais de façon peu significative: on passe de 235 à 236°C), son amplitude est un peu plus faible, et le pic plus étroit. Ces trois observations

nous amènent donc à penser que le traitement thermique réalisé a permis une réticulation supplémentaire de la matrice. Le risque de dégradation thermique a effectivement été écarté puisque la relaxation mécanique associée à la transition vitreuse se produit à une température légèrement supérieure après traitement thermique. Par ailleurs, l'obtention d'un pic plus étroit suggère une distribution plus homogène de la taille moyenne entre segments de chaîne. Enfin, la légère diminution de l'amplitude du pic va dans le même sens puisqu'elle laisse supposer l'existence de mouvements moins importants qu'avant traitement thermique. En revanche, les modules mesurés à température ambiante sont légèrement inférieurs pour le matériau qui a subi le traitement thermique d'une heure à 215°C (Tableau II-7). Les différences relevées sont significatives puisque obtenues sur échantillons issus d'une même plaque, et supérieures à l'erreur de mesure sur le module donnée par le constructeur (de l'ordre de 5%). Ceci est contraire à la tendance attendue: le matériau traité thermiquement devrait présenter des valeurs de module plus élevées (plus grande densité de réticulation s'il y a effectivement eu "post-cuisson").
Au plateau caoutchoutique cependant, les éprouvettes traitées présentent des valeurs de module supérieures : ces résultats corroborent donc l'hypothèse d'une post-cuisson à l'issue du traitement thermique. Les différences relevées sont toutefois relativement faibles et les écarts sont de l'ordre de grandeur de l'erreur de mesure.

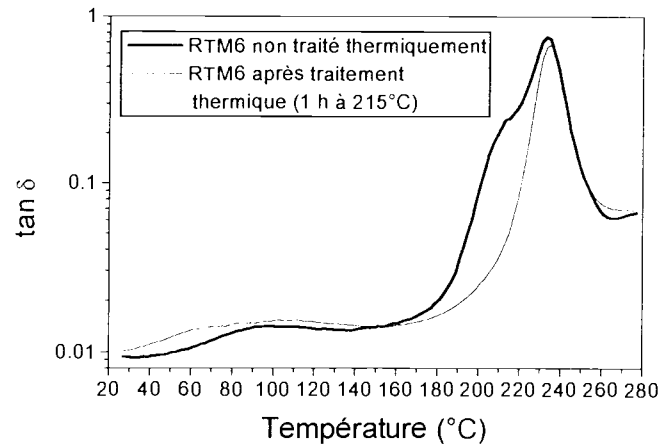


Figure II-13 : Influence d'un traitement thermique d'une heure à 215°C sur le comportement viscoélastique de la matrice RTM6

	23°C		270°C	
	G' (GPa)	E (GPa)	G' (MPa)	E (MPa)
Référence	1,16	3,2	22,2	62,2
Après 1 h à 215°C	0,88	2,5	24,4	68

(Le coefficient de Poisson est pris égal à 0,4)*

Tableau II-7: Evolution des modules aux plateaux vitreux et caoutchoutique avant / après traitement thermique de "post-cuisson" - RTM6

Pour conclure, nous constatons que l'évolution des spectres avant/après traitement thermique va dans le sens d'une post-réticulation de la matrice. Les valeurs "trop faibles" obtenues à température ambiante pour le module du matériau traité peuvent s'expliquer de la façon suivante : l'augmentation du tanδ relative au passage de la transition sous vitreuse ω intervient à plus basse température pour le matériau traité (vers 25 - 30°C) et peut induire une erreur sur le module mesuré. L'augmentation de mobilité moléculaire liée à la relaxation des entités mises en jeu dans cette zone de température tend à diminuer le module apparent et masque par conséquent l'effet "rigidificateur" de la post-cuisson.

2.1.1.1.2. Reproductibilité - Comparaison de plaques différentes

Diverses plaques (en 2 et 4 mm) ont été étudiées par spectrométrie mécanique. La figure II-14 met en évidence les différences observées. On voit que les spectres sont quasiment superposables si l'on compare deux plaques de même épaisseur. En revanche, une différence notable du niveau du tan δ est observée lorsque l'on passe de 2 à 4 mm. La température du pic de transition α est, quant à elle, la même d'une éprouvette à une autre. Il conviendra donc, dans la suite de cette étude, de comparer des échantillons issus d'une même plaque afin de s'affranchir de la disparité de propriétés viscoélastiques (qui peut induire une erreur non négligeable dans l'interprétation des résultats).

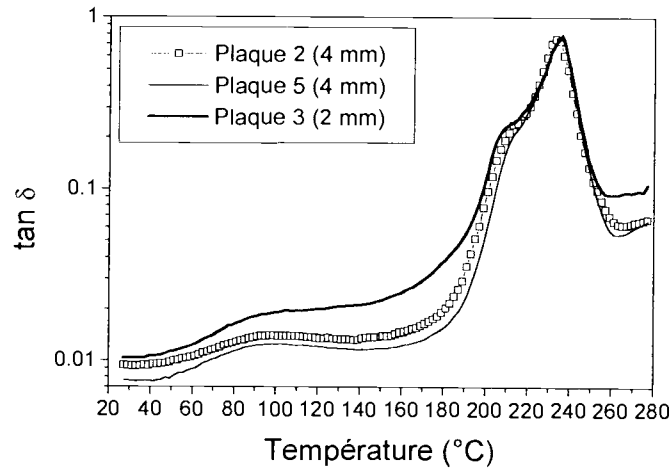


Figure II-14 : Comparaison des propriétés viscoélastiques de différentes plaques RTM6

2.1.1.1.3. Dégradation thermique

Les essais de spectrométrie mécanique étant généralement menés jusqu'à 280°C au moins, nous avons réalisé une seconde montée en température (après refroidissement lent à l'air) afin d'évaluer les conséquences produites par le cycle de température sur l'état microstructural du matériau.

Pour la matrice RTM6 (Figure II-15), on note une chute importante de la température Tα (de 235 à 208 °C) ainsi qu'un élargissement du pic. Ces deux observations sont caractéristiques d'une dégradation thermique du matériau.

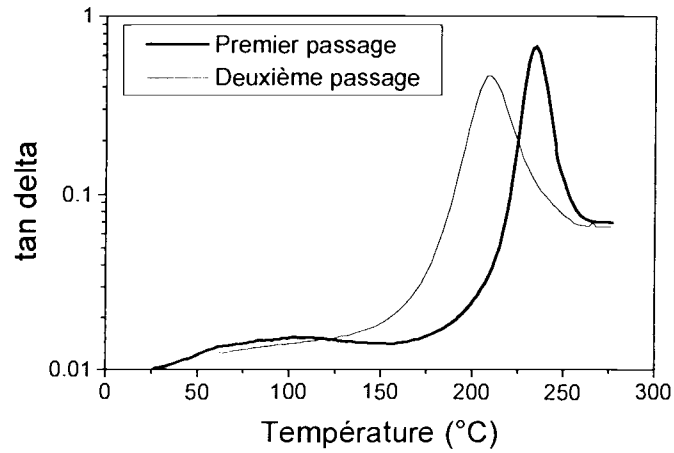


Figure II-15 : Influence d'un « deuxième passage » sur le comportement viscoélastique de la matrice RTM6

2.1.1.2. Composites RTM

La figure II-16 donne le spectre obtenu sur un échantillon RTM UD(90°). On peut faire les mêmes remarques que pour la matrice RTM6 : les trois relaxations mécaniques β, ω, et α sont observées à des températures similaires :

- Tβ = -62°C,
- Tω = 92°C,
- Tα = 225°C.

Pour la matrice RTM6, nous avons vu que la relaxation β était vraisemblablement associée aux groupements hydroxy-éthers. Dans les composites, ces groupements se trouvent également à l'interphase puisque les cycles époxydes réagissent avec les groupements hydroxyles des fibres de carbone. La transition β apporte donc des informations sur l'ensemble des groupements hydroxy-éthers présents dans le composite (CEYSSON 1996, PERRET 1988).

L'épaulement du pic α, bien que moins important que dans le cas de la matrice seule, est cependant visible. On peut par conséquent supposer que la matrice au sein du composite est également sous-réticulée.

Dégradation thermique

De même que pour la matrice RTM6, les spectres obtenus à l'issue du premier, puis du deuxième passage ont été superposés (Figure II-17).

Nous pouvons faire le même type d'observations que pour la matrice seule: diminution flagrante de la température Tα qui passe de 225 à 205°C entre le premier et le deuxième passage, élargissement du pic. La dégradation thermique fait en effet intervenir des ruptures de chaînes. Les mouvements permis vont donc se produire à plus basse température car demandant moins d'énergie (chaînes plus courtes).

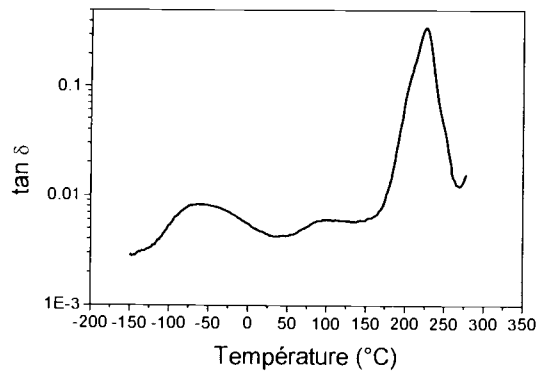


Figure II-16 : Caractérisation viscoélastique des composites RTM - UD(90°)

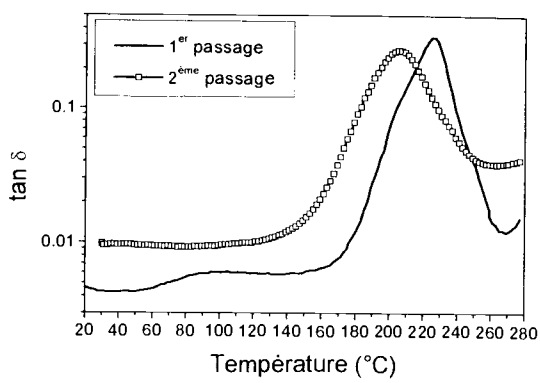


Figure II-17 : Influence d'un "deuxième passage" sur le comportement viscoélastique du composite RTM UD(90°)

2.1.1.3. Influence du renfort sur les propriétés viscoélastiques

Les spectres relatifs aux trois configurations d'éprouvettes composites (UD (0°) et (90°), stratifiés (±45°)) sont superposés à celui de la matrice seule (Figure II-18).

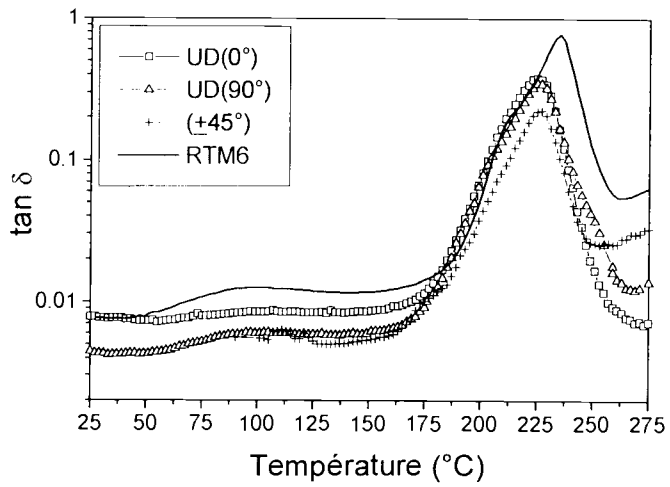


Figure II-18 : Evolution du facteur de perte tanδ en fonction de la température (Composites RTM et matrice RTM6)

Les valeurs de module relevées aux plateaux vitreux et caoutchoutique, la température Tα, ainsi que la perte de propriétés mécaniques consécutive au passage de la transition principale sont données dans le tableau II-8.

Nous constatons que :

① Les valeurs de module mesurées sur composites à température ambiante sont nettement plus élevées sur composites que celles obtenues sur matrice RTM6 seule. Lorsque l'on travaille sur composites, l'analyse du comportement viscoélastique de la

matrice va être fortement influencée par la présence de fibres : on est en effet en présence d'un phénomène de couplage mécanique.
Par ailleurs, les fibres vont avoir un "effet rigidificateur" de par la présence d'interfaces. Dans les composites Carbone / Epoxyde, un gradient de module est généralement observé entre fibres et matrice. Cette zone, appelée interphase, présente des propriétés physico-chimiques et mécaniques différentes de celles de la matrice "en masse": les mouvements des chaînes macromoléculaires sont limités. Cette limitation de la mobilité moléculaire peut s'expliquer par l'intervention des phénomènes suivants:

× Interactions entre les groupements superficiels des fibres et la matrice (conduisant à l'adsorption de segments de chaînes en surface des fibres),

× Contraintes internes au niveau de l'interface (dues aux différences entre coefficients de dilatation thermique des fibres et de la matrice),

× Modification de la cinétique et de "l'état de réticulation" par la présence de fibres.

Ceci se traduit par une rigidité macroscopique accrue (donc des valeurs de module supérieures).

② Le couplage mécanique permet d'expliquer la diminution de l'amplitude du pic de transition principale quand on passe de la matrice seule aux composites. : l'ajout d'un matériau purement élastique (fibres) à un matériau viscoélastique (qui dissipe de l'énergie) tend bien évidemment à diminuer le facteur de perte, d'où l'observation de relaxations moins marquées pour les composites.
Ce phénomène est bien entendu largement plus prononcé pour la configuration (±45°). Dans ce dernier cas, on note par conséquent, une perte de propriétés mécaniques (au passage de la transition α) plus faible, ainsi qu'une amplitude du pic de relaxation bien moins importante que pour les composites UD.

③ La température Tα diminue quand on passe de la RTM6 aux composites. Ceci est contraire aux résultats de la littérature (CEYSSON 1996, PETROVIC 1988) on devrait en effet noter une augmentation de Tα consécutive à l'ajout de renfort (raisons explicitées en ②).
Dans notre cas, les différences observées laissent à penser que la matrice "seule" n'est vraisemblablement pas dans le même "état structural" qu'au sein du composite. Un important phénomène de sous-réticulation des plaques composites (dont la mise en évidence est rendue délicate par la présence des fibres qui tendent à masquer les phénomènes) est donc à envisager puisque la température Tα du composite est inférieure à celle de la matrice.

	$G_{23°C}$ (GPa)	$G_{270°C}$ (MPa)	Perte de module (%)	Tα (°C)
RTM6	1,17	22,2	98	235
RTM UD(0°)	1,9	230	88	225
RTM UD(90°)	1,9	190	90	225
RTM (±45°)	2,4	690	71	227

Tableau II-8: Principales caractéristiques mécaniques et thermiques déterminées par spectrométrie mécanique sur matériaux RTM

2.1.1.4. Synthèse

L'ensemble des résultats obtenus sur les matériaux RTM nous a apporté les informations suivantes :

×Trois relaxations mécaniques interviennent dans la gamme de température considérée. La relaxation principale α se produit à 235°C pour la matrice RTM6 et vers 225°C pour les composites. Elle implique une chute importante des propriétés mécaniques.

×La matrice RTM6 semble sous-réticulée dans son état de livraison. Le traitement thermique d'une heure à 215°C permet visiblement une "post-cuisson". La mesure de valeurs inférieures pour le module à 23°C obtenu à l'issue de ce traitement a été expliquée en considérant l'intervention, dans cette zone de température, de la transition ω.

×La matrice au sein des composites est dans un "état structural" différent de celui de la matrice seule. Là encore, un phénomène de sous-réticulation (vraisemblablement plus prononcé que dans le cas de la matrice seule) est mis en évidence,

×Deux plaques d'épaisseurs différentes peuvent présenter des états structuraux différents.

×Une élévation de température à 280°C, même brève, suffit à dégrader thermiquement les matériaux.

2.1.2. Composites APC-2

Seuls les résultats obtenus sur composites seront présentés : nous ne disposions pas d'échantillons de matrice seule.

La figure II-19 représente le spectre obtenu à partir d'échantillons APC-2 UD(90°). Rappelons que ces composites sont constitués de fibres de carbone renforçant une matrice PEEK, thermoplastique et semi-cristalline (Taux de cristallinité de l'ordre de 35%). Deux relaxations mécaniques sont observées sur la plage de température étudiée (80 à 500 K) :

① Une relaxation, notée γ, apparaît à –90°C.

Différents auteurs (VAUTEY 1996, CANDIA 1994, BAS 1994) s'accordent à penser que cette transition serait due à des mouvements de rotation des molécules d'eau absorbées. Par application d'une loi d'Arrhénius, CANDIA et coll. (1994) déterminent pour cette transition (et sur PEEK amorphe) une énergie d'activation de 30.9 kJ/mol (ordre de grandeur d'une faible liaison hydrogène). Ils concluent en suggérant l'existence de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène de la chaîne carbonée, liaisons dont la rupture affecterait la mobilité locale.

② Une relaxation, notée β, apparaît à 167°C.

C'est la relaxation principale de la matrice PEEK qui correspond à des mouvements généralisés des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres. La température déterminée est en accord avec les résultats de CANDIA et coll. (1994) qui mesurent une $T\beta$ de 150°C sur PEEK amorphe et de 162°C sur PEEK semi-cristallin. Dans ce dernier cas, la transition principale apparaît à plus haute température de par la limitation des mouvements moléculaires de la phase amorphe au voisinage des entités cristallines.

Les températures que nous mesurons sur composites APC-2 sont légèrement supérieures à celles données dans la littérature en raison de la présence des fibres de carbone.

③ Contrairement aux matériaux RTM, nous n'observons pas de plateau caoutchoutique sur la courbe G'=f(T), le module continue de diminuer quand la température augmente. A partir de 225°C environ, le facteur de perte augmente à nouveau. La matrice PEEK entre vraisemblablement dans sa zone de fusion peu après le passage de la transition vitreuse.

④ Notons enfin qu'une transition à plus haute température, notée α, est mise en évidence dans le cas du PEEK amorphe (CANDIA 1994, BAS 1994). Elle se manifeste aux environs de 215°C et traduit un phénomène de cristallisation (mis en évidence sans ambiguïté par une augmentation flagrante du module réel).
Sur PEEK semi-cristallin (cas de la matrice des composites APC-2), cette transition n'est plus visible.

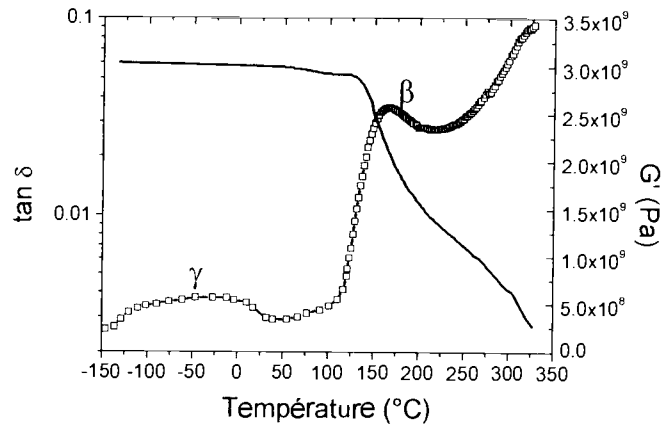


Figure II-19: Caractérisation viscoélastique de l'APC-2 UD(90°)

2.1.2.1. Influence de l'orientation des fibres

La figure II-20 superpose les spectres obtenus (module réel et facteur de perte en fonction de la température) à partir des trois configurations d'éprouvettes: UD(0°), UD(90°) et (±45°). Le tableau II-10 donne l'ensemble des caractéristiques mécaniques et thermiques obtenues à partir de ces essais.

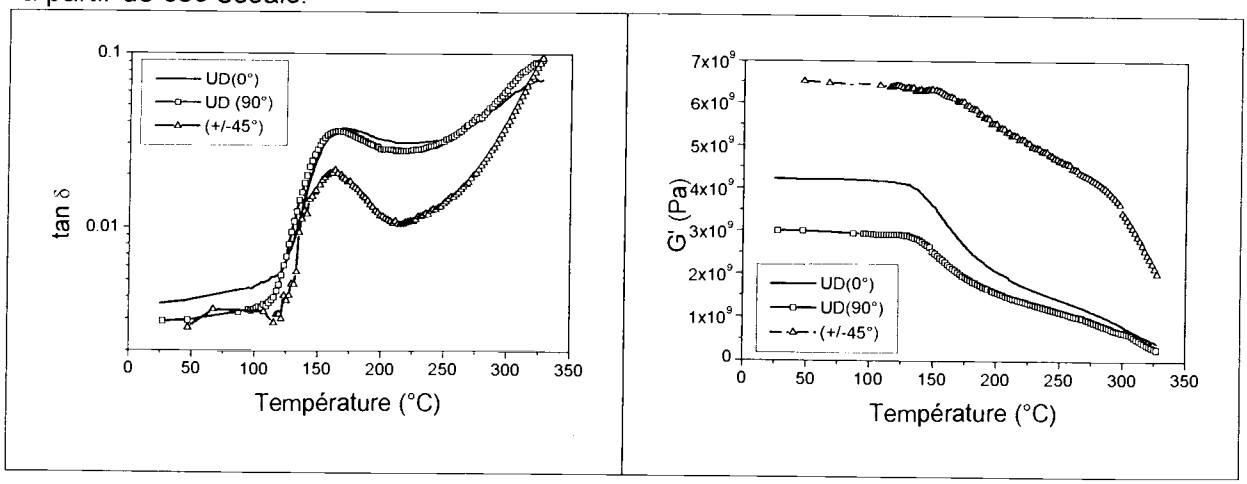


Figure II-20: Composites APC-2 - Influence de l'orientation des fibres sur (a) le facteur de perte tan δ, (b) le module réel G'

Nous pouvons effectuer les observations suivantes:

① L'évolution du facteur de perte est quasiment la même que les fibres soient parallèles ou perpendiculaires à l'axe de torsion. La présence de fibres dans le sens long "retarde" très légèrement l'observation des phénomènes de relaxation moléculaire comparativement au cas transverse: pour ce dernier, le début de la transition principale β est plus précoce, et la température au maximum de relaxation un peu plus faible (167°C pour l'UD(90°) contre 169°C pour l'UD(0°)). L'amplitude maximale du tan δ est du même ordre de grandeur pour les deux configurations (0,0369 pour l'UD(0°) et 0,0355 pour l'UD(90°)).

② Les stratifiés (±45°) mettent en évidence un comportement particulier, toujours pour les raisons de couplage mécanique explicitées plus haut : la transition β présente une amplitude et une température (au maximum d'amplitude) bien plus faibles que dans les deux cas traités précédemment. On mesure en effet une température Tβ de 163°C et une amplitude maximale de 0,0213. De plus, le module G' mesuré est nettement supérieur à ceux des composites UD.

Notons en outre une grande "instabilité" de la courbe tanδ = f(T) (flagrante entre la température ambiante et le début de la zone de transition vitreuse): cette observation expérimentale (systématiquement présente pour chaque essai sur stratifiés (±45°)) nous a fait envisager l'hypothèse d'un "bruitage" des courbes dû à la phase transcristalline à l'interface fibre-matrice.

De nombreux travaux (PERRET 1988, CHAUCHARD) ont montré qu'en sollicitant préférentiellement les interfaces fibres / matrice, c'est-à-dire en travaillant sur stratifiés (±45°) la spectrométrie mécanique pouvait permettre une caractérisation très fine des phénomènes interfaciaux (ensimage, transcristallinité). Or, le PEEK étant un thermoplastique semi-cristallin (Chapitre I), le phénomène de transcristallinité à l'interface au sein des composites APC-2 doit être considéré avec intérêt puisqu'il implique l'existence d'une zone de propriétés différentes de la matrice en masse. Cette couche transcristalline est en particulier une source de rigidité supplémentaire et de limitation des mouvements moléculaires de la matrice. Les travaux de KLEIN et coll. (1995) ont ainsi montré pour un composite à matrice polyamide, que les fibres se comportaient comme des sites de nucléation, et que la présence d'une phase transcristalline diminuait considérablement l'amplitude du tan δ à la transition vitreuse.

Par ailleurs, VAUTEY (1996) identifie cette transcristallinité au sein de composites APC-2, mais précise qu'elle n'est rencontrée que de façon aléatoire et que la croissance sphérolitique radiale est, de façon générale, prédominante.

Sachant cela, la présence d'une interphase transcristalline expliquerait non seulement les variations aléatoires du tanδ avant le passage de la transition vitreuse, mais également la différence de comportement observée entre stratifiés (±45°) et composites UD.

Nous avons tenté de révéler cette transcristallinité par attaque chimique des zones amorphes avec : [pendant 5 minutes - VAUTEY, 1993]

- 0,5 g $KMnO_4$
- 27 cm3 H_2SO_4,
- 13 cm3 H_3PO_4,
- 13 cm3 H_2O
- Arrêt : 1 min H_2O_2, 1 min H_2O, 1 min acétone.

Les échantillons sont ensuite observés par microscopie électronique à balayage. La figure II-21 donne les photographies ainsi obtenues. Aucune structure transcristalline (croissance colonnaire à partir des fibres) n'est mise en évidence. On peut soupçonner la présence de sphérolites, mais ce n'est pas flagrant.
Nous avons conclu que l'attaque réalisée n'était vraisemblablement pas optimale. L'hypothèse énoncée ci-dessus n'a pu être vérifiée expérimentalement.
Pour ce qui est de la température Tβ, la détermination d'une valeur inférieure à celle attendue pour le stratifié (±45°) est à considérer avec précaution en raison de l'incertitude sur les mesures due au "bruitage" important des courbes expérimentales.
Enfin, les valeurs de module mesurées pourrait corroborer l'hypothèse d'une transcristallinité puisque le stratifié (±45°) présente un module très supérieur à ceux déterminés sur UD. De même, la perte de propriétés mécaniques au passage de la transition β est bien moins importante pour les (±45°).

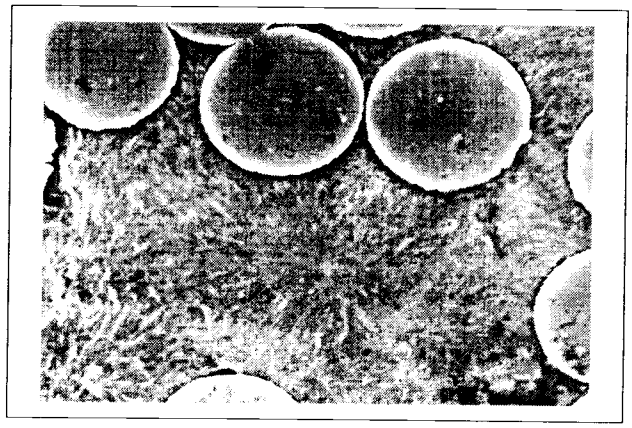


Figure II-21 : Tentative de mise en évidence de la structure cristalline de la matrice PEEK par attaque chimique des zones amorphes.

	G à 23°C (GPa)	G à 325°C (GPa)	Perte de module entre 23 et 325°C(%)	Tβ (°C)
APC-2 UD(0°)	2,1	0,21	90	169
APC-2 UD(90°)	3,0	0,27	91	167
APC-2 (±45°)	6,6	2,0	69	163

Tableau II-10: Principales caractéristiques thermiques et mécaniques mesurées par spectrométrie mécanique sur composites APC-2 pour diverses orientations de fibres

2.1.2.2. Influence d'un "deuxième passage"

Les essais étant généralement conduits jusqu'à 330°C environ (température proche de la zone de fusion, la température de fusion du PEEK étant de l'ordre de 360°C), et l'échantillon étant ensuite refroidi à l'air, nous avons évalué l'influence d'un deuxième passage sur l'allure des spectres (Figure II-22).

Les courbes sont quasiment superposables: les différences mesurées sont de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure. Aucun changement microstructural ne semble donc induit par la montée en température puis le refroidissement lent de l'éprouvette.

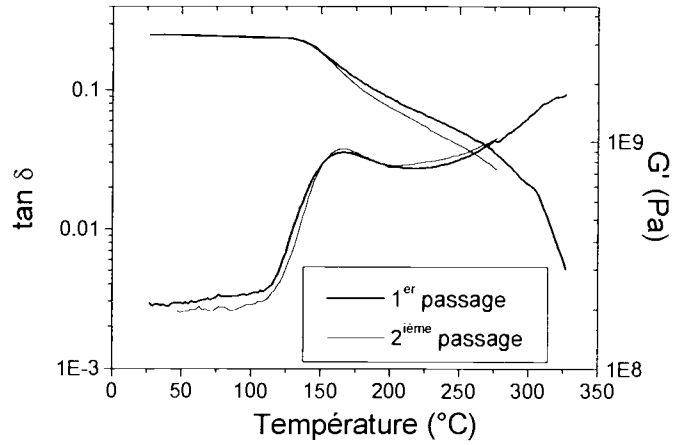


Figure II-22 : Influence d'un "deuxième passage" sur le comportement viscoélastique du composite APC-2 UD (90°)

2.1.3. Comparaison des composites RTM et APC-2

Les deux classes de composites sont comparées non seulement en considérant les valeurs de module mesurées à 23°C, mais également en termes de tenue en température par évaluation de la température pour laquelle le module perd 10% de sa valeur initiale (à 23°C), $T_{10\%}$.

Le tableau II-11 récapitule l'ensemble de ces données.

	Matériau	$G_{23°C}$ (GPa)	$\Delta G_{23\text{-}270°C}$ (%)	$T_{10\%}$ (°C)
UD(0°)	RTM	1,9	88	177
	APC-2	2,1	71	143
UD(90°)	RTM	1,9	90	164
	APC-2	3,0	68	143
Stratifiés (±45°)	RTM	2,4	71	208
	APC-2	6,6	35	175

Tableau II-11: Comparaison des propriétés mécaniques et thermiques des composites RTM et APC-2

① Les composites APC-2 présentent des modules très supérieurs aux RTM, quelque soit la configuration d'éprouvette considérée. En particulier, les valeurs mesurées sur stratifiés (±45°) (trois fois plus grandes pour les APC-2) appuient l'hypothèse d'une interphase transcristalline de haute rigidité pour ces composites à matrice thermoplastique.

② Les pertes de propriétés mécaniques enregistrées entre 23 et 270°C sont systématiquement plus faibles dans le cas des matériaux APC-2.

③ Les températures $T_{10\%}$ sont toujours plus faibles dans le cas des composites APC-2. Ceci n'est guère étonnant puisque leur zone de transition vitreuse se manifeste bien avant

celle des matériaux RTM. Par ailleurs, le comportement des (±45°) se distingue une fois de plus de celui des UD: les températures $T_{10\%}$ sont dans ce cas largement plus élevées (pour les deux classes de matériaux). En particulier, pour l'APC-2 (±45°), on remarque que $T_{10\%}$ est supérieure à Tβ. La présence d'une transcristallinité interfaciale (préférentiellement sollicitée dans cette configuration d'essai) pourrait expliquer cette conservation des propriétés mécaniques au-delà de la transition principale (cette dernière ne concernant que la phase amorphe).

2.1.4. Synthèse – Tableau récapitulatif des températures caractéristiques obtenues par spectrométrie mécanique

Le tableau II-12 donne les températures "importantes" (pour la suite du travail) déterminées au cours de cette étude par spectrométrie mécanique. Nous donnons également la température T_d, pour laquelle on note les premières augmentations du facteur de perte (début de la relaxation principale).

	Matériaux RTM				Matériaux APC-2		
	RTM6	**UD(0°)**	**UD(90°)**	**(±45°)**	**UD(0°)**	**UD(90°)**	**(±45°)**
T_d (°C)	180	175	170	170	125	115	130
$T_{transition\ princ.}$ (°C)	235	225	225	227	169	167	163

Tableau II-12: Tableau récapitulatif des températures caractéristiques - Tous matériaux

2.2. Analyse thermomécanique statique

Les matériaux ont tout d'abord été caractérisés en flexion trois points, à température ambiante, afin d'avoir un ordre de grandeur des contraintes ultimes. Nous avons travaillé en déplacement imposé (2 mm / min), pour les rapports L/h et largeurs d'éprouvettes déterminés précédemment, et pour des épaisseurs de plaque de l'ordre de 4 mm. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau II-13.

Nous pouvons d'ores et déjà souligner que les caractéristiques mécaniques déterminées en flexion trois points pour les deux classes de matériaux sont du même ordre de grandeur pour la configuration transverse. Pour les stratifiés (±45°) toutefois, on observe une contrainte maximale moins élevée et une déformation au maximum de contrainte plus forte pour les composites APC-2 par rapport aux RTM. Ceci traduit l'effet du caractère ductile de la matrice thermoplastique PEEK.

Enfin, le traitement thermique réalisé sur la matrice RTM6 (une heure à 215°C) tend à diminuer ses caractéristiques mécaniques, contrairement à ce que nous attendions. Une réticulation supplémentaire du matériau après traitement thermique avait en effet été mise en évidence par spectrométrie mécanique, mais nous avions toutefois remarqué que les valeurs de module G étaient plus faibles après traitement thermique, et attribué ces résultats

à la transition ω. La "post-cuisson" devrait conférer au polymère de meilleures propriétés mécaniques, et notamment un module d'Young plus élevé (augmentation de la densité de réticulation). Nous verrons au paragraphe suivant ce qu'il en est en termes de tenue en température.

	Contrainte de flexion ultime σ_u (MPa)	Déformation ultime ε_u (%)	Module apparent de flexion E_{app} (GPa)
RTM ➢UD(0°)	1830,5 (1,2%)	1,7 (0,9%)	109,3 (0,2%)
➢UD(90°)	107 (1%)	1,2 (1,7%)	8,9 (0,6%)
➢(±45°)	422 (9%)	3,7 (0,8%)	20 (2,4%)
RTM6			
➢Etat de livraison	122,7 (5,2%)	5,4 (10,2%)	3,3 (1,2%)
➢Après traitement thermique	98,6 (9,2%)	3,6 (14%)	2,9 (3,5%)
APC-2 ➢UD(0°)	1452,5 (0,6%)	1,4 (2,8%)	101,8 (2,6%)
➢UD(90°)	110,6 (3,2%)	1,1 (3,5%)	10,3 (0,3%)
➢ (±45°)	368,5 (7,4%)	5,7 (3,2%)	14,7 (5%)

Tableau II-13 : Caractérisation mécanique en flexion trois points à température ambiante des composites RTM et APC-2 et de la matrice RTM6 (Ecarts-types entre parenthèses)

2.2.1. Matrice RTM6 et Composites RTM

2.2.1.1. Matrice RTM6

La figure II-23 montre l'évolution de la flèche en fonction de la température pour la matrice RTM6 prise dans son "état de livraison" et après traitement thermique d'une heure à 215 °C. La TFC mesurée sur la matrice non traitée et traitée thermiquement est de 145°C, soit inférieure de 90° à la température de transition principale (et à la température T_d). L'intérêt pratique de ce type d'essai est ainsi mis en évidence. Soulignons également la brusque accélération de l'augmentation de flèche à partir de cette température critique, ainsi que la valeur élevée de la flèche à rupture pour la RTM6 non traitée.

Après avoir subi un traitement thermique, la matrice RTM6 semble montrer un comportement légèrement amélioré en température: la flèche augmente moins rapidement dans les deux parties linéaires de la courbe Flèche - Température, et l'éprouvette n'avait toujours pas rompu en fin d'essai (c'est-à-dire à environ 200°C). Les TFC mesurées sont cependant identiques avant et après traitement thermique. L'intérêt de ce dernier en termes de tenue en température sera discuté lors de l'évaluation du comportement en fluage (Chapitre III).

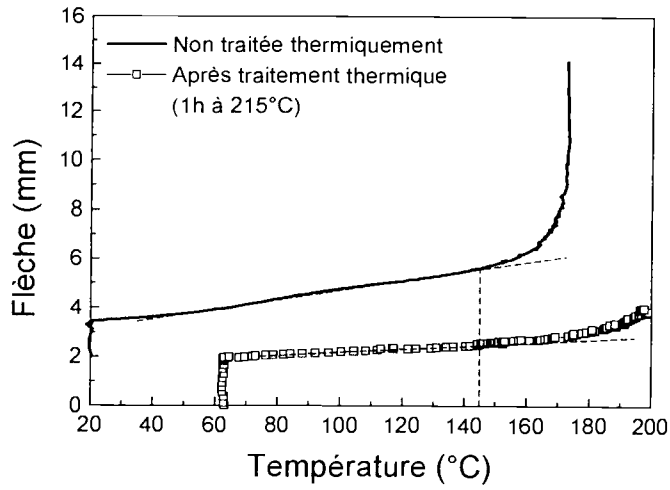


Figure II-23: Analyse thermomécanique statique de la matrice RTM6

2.2.1.2. Composites RTM

La figure II-24 représente les courbes Flèche-Température pour trois configurations d'éprouvettes : UD(0°), UD(90°) et stratifiés (±45°). La courbe obtenue sur RTM6 (dans son "état de livraison") est également reportée à titre de comparaison.

Influence de l'ajout de renfort sur le comportement thermomécanique statique

L'augmentation de la flèche est moins rapide lorsque l'on passe de la RTM6 seule au composite UD(90°), et nulle dans le cas du composite UD(0°).
Dans le premier cas, même si les fibres n'apportent pas, a priori, de contribution au comportement mécanique puisque la sollicitation est appliquée perpendiculairement à leur orientation, elles ont tout de même un effet rigidificateur (notion d'interphase).
Dans le second cas, les fibres sont essentiellement sollicitées (aux défauts de mésalignement près). L'éprouvette a rompu en compression à 150°C avant que l'on ait pu déterminer la TFC (une très faible augmentation de flèche a été décelée peu avant la rupture totale de l'éprouvette). L'hypothèse la plus probable est une modification (baisse d'efficacité) du transfert de charge à l'interface à partir d'un certain niveau de température impliquant une surcharge des fibres qui finissent par rompre successivement (en compression du fait des sur-contraintes localisées au droit de la panne centrale).

Influence de l'orientation des fibres sur le comportement thermomécanique statique

L'augmentation de flèche est la plus rapide dans le cas des stratifiés (±45°). On note en outre une valeur de TFC plus faible (125°C). Dans cette configuration en effet, la matrice est essentiellement sollicitée en cisaillement et nous verrons ultérieurement que ces matériaux présentent un comportement en flexion fortement non linéaire et une grande sensibilité à l'effet de la température.

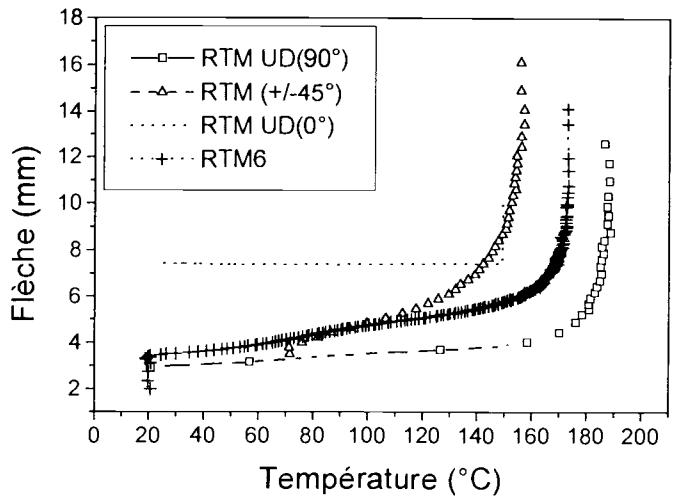


Figure II-24: Analyse thermomécanique statique des composites RTM

2.2.2. Composites APC-2

La figure II-25 représente les courbes Flèche-Température pour trois configurations d'éprouvettes : UD(0°), UD(90°) et stratifiés (±45°).

Influence de l'orientation des fibres sur le comportement thermomécanique statique

① De même que pour les composites RTM, on remarque que la flèche augmente plus rapidement pour la configuration (±45°) que pour les deux autres types d'éprouvettes.

② Pour les UD(0°), la flèche reste constante jusqu'à 167°C (ordre de grandeur de la température de transition mécanique principale de la matrice PEEK). Elle augmente ensuite légèrement, et l'éprouvette rompt peu après en compression.

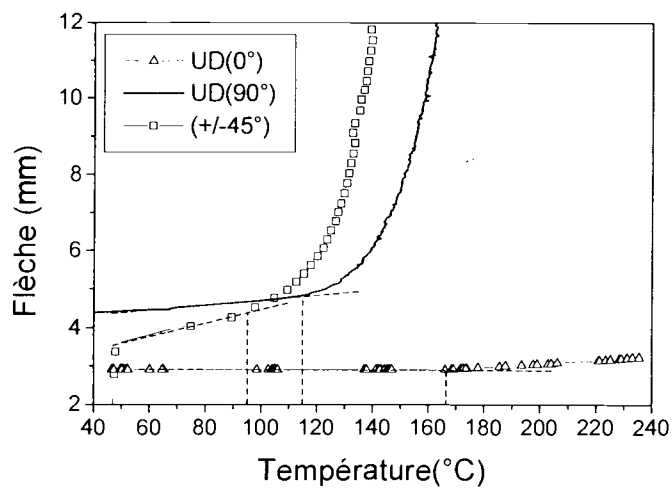


Figure II-25: Analyse thermomécanique statique des composites APC-2

2.2.3. Synthèse - Comparaison des matériaux

Le tableau II-14 récapitule les températures de fléchissement sous charge constante mesurées pour les différents matériaux étudiés.

Matériaux	TFC (°C)
RTM UD(0°)	150
RTM UD(90°)	150
RTM (±45°)	125
RTM6	145
APC-2 UD(0°)	167
APC-2 UD(90°)	115
APC-2 (±45°)	95

Tableau II-14: Températures de fléchissement sous charge constante (mesurées pour une charge appliquée équivalente à 50% de la contrainte ultime à T_{amb}, pour chaque matériau)

Les différents points que nous pouvons dégager de ces résultats sont les suivants :

① Les composites RTM UD(90°) présentent une TFC plus élevée (de 5°) que la matrice seule. En effet, bien que l'éprouvette soit sollicitée transversalement aux fibres, les fibres apportent tout de même une contribution au comportement mécanique par l'intermédiaire des interfaces. Il est en effet bien connu que l'interphase formée à la liaison entre fibres et matrice au sein des composites à matrice thermodurcissable présente un gradient de propriétés mécaniques. Ainsi, le réseau thermodurcissable au voisinage de l'interface possède généralement un module d'Young plus élevé que la matrice "en masse".

② Les stratifiés RTM (±45°) présentent des valeurs de TFC plus faibles que les autres configurations et que la matrice seule. Ceci laisse supposer que le comportement en cisaillement de la matrice est plus sensible aux effets de la température que son comportement en traction / compression. Nous avons en effet vu que pour cette configuration d'éprouvette, la contribution du cisaillement était non négligeable (cisaillement important des interfaces fibre / matrice et pli / pli). Nous reviendrons sur ce point lors de la caractérisation mécanique en température.

③ Les points ① et ② s'appliquent également aux composites APC-2. Ces derniers présentent des valeurs de TFC plus faibles que les RTM, donc une température d'utilisation en température a priori moins élevée.

2.3. Choix des niveaux de température pour les essais de fluage

L'objectif de cette première étape était de fixer quatre niveaux de température (dont la température ambiante) pour les essais de fluage. Le tableau II-15 permet de comparer les résultats obtenus par spectrométrie mécanique et analyse thermomécanique statique. Selon les critères énoncés en début de chapitre, nous avons choisi les températures suivantes :

T_{amb}, 90, 135, et 150 °C

Les températures de 135 et 150°C sont un peu élevées pour les composites APC-2 (transition vitreuse aux environs de 160°C), mais sont considérées par souci de comparaison des deux classes de composites.

Matériaux	Tα (°C)	TFC (°C)
RTM UD(0°)	225	150
RTM UD(90°)	225	150
RTM (±45°)	227	125
RTM6	235	145
APC-2 UD(0°)	169	167
APC-2 UD(90°)	167	115
APC-2 (±45°)	165	95

Tableau II-15: Synthèse des résultats obtenus par spectrométrie mécanique et analyse thermomécanique statique

Les résultats obtenus jusqu'à présent nous permettent par ailleurs de faire les quelques remarques suivantes :

① On observe que la matrice RTM6 ne se trouve vraisemblablement pas dans le même état structural que la matrice au sein du composite. Elle présente une température de transition α supérieure de 5° à celles des composites.
Il semblerait ainsi que la matrice au sein du composite ait une densité de réticulation plus faible que la matrice seule, bien que cette dernière soit elle-même dans un état de sous-réticulation comme l'ont montré les résultats obtenus par spectrométrie mécanique.
Pour les composites à matrice thermodurcissable, il est courant d'obtenir des produits finis dont la matrice est réticulée de façon incomplète. Cette sous-réticulation est d'une part due à l'existence de gradients thermiques en raison des différences de conductibilité thermique des deux constituants du système (fibres et matrice), et d'autre part aux fibres elles-mêmes qui jouent un rôle d'hétérogénéités. Lors des procédures classiques de contrôle industriel, on considère qu'un composite est suffisamment réticulé à partir de taux de réticulation de l'ordre de 92%.

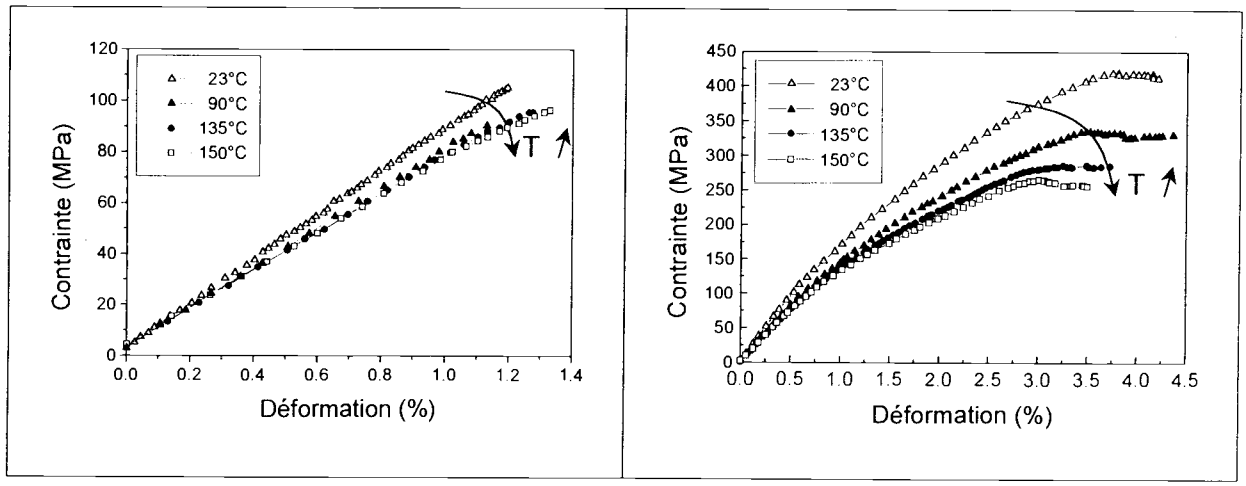
② Les composites APC-2 présentent des valeurs de Tα et de TFC plus faibles que les RTM. On peut cependant remarquer que la différence entre Tα et TFC est moins importante dans le cas des APC-2 que pour les RTM. Ceci est dû au caractère semi-cristallin de la matrice PEEK qui atténue les phénomènes de relaxation associés à la transition vitreuse, ces derniers ne concernant bien évidemment que la partie amorphe du polymère.

3. CARACTERISATION MECANIQUE EN TEMPERATURE

La vitesse de sollicitation est fixée à 2 mm / min. Les géométries d'éprouvettes (rapport L/h, largeur) sont conformes à celles décrites au paragraphe 1.2.3.

3.1. Composites RTM

Les figures II-26.a et .b présentent les courbes contrainte - déformation obtenues pour les configurations UD(90°) et (±45°) respectivement, pour les quatre températures choisies.



(a) (b)

Figure II-26: Flexion trois points en température sur composites RTM
(a) UD(90°), (b) stratifiés (±45°)

On remarque que le comportement des RTM UD(90°) est quasiment linéaire à rupture (avec toutefois une non linéarité très peu marquée à partir de 135°C). Quelque soit la température considérée, le comportement est toujours de type fragile. Le mode de rupture reste identique: on a apparition et propagation instantanée de fissures dans la matrice conduisant à une rupture brutale de l'éprouvette.

Le tableau II-16 récapitule les caractéristiques déterminées à partir des courbes expérimentales obtenues sur composites RTM UD(90°).

La rupture des éprouvettes se produit pour de faibles valeurs de déformation. La valeur de contrainte à rupture tend à diminuer lorsque la température augmente, ce qui traduit un léger effet "d'assouplissement" du matériau : la contrainte à rupture chute d'environ 10% entre 23 et 150 °C, et la déformation à rupture augmente dans les mêmes proportions. On note également que le module chute de près de 20% dans cette gamme de température. Cet effet « d'assouplissement » s'explique par une mobilité des chaînes macromoléculaires accrue par apport d'énergie sous forme thermique. Même si l'existence de nœuds chimiques dans les réseaux thermodurcissables empêchent les glissements des chaînes sur une large échelle, le processus de rupture reste cependant toujours précédé de mécanismes de déformations qui consomment une part prépondérante de l'énergie totale. Ces glissements impliquent donc une "déformabilité" augmentée, et une diminution du module apparent de flexion et de la contrainte à rupture quand la température augmente.

Température (°C)	Contrainte ultime σ_u (MPa)	Déformation ultime ε_u (%)	Module apparent de flexion E_{app} (GPa)	Contrainte au seuil de non linéarité σ_e (MPa)	σ_e en pourcentage de σ_u
23	107 (1%)	1,2 (1,7%)	8,9 (0,6%)	-	-
90	98 (8%)	1,3 (8,9%)	7,8 (0,2%)	-	-
135	95 (1,5%)	1,3 (2,9%)	7,5 (1,2%)	78,0 (1,5%)	82
150	96 (0,5%)	1,4 (0,1%)	7,3 (0,3%)	77,8 (1,4%)	81

Tableau II-16: Caractérisation mécanique en flexion trois points des composites RTM UD(90°) pour différentes températures (Ecarts-types entre parenthèses)

Les courbes obtenues sur stratifiés (±45°) mettent en évidence une non-linéarité très prononcée, quelque soit la température considérée et ce , à partir de niveaux de contrainte d'autant plus faibles que la température est élevée.
Il est, au stade de l'étude, difficile d'établir les processus à l'origine de ce phénomène. Lors de la partie bibliographique, nous avons noté que la non-linéarité pouvait être attribuée soit à un écoulement irréversible de la matrice (déformation plastique), soit à la formation d'endommagements (au sens de création de surfaces) au sein du matériau. Nous verrons lors du chapitre IV consacré à l'étude de l'endommagement, que la technique d'émission acoustique permet d'établir les causes de la non-linéarité.
Les éprouvettes stratifiées (±45°) ne rompent pas lors de l'essai de flexion trois points. Les courbes contrainte-déformation passent par un maximum de contrainte. C'est cette valeur, nommée "contrainte ultime" que nous considèrerons dans la suite de l'étude. La contrainte chute ensuite par "sauts", ces derniers s'accompagnant de bruits audibles. L'observation des faces latérales des éprouvettes fait apparaître des délaminages visibles à l'œil nu. On peut ainsi supposer que ces délaminages correspondent aux chutes de contraintes. L'essai est stoppé lorsque l'éprouvette commence à glisser sur les appuis latéraux du banc d'essai.

Le tableau II-17 donne l'ensemble des grandeurs mécaniques déterminées sur ces matériaux à partir des courbes expérimentales.
La perte de propriétés mécaniques entre 23 et 150°C est flagrante. La contrainte ultime chute d'environ 35% entre 23 et 150°C, et le module apparent de 25%.
Par conséquent, il semble que le comportement de la matrice en traction / compression (cas des UD(90°)) soit moins sensible à l'effet de la température que son comportement en cisaillement (cas des stratifiés (±45°)).
Les résultats obtenus lors de l'analyse thermomécanique statique montrent d'ailleurs la même tendance.

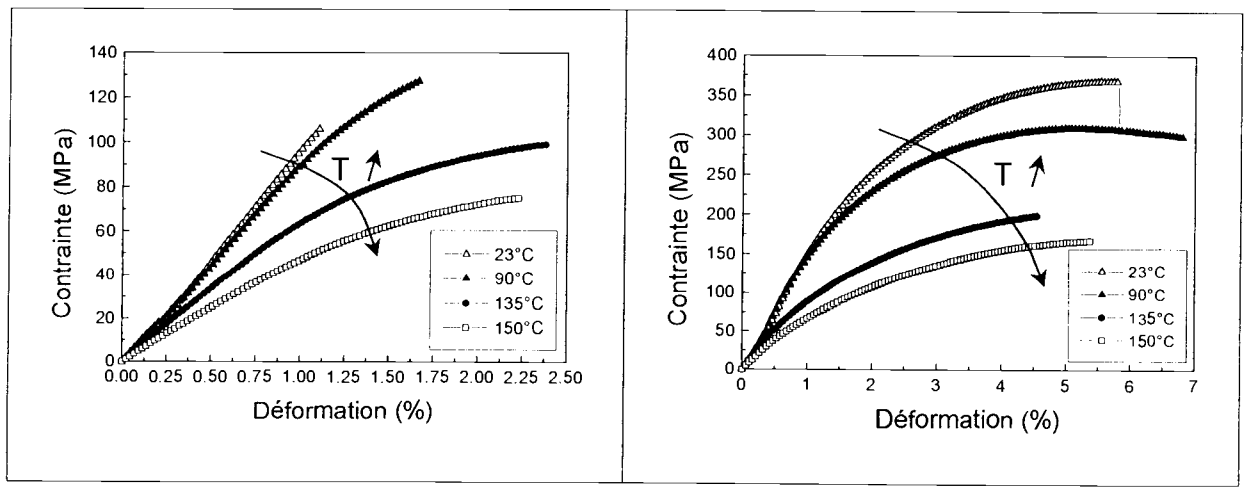
Température (°C)	Contrainte ultime σ_u (MPa)	Déformation ultime ε_u (%)	Module apparent de flexion E_{app} (GPa)	Contrainte au seuil de non linéarité σ_e (MPa)	σ_e en pourcentage de σ_u
23	422 (0,8%)	3,7 (0,8%)	20 (2,4%)	66,7 (3,3%)	16
90	339 (0,2%)	3,7 (4%)	15,8 (2%)	95,0 (3,0%)	28
135	295 (2,7%)	3,2 (8,8%)	14,7 (5%)	98,3 (6,1%)	33
150	269 (1,2%)	3,0 (2,6%)	15 (1%)	87,5 (2,8%)	33

Tableau II-17: Caractérisation mécanique en flexion trois points des composites stratifiés RTM (±45°) pour différentes températures (Ecarts-types entre parenthèses)

3.2. Composites APC-2

Les figures II-27.a et .b présentent les courbes contrainte - déformation obtenues sur composites APC-2 UD(90°) et (±45°) respectivement, pour les quatre niveaux de température.

On observe un comportement non linéaire très marqué pour les deux configurations d'éprouvettes : seuls les composites APC-2 UD(90°) sollicités à 23°C présentent un comportement quasiment linéaire à rupture.



(a) *(b)*

Figure II-27: Flexion trois points en température sur composites APC-2 UD(90°), (b) stratifiés (±45°)

Les tableaux II-18 et II-19 donnent l'ensemble des grandeurs mécaniques calculées à partir des courbes expérimentales pour les composites UD (90°) et stratifiés (±45°) respectivement.

On note une chute importante des propriétés mécaniques pour les deux configurations d'éprouvettes lorsque l'on passe de 23 à 150°C, avec toutefois une diminution nettement plus marquée pour les stratifiés (±45°). Pour ces derniers, la contrainte maximale chute de 55% et le module apparent, de 45%, entre 23 et 150°C. Pour la configuration transverse, on calcule une perte de 33% pour la contrainte à rupture, et d'environ 50% pour le module.
Il est également intéressant de noter que la déformation à rupture passe du simple au double pour les UD(90°), tandis qu'on ne relève que peu de variations de la déformation au maximum de contrainte pour les stratifiés (±45°).

Température (°C)	Contrainte ultime σ_u (MPa)	Déformation ultime ε_u (%)	Module apparent de flexion E_{app} (GPa)	Contrainte au seuil de non linéarité σ_e (MPa)	σ_e en pourcentage de σ_u
23	110,6 (3,2%)	1,1 (3,5%)	10,3 (0,3%)	91,5 (5,9%)	82,7
90	127,7 (0,5%)	1,7 (0,6%)	8,7 (5,3%)	80,6 (1,3%)	63,1
135	97,9 (0,4%)	2,4 (1,2%)	6,7 (3,3%)	44,7 (5,4%)	45,6
150	74,3 (8%)	2,5 (20%)	5 (5,4%)	21,0 (23,4%)	28,2

Tableau II-18: Caractérisation mécanique en flexion trois points des composites APC-2 UD(90°) pour différentes températures (Ecarts-types entre parenthèses)

Température (°C)	Contrainte ultime σ_u (MPa)	Déformation ultime ε_u (%)	Module apparent de flexion E_{app} (GPa)	Contrainte au seuil de non linéarité σ_e (MPa)	σ_e en pourcentage de σ_u
23	368,5 (7,4%)	5,7 (3,2%)	14,7 (5%)	102,1 (15,1%)	27,7
90	309,7 (2,4%)	5,1 (1,8%)	15,3 (7%)	89,8 (3,3%)	29,0
135	203,1 (1,3%)	5,2 (11,8%)	11,6 (1,4%)	43,0 (8,3%)	21,2
150	170,8 (1,6%)	6,0 (8,7%)	8,1 (1,8%)	30,9 (3,1%)	18,1

Tableau II-19: Caractérisation mécanique en flexion trois points des composites APC-2 stratifiés (±45°) pour différentes températures (Ecarts-types entre parenthèses)

L'apparition de la non linéarité, représentée par les valeurs de σ_e (contrainte au seuil de non-linéarité) est d'autant plus précoce que la température est élevée. σe chute en effet de 77% entre 23 et 150°C pour les UD(90°), contre 70% pour les stratifiés (±45°). Ajoutons que cette

non linéarité est flagrante dès 90°C pour les UD(90°), et quelque soit la température considérée pour les stratifiés (±45°). On note de plus une "accentuation" du phénomène entre 90 et 135°C pour les deux configurations d'éprouvettes.

Lorsque la température augmente, les mouvements permis au sein des zones amorphes de la matrice thermoplastique sont de plus en plus importants et les réarrangements, réorientations des macromolécules par glissement des unes par rapport aux autres sont par conséquent facilités. Ceci implique une déformation plastique de la matrice, et ce phénomène étant thermo-mécaniquement activé, il se produira pour des contraintes d'autant plus faibles que la température sera élevée (diminution de σ_e avec la température). De la même manière, le matériau présentera une meilleure accommodation de la déformation (ductilité accrue), donc une contrainte résultante plus faible et par suite un module plus faible également. On peut alors se demander: pourquoi l'augmentation des déformations ultimes avec la température est-elle très marquée dans le cas transverse, et presque pas dans le cas (±45°)?

× Dans le cas (±45°), nous avons vu que ce sont les interfaces qui sont préférentiellement sollicitées, et si l'on suppose que les composites APC-2 présentent un phénomène de transcristallinité au voisinage des fibres, on peut penser que cette zone cristalline apportera une rigidité supplémentaire. Ceci pourrait expliquer que, bien que les déformations de cisaillement subies par la matrice aux interfaces soient importantes, ces dernières varient peu avec la température en raison de la faible sensibilité de cette transcristallinité à la température.

× Pour les APC-2 UD(90°) en revanche, c'est la matrice dans sa "globalité" qui est sollicitée. Les zones amorphes, dont les propriétés mécaniques sont largement affectées par l'augmentation de température (températures d'essai de 135 et 150°C pour une T_g de l'ordre de 160°C), vont se déformer plastiquement, et ce d'autant plus facilement que les températures seront élevées. Ceci va donc impliquer une forte augmentation des déformations à rupture et une chute importante du seuil de non linéarité.

3.3. Comparaison des deux classes de composites

L'analyse des résultats présentés jusqu'à présent nous permet de dégager les points suivants:

① Il faut tout d'abord noter que les pertes de propriétés mécaniques provoquées par l'augmentation de température sont nettement plus importantes dans le cas des composites APC-2 que pour les RTM. Ceci n'est guère étonnant compte tenu du niveau des températures considérées par rapport aux températures de transition vitreuse des deux types de matrice étudiés.

② A 23°C, les composites RTM et APC-2 UD(90°) présentent des valeurs de module apparent et de contraintes à rupture similaires. Cependant, contrairement à son homologue à matrice thermodurcissable, la perte de propriétés mécaniques du composite APC-2 consécutive à l'augmentation de température est importante. Il présente de plus une non linéarité importante des courbes σ-ε dès 90°C. En effet, de par sa nature thermoplastique la matrice PEEK possède une grande aptitude à la déformation plastique (faibles liaisons

intermoléculaires, glissement des chaînes macromoléculaires), tandis que la structure réticulée de la matrice époxyde thermodurcissable ne permet que de faibles niveaux de déformations (rapidement suivis de ruptures des liaisons covalentes). De par les différences de microstructure des deux types de matrice, les mécanismes de déformations et de rupture sont très différents.

③ Pour la configuration (±45°), les RTM présentent des propriétés mécaniques supérieures aux APC-2, quelques soient les températures considérées. Ce résultat peut paraître surprenant étant donné la similitude de comportement observé pour la configuration transverse. Il semblerait donc que l'APC-2 soit plus sensible au cisaillement que le RTM. Il est à ce stade de l'étude difficile d'expliquer cette différence, aucune valeur de la contrainte de cisaillement interlaminaire n'ayant pu être déterminée pour les APC-2 (§. 1.2.3.1.). De même que pour les UD(90°) et pour les raisons évoquées plus haut, la perte de propriétés mécaniques est plus importante dans le cas de l'APC-2.

3.4. Synthèse – Choix de quatre niveaux de contrainte pour les essais de fluage

Nous avons choisi de nous placer globalement entre 20 et 90% de la contrainte ultime obtenue en flexion monotone aux différentes températures :
Pour les valeurs élevées de la contrainte appliquée, le comportement des matériaux testés sera "au moins" viscoélastique non linéaire et les aspects plasticité et endommagement seront vraisemblablement à considérer.

Pour la matrice RTM6, nous nous réfèrerons aux valeurs de contrainte à rupture déterminées sur composites RTM UD(90°) aux quatre températures.

4. CONCLUSIONS

1. Les résultats obtenus jusqu'à présent nous ont en premier lieu, permis de fixer les dimensions géométriques des éprouvettes pour l'essai de flexion trois points, et notamment le rapport L/h qui conditionne les contributions respectives du cisaillement et de la traction-compression. Ainsi, pour les L/h fixés :

- Les UD(0°) rompent selon un mode de compression. Ce mode de rupture n'est pas intrinsèque aux composites étudiés, mais est induit par la configuration de l'essai mécanique de flexion.
- La matrice au sein des UD(90°) est essentiellement soumise à une sollicitation de traction-compression.
- La contribution du cisaillement est non négligeable dans le cas des stratifiés (±45°).

2. Par ailleurs, la détermination des températures caractéristiques (spectrométrie mécanique et analyse thermomécanique statique) a mis en évidence une sous-réticulation

des matériaux RTM, ce phénomène étant vraisemblablement plus prononcé au sein des composites que dans le cas de la matrice seule.

3. Outre les effets du couplage mécanique lors de l'analyse par spectrométrie des composites (qui tend à décaler les spectres vers les hautes températures), les résultats obtenus sur APC-2 (±45°) semblent traduire la présence d'une interface fibre-matrice particulièrement rigide que nous avons attribué à une transcristallinité. Cette hypothèse n'a cependant pu être vérifiée expérimentalement.

4. La caractérisation du comportement mécanique en température traduit le caractère ductile de la matrice PEEK des composites APC-2, ce dernier étant bien entendu exacerbé par l'augmentation de température, notamment à partir de 135°C. De plus, les stratifiés (±45°) pour les deux classes de composites semblent particulièrement sensibles à l'effet de la température. Nous pouvons penser que le comportement au cisaillement des matrices époxyde et PEEK est plus affecté par la température que leur comportement en traction-compression. Il est cependant difficile de statuer sur ce point au vu des fortes contraintes de cisaillement à la fibre neutre développées pour cette configuration d'éprouvette comparativement aux UD(90°) : la matrice arrive peut être simplement "plus tôt" au seuil d'écoulement.

4. Enfin, l'objectif de cette étude préliminaire étant de fixer les conditions de sollicitation thermomécanique pour la caractérisation accélérée du comportement en fluage, quatre températures et différents niveaux de contrainte appliquée ont été définis à partir des résultats obtenus : la figure II-28 permet de situer le domaine d'expérimentation par rapport aux conditions réelles d'utilisation.

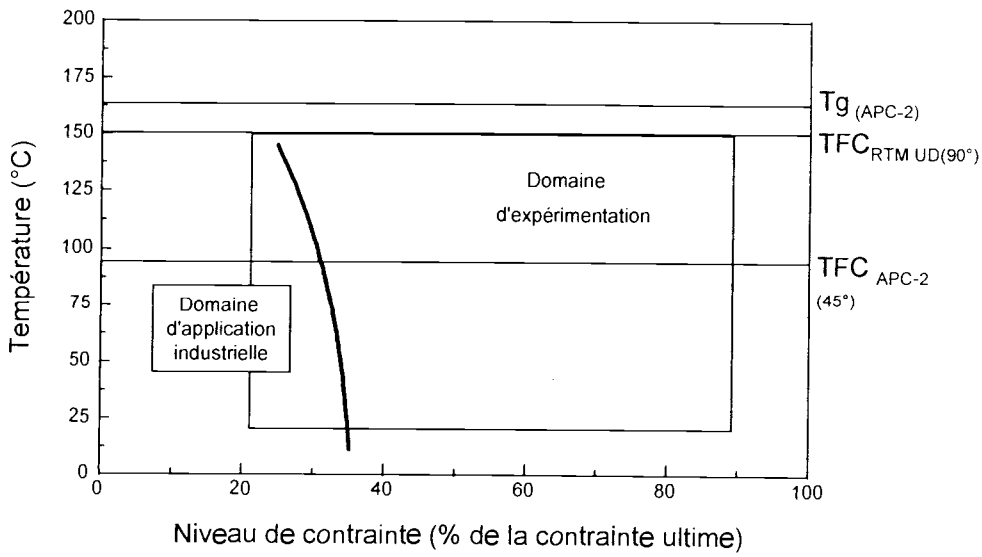


Figure II-28: Domaine d'expérimentation

CHAPITRE III

Comportement en fluage en flexion trois points

1. FLUAGE - GÉNÉRALITÉS 59

1.1. DIFFÉRENTS ASPECTS DU COMPORTEMENT EN FLUAGE DES CFRP 62
1.1.1. La viscoélasticité 63
1.1.2. La viscoplasticité 64
1.1.3. L'endommagement 65

1.2. INFLUENCE DES CONSTITUANTS 65
1.2.1. Comportement en fluage des fibres 65
1.2.2. Comportement en fluage de la matrice 66
1.2.3. Interface 66

2. BANCS DE FLUAGE 67

3. ETUDE DU COMPORTEMENT EN FLUAGE 69

3.1. INFLUENCE DES PARAMÈTRES MATÉRIAUX 70
3.1.1. Etat structural de la matrice 70
3.1.2. Ajout de renfort 74
3.1.3. Orientation des fibres 74
3.1.4. Synthèse 76

3.2. INFLUENCE DES CONDITIONS DE SOLLICITATIONS THERMOMÉCANIQUES 77
3.2.1. Matériaux RTM 79
3.2.2. Composites APC-2 83
3.2.3. Vitesses de fluage en zone II 86
3.2.4. Conclusions 87

4. EVOLUTION "STRUCTURALE" DES MATÉRIAUX EN COURS D'ESSAI DE FLUAGE 87

4.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES 87
4.1.1. Vieillissement thermique et post-cuisson 87
4.1.2. Vieillissement physique 88
4.1.3. Démarche expérimentale 88

4.2. MATRICE RTM6 88
4.2.1. Matrice RTM6 - "Etat de livraison" 89
4.2.2. Matrice RTM6 "post-cuite" 91
4.2.3. Synthèse 92

4.3. COMPOSITES RTM 93

4.4. COMPOSITES APC-2 95
4.4.1. Influence du temps de maintien en température 95
4.4.2. Influence de la température de maintien 96
4.4.3. Synthèse des résultats et interprétation 97

5. COMPARAISON DES DEUX CLASSES DE COMPOSITES 97

6. CONCLUSION 100

Introduction

A l'issue de l'étude préliminaire (Chapitre II), nous avons fixé un domaine d'expérimentation pour la caractérisation du comportement en fluage. Nous avons par ailleurs souligné que les deux plus hauts niveaux de température considérées (135 et 150°C) étaient relativement élevés vis-à-vis des propriétés thermomécaniques des composites APC-2, mais avaient été choisis par souci de comparaison des deux classes de composites.
L'objectif de ce travail étant de pouvoir prévoir le comportement à long terme de composites à matrice organique à partir d'une caractérisation accélérée de leur comportement en fluage, l'étude sera réalisée selon les trois axes suivants :

1. Une première partie expérimentale consistera à réaliser des essais de fluage à court et moyen termes, sous diverses sollicitations thermomécaniques. Ce chapitre lui est consacré. Il doit apporter des informations précises quant aux influences respectives des paramètres matériaux et des conditions thermomécaniques de sollicitation.

2. Une seconde partie, expérimentale également, s'attachera à la description de l'aspect "endommagement" (apparition et propagation) : Chapitre IV.

3. Enfin, une dernière partie (basée sur les résultats obtenus lors des études expérimentales) concernera la modélisation et la prévision du comportement à long terme : Chapitre V.

Dans ce chapitre, nous rappellerons dans un premier temps quelques généralités concernant le fluage de composites à matrice organique.
Nous présenterons ensuite les courbes obtenues sur matériaux RTM et APC-2 pour le domaine d'expérimentation investigué. Cette étude intègrera également l'évolution "structurale" des matériaux en cours d'essai de fluage.
Par ailleurs, les deux classes de composites seront comparées.
Enfin, nous conclurons quant aux éléments à apporter pour compléter cette partie expérimentale en vue d'une modélisation ultérieure du comportement à long terme.

1. FLUAGE - GENERALITES

Les polymères, et par conséquent les matériaux composites à matrice organique, présentent un comportement dépendant du temps. Ce comportement se situe d'une façon intermédiaire, entre le comportement d'un solide élastique et celui d'un liquide visqueux. Les représentations rhéologiques de ce type de matériaux feront donc intervenir deux éléments rhéologiques simples : le corps de Hooke et le liquide de Newton (Annexe 2).

La complexité de ce comportement peut être illustrée par des expériences simples :

× Un polymère soumis à une contrainte constante au cours du temps se déforme continûment (fluage),

× La contrainte nécessaire pour maintenir une déformation constante au cours du temps diminue (relaxation),

× Si on applique une sollicitation sinusoïdale σ, la réponse ε est observée avec un déphasage δ: on n'est alors ni dans le cas d'un solide idéalement élastique (δ = 0°), ni dans le cas d'un liquide purement visqueux (δ = 90°). Le déphasage est intermédiaire, c'est-à-dire qu'une partie de l'énergie est conservée, tandis que l'autre est dissipée sous forme de chaleur.

On appelle fluage l'évolution de la déformation au cours du temps, $\varepsilon(t)$, d'un matériau soumis à l 'application instantanée d'une contrainte σ_0 maintenue constante par la suite. En pratique, quelque soit le type d'essai mécanique adopté, on remarque que cette définition ne peut être rigoureusement respectée puisqu'il est difficile de maintenir une contrainte constante dans le temps :

× En traction, on a apparition à un certain stade de l'essai, d'une zone de déformation localisée impliquant une diminution de la section donc une augmentation locale de la contrainte.

× En flexion, la répartition non homogène de la contrainte est inhérente à la nature de ce type de sollicitation (Chapitre II - §. 1.2).

× En outre, l'application instantanée de la force introduirait des effets d'inertie et de rebonds très préjudiciables à l'obtention de résultats corrects.

Il en résulte que le chargement de l'éprouvette se fait à vitesse constante, et que l'on travaille à force constante.

Dans ce type d'essai, on peut déterminer la complaisance de fluage, définie par le rapport de la déformation sur la contrainte imposée :

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \qquad \text{(III.4)}$$

avec $\varepsilon(t)$, déformation et σ_0, contrainte appliquée

La déformation $\varepsilon(t)$ peut se décomposer en plusieurs parties distinctes (Figure III-1):

➢ Une déformation instantanée ε_0, qui se produit dès l'application de la contrainte σ_0 au temps t_0. Cette déformation fait intervenir une composante élastique ε_e, et dans certains cas, une composante plastique ε_p, (selon le niveau de contrainte considéré). On peut ainsi écrire:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_e + \varepsilon_p$$

➢ Une déformation dite "différée", ou déformation de fluage, $\varepsilon_f(t)$, constituée d'une composante viscoélastique (linéaire ou non) également appelée anélastique $\varepsilon_{ve}(t)$, et selon les conditions de sollicitations, d'une composante viscoplastique, $\varepsilon_{vp}(t)$:

$$\varepsilon_f(t) = \varepsilon_{ve}(t) + \varepsilon_{vp}(t)$$

Si l'on supprime instantanément la contrainte, la recouvrance de la déformation peut se décomposer de la façon suivante:

➢ Recouvrance instantanée de la déformation élastique ε_e.

➢ Recouvrance différée, au cours du temps, de la déformation viscoélastique ε_{ve} (t).
Le temps nécessaire à cette recouvrance est en général supérieur au temps de fluage et dépend des conditions d'essais.
La déformation permanente (non recouvrable) observée en fin de recouvrance est due aux déformations plastique et viscoplastique accumulées pendant l'essai de fluage, et/ou à l'apparition et à la croissance d'endommagements au sein du matériau.

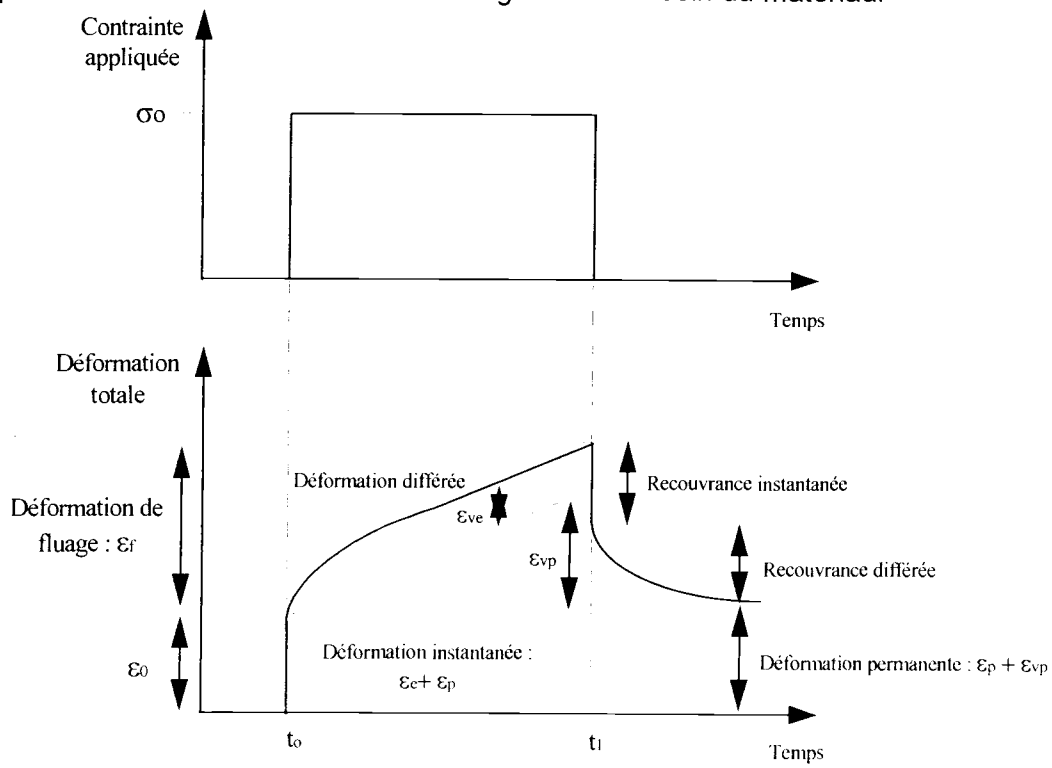


Figure III-1: Evolution de la déformation en fonction du temps lors d'un essai de fluage-recouvrement

De nombreux paramètres expérimentaux ont une forte influence sur le fluage de matériaux composites à matrice organique. Ils peuvent être classés de la façon suivante:

➢ les constituants du composite (fibres, matrice, interface),

➢ la "configuration", ou architecture, de l'échantillon: orientation des fibres par rapport à l'axe de la sollicitation mécanique, séquence d'empilement,

➢ les conditions de sollicitation: contrainte appliquée, température, humidité

L'observation des courbes de fluage $\varepsilon_f(t)$ de composites CFRP permet la distinction de trois zones (Figure III-2) :

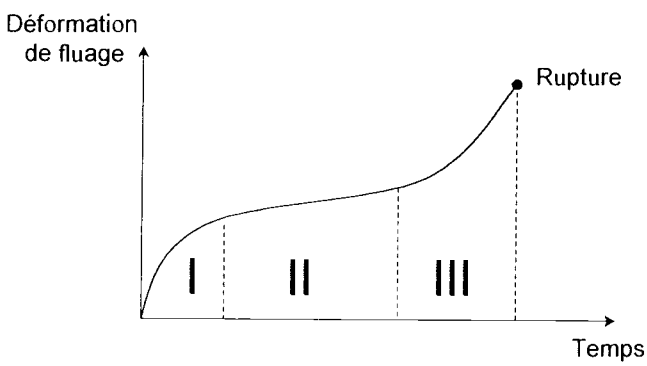


Figure III-2 : Courbe de fluage d'un composite CFRP

① Zone 1 : Zone de fluage primaire, retardé ou transitoire

Cette zone s'étend sur un intervalle de temps d'autant plus réduit que les conditions de sollicitation sont sévères. C'est une phase d'accommodation de la contrainte. Elle est caractérisée par une diminution continue de la vitesse de fluage. Elle correspond à une réorganisation du matériau (alignement des fibres, orientation de la structure moléculaire de la matrice) suite à l'application de la charge.

② Zone II : Zone de fluage secondaire ou stationnaire

Cette zone, très étendue, est caractérisée par une vitesse de fluage constante et minimale. C'est une phase de stabilité. La vitesse de fluage est une grandeur thermo-mécaniquement activée, et peut être exprimée comme suit :

$$\dot{\varepsilon}_{(\sigma,T)} = A \cdot \left\{\sinh(\alpha\sigma)^n\right\} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad \text{(III.5)}$$

Avec : A, α, n : constantes
σ, contrainte appliquée
Q, énergie d'activation
R, constante des gaz parfaits
T, température

Pour les faibles niveaux de contraintes, on peut écrire : $A \cdot \sinh(\alpha\sigma)^n \approx B\sigma^n$

Pour les contraintes élevées : $A \cdot \sinh(\alpha\sigma)^n \approx C \cdot \exp(\alpha\sigma)^n$

Il est par ailleurs établi (HUGO 1993) que les mécanismes se produisant dans la zone II contrôlent le fluage, l'endommagement et la rupture en fluage. On peut ainsi relier la vitesse de fluage au "temps critique" (temps de passage de la zone II à la zone III), ce dernier caractérisant en effet la durée de vie du matériau sollicité.

③ Zone III : Zone de fluage tertiaire ou accéléré

C'est une phase d'endommagement. On observe une augmentation brutale et continue de la vitesse de fluage à partir du temps critique défini ci-dessus, qui conduit à la rupture finale du matériau.

1.1. Différents aspects du comportement en fluage des CFRP

Selon les conditions d'essais considérées, divers aspects du comportement en fluage devront être envisagés. On distingue ainsi :

- La viscoélasticité (linéaire et non-linéaire)
- La viscoplasticité
- L'endommagement

1.1.1. La viscoélasticité

La complexité du comportement viscoélastique des matériaux polymériques conduit à définir les deux domaines d'études suivants :
① le domaine linéaire, où l'amplitude des différents types de déformation (élastique, anélastique et viscoplastique) est proportionnelle à la contrainte appliquée,
② le domaine non linéaire, où cette règle de proportionnalité n'est plus respectée pour les déformations anélastique et viscoplastique.

1.1.1.1. La viscoélasticité linéaire

La différence entre viscoélasticité linéaire et élasticité se traduit par la prise en compte de la variable temps. Ainsi, lors d'un essai mécanique monotone, les courbes contrainte-déformation seront fortement dépendantes de la vitesse de sollicitation considérée (MIYANO 1995, 1994, 1983).

Un matériau est dit "viscoélastique linéaire" lorsque son comportement satisfait à la propriété d'homogénéité, et au principe de superposition de Boltzman. Ces deux points sont détaillés en annexe 3.
Ces propriétés sont essentielles puisqu'elles permettent, à partir du moment où l'on connaît la réponse à une sollicitation élémentaire, de déterminer la réponse à une sollicitation quelconque. L'inconvénient est qu'elles ne s'appliquent cependant qu'au cas de la viscoélasticité linéaire, alors que sur du long terme, les matériaux composites à fibres longues de carbone renforçant une matrice polymérique ont généralement un comportement viscoélastique non linéaire, à l'exception des configurations d'éprouvettes sollicitées dans l'axe des fibres. Pour ces dernières en effet, la charge étant essentiellement supportée par les fibres qui présentent un comportement élastique, la matrice, peu sollicitée, reste dans le domaine linéaire.
Les composites unidirectionnels transverses peuvent également présenter un comportement linéaire mais pour des faibles niveaux de sollicitations hygro-thermo-mécaniques et pour des temps courts.
En revanche, pour les configurations de type $(\pm\theta)$, une non-linéarité prononcée est généralement observée, et ce pour des contraintes d'autant plus faibles que la température et / ou le degré d'hygrométrie sont élevés (BRINSON, 1980). Les plis sont en effet soumis à d'importantes contraintes de cisaillement, notamment dans le cas de stratifiés ($\pm 45°$).

1.1.1.2. La viscoélasticité non-linéaire

De façon générale, le comportement viscoélastique des matériaux composites devient non linéaire bien avant d'atteindre des déformations correspondant à des contraintes normales d'utilisation, (SCHAPERY 1971, ZHANG 1990, BRINSON 1984). Son étude fait l'objet de nombreux travaux : le principe de superposition de Boltzman n'étant plus applicable dans ce cas (puisque la proportionnalité entre incrément de contrainte appliquée et déformation résultante n'est plus respectée), des modèles prenant en compte ce phénomène devront être utilisés (BRINSON 1986, LEADERMAN 1943).

Le tracé de courbes isochrones σ-ε permet la détermination du seuil de non-linéarité. Ces courbes sont linéaires jusqu'à une certaine valeur de la contrainte appliquée puis s'incurvent: on passe alors dans le domaine non-linéaire. Elles ont été tracées pour les matériaux RTM et APC-2, à partir de courbes de fluage obtenues sous différentes conditions thermomécaniques de sollicitation (Annexe 5).
Le nombre restreint de niveaux de contrainte considérés ne permet cependant pas une détermination précise du seuil de non-linéarité, les essais ayant généralement été conduits pour des valeurs de contrainte appliquée a priori situées au delà de ce seuil.

Une autre méthode de détermination de ce seuil consiste à tracer l'évolution de la vitesse de fluage en fonction de la contrainte appliquée (KOENEMAN, 1972): dès que l'on passe dans le domaine non-linéaire, on observe en effet un changement de pente. Pour un même incrément de contrainte, la vitesse de fluage augmente plus rapidement.
Ces vitesses de fluage en zone II ont été calculées par l'utilisation de modèles rhéologiques simples. L'évolution de cette grandeur en fonction de la contrainte appliquée est donnée en annexe 5.
Par observation de ces différentes courbes, nous constatons que :

① La non-linéarité est d'autant plus marquée que le temps sous charge, la température et/ou la contrainte appliquée sont élevées.

② Les différents matériaux (RTM6, composites RTM et APC-2) sont vraisemblablement toujours sollicités dans leur domaine non-linéaire, même pour les conditions thermomécaniques les moins sévères (moins de 50% de la contrainte ultime et 23°C).

③ La matrice RTM6 présente une non-linéarité largement plus prononcée que les composites RTM UD(90°).

④ Enfin, les stratifiés (±45°) ont un comportement fortement non-linéaire en raison des hauts niveaux de contrainte appliquée engendrant d'importantes contraintes de cisaillement aux interfaces pli-pli.

D'un point de vue physique, la non-linéarité est en général attribuée à un écoulement irréversible de la matrice (§.1.1.2.) et/ou à la formation d 'endommagements sous l'effet de l'application de la contrainte (microfissurations matricielles, §.1.1.3.). Ces deux phénomènes impliquent des déformations irréversibles. Bien qu'il existe encore de nombreuses incertitudes quant à la relation entre microstructure et non linéarité dans les composites à renforts fibreux, il semble cependant que la formation et la croissance de microfissures, soit dans la matrice, soit à l'interface, soient souvent la source de non linéarité la plus importante, même pour les faibles niveaux de contrainte, en raison des grandes concentrations de contraintes à l'interface fibre-matrice. On ne se situe alors plus dans le domaine de la viscoélasticité, mais dans celui de l'endommagement.

1.1.2. La viscoplasticité

La viscoplasticité, ou écoulement irréversible de la matrice, est un phénomène se produisant à l'échelle macromoléculaire. Il correspond à la réorganisation des liaisons moléculaires et implique une déformation plastique irréversible de la matrice polymérique. Cependant, cette

déformation apparemment permanente peut se recouvrer en portant l'échantillon à des températures voisines de la transition vitreuse (QUINSON, 1995).
Cet écoulement plastique est particulièrement important pour des conditions de chargement sollicitant principalement la matrice: c'est le cas des UD(90°) (KOENEMAN, 1992), mais surtout des stratifiés de type ($\pm\theta$) pour lesquels la matrice subit un important phénomène de cisaillement aux interfaces fibre-matrice et pli-pli (BRINSON, 1984).

1.1.3. L'endommagement

Nous désignons par le terme "endommagement" tout phénomène se traduisant par la création de nouvelles surfaces au sein du composite. Lorsqu'une éprouvette CFRP est soumise à l'application d'une charge constante, les premiers endommagements qui apparaissent sont en général des fissures matricielles (sauf pour les unidirectionnels (0°) pour lesquels les ruptures de fibres sont prépondérantes). Les différents mécanismes d'endommagements seront abordés de façon plus complète au cours du chapitre IV. Notons cependant que la formation de dégradations, ainsi que leur propagation au sein du matériau vont impliquer un comportement non-linéaire très prononcé (se traduisant notamment par une augmentation catastrophique de la vitesse de fluage) ainsi qu'une déformation permanente qui n'est en aucun cas recouvrable (contrairement aux déformations plastiques de la matrice). Certains auteurs associent d'ailleurs l'apparition du fluage tertiaire à la coalescence de micro-endommagements formés au cours du fluage secondaire.

1.2. Influence des constituants

1.2.1. Comportement en fluage des fibres

Les fibres longues classiquement utilisées en tant que renfort au sein des matériaux composites sont essentiellement de trois types : carbone, verre et aramide.

× Les fibres de carbone sont insensibles au fluage, même pour des sollicitations hygro-thermo-mécaniques sévères (STURGEON, 1976).

× Les fibres de verre en revanche, se déforment lorsque soumises à une sollicitation de fluage (STURGEON, 1976). Ce phénomène est cependant négligeable devant l'effet matrice. Par ailleurs, leur grande sensibilité à l'humidité peut impliquer un fluage prononcé des composites UD par fatigue statique : sous contrainte, il se produit une croissance de microfissures superficielles, et du fait du caractère viscoélastique de la matrice polymère, la longueur de rechargement augmente, entraînant la rupture successive des fibres voisines (GUPTA, 1985).

× Les fibres polymères présentent, quant à elles, un phénomène de fluage important. Les fibres d'aramide (les plus couramment utilisées dans l'élaboration de composites hautes performances), présentent un comportement particulier en fluage : ces fibres sont en effet caractérisées par une forte orientation des chaînes macromoléculaires qui les constituent. Différents travaux concernant l'étude du fluage de ces fibres mettent en évidence deux types de phénomènes :

➢ SCHUPPERT (1993) explique la déformation de fluage par une "réorganisation" de la structure de fibres type Kevlar® s'effectuant par déplacement des défauts inhérents à leur mise en œuvre,

➢ ERICKSEN (1976, 1985) observe une augmentation du module de composites UD Kevlar® / Epoxyde avec le temps sous charge et souligne la possibilité d'une annihilation des défauts pouvant favoriser un processus de cristallisation au sein des fibres.

1.2.2. Comportement en fluage de la matrice

Comme nous l'avons souligné précédemment, les polymères présentent un comportement viscoélastique (déformation dépendant du temps). En outre, des paramètres tels que la contrainte σ, la température T, l'humidité H, ainsi que "l'histoire antérieure" du matériau affecteront considérablement leur durée de vie sous sollicitation de fluage (SULLIVAN 1990, AUGL 1987, KOMOROWSKI 1983).

Par ailleurs, la nature de la matrice (thermodurcissable ou thermoplastique) joue également un rôle important : plus les énergies de liaison entre chaînes macromoléculaires sont grandes, meilleure sera la tenue en fluage : un thermodurcissable aura donc généralement des propriétés supérieures à celles d'un thermoplastique. Néanmoins, dans certains cas particuliers et notamment pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse, un thermoplastique semi-cristallin présentera une tenue en fluage supérieure grâce à sa phase cristalline.

1.2.3. Interface

On désigne par le terme "interface" la zone se formant entre fibre et matrice au sein d'un composite. Le rôle de cet interface est primordial puisqu'il assure le transfert de charge, donc la continuité "physique" entre les deux constituants de base.

Le comportement mécanique d'un matériau composite dépend bien évidemment des comportements respectifs du renfort et de la matrice, mais également (et pour une part importante) de celui de l'interface qui constitue bien souvent le "maillon faible" de l'ensemble. C'est en effet dans cette zone que se développent notamment des concentrations de contraintes (dues aux différences entre les coefficients d'expansion thermique des fibres et de la matrice).

Le contrôle des caractéristiques interfaciales est par conséquent essentiel pour une conception optimale de structures composites et indispensable à une bonne compréhension du comportement mécanique macroscopique.

Dans le cas des CFRP, les phénomènes interfaciaux mis en jeu seront très différents selon le type de matrice considéré. Dans le cas d'une matrice thermoplastique, une cristallisation préférentielle peut se produire à proximité des fibres de carbone, ces dernières jouant le rôle de sites nucléateurs. Pour une matrice thermodurcissable, le processus de réticulation sera modifié par la présence des fibres de carbone (nature différente des réactions chimiques) et conduira à la formation d'une zone interfaciale de propriétés différentes de celles de la matrice "en masse".

Pour ces raisons, il convient d'appeler "interphase" cette zone particulière formée entre fibres et matrice, ceci afin de la distinguer en tant que constituant "à part entière" du

composite, au même titre que le renfort et la matrice, c'est-à-dire présentant des propriétés physico-chimiques et mécaniques propres. Pour certaines configurations de sollicitation mécanique, cette interphase pourra ainsi avoir une grande influence sur le comportement macroscopique, et notamment sur le comportement en fluage.

2. BANCS DE FLUAGE

La réalisation d'un essai de fluage nécessite un dispositif de mise en charge rapide, de maintien de l'effort, et de mesure précise de la déformation en fonction du temps.
L'appareillage, conçu lors d'une thèse effectuée au laboratoire (CEYSSON, 1996), permet de solliciter simultanément quatre éprouvettes en flexion trois points et ceci pour :

- des charges appliquées allant de quelques daN à quelques centaines de daN,
- des déplacements (flèche au centre de l'éprouvette) allant de quelques centièmes de millimètres à 2 centimètres,
- une distance entre appuis variable (de 2 à 16 cm),
- des températures allant de 20 à 250°C (avec une précision de ± 0.5 °C),
- des taux d'humidité variant de 10 à 100% HR (utilisation de solutions salines saturées) et contrôlés à ± 1% HR,
- des durées d'essais de plusieurs mois.

L'appareillage est représenté schématiquement sur la figure III-3. Il est constitué de:

① Quatre montages mécaniques permettant de solliciter les éprouvettes en flexion trois points. Ils sont constitués de deux appuis latéraux réglables (ajustement du rapport L/h) de 2.5 mm de rayon et d'une panne centrale de 5 mm de rayon. L'échantillon est sollicité par le mouvement vertical de cette dernière. Une bague de PTFE (Téflon®) guide ce mouvement tout en diminuant les frottements. L'effort est exercé par « poids morts » à l'aide d'un bras de levier. Outre sa grande simplicité de mise en œuvre, ce système garantit une constance dans le temps de la valeur de charge appliquée.
L'application de la charge se fait à vitesse constante, sans à-coups, en moins de 30 secondes, à l'aide d'un moteur asservi. Le temps de mise en charge doit en effet être négligeable par rapport à la durée de l'essai de fluage sans pour autant occasionner des chocs sur la surface de l'éprouvette.
Un dispositif réglable par vis sans fin permet de supporter les poids lors de la rupture de l'éprouvette.

② Un ensemble électronique permettant de traiter les signaux provenant des capteurs de force et de déplacement.
Avant l'essai de fluage, un capteur de force à jauges collées, disposé temporairement à la place de l'échantillon, permet de régler la force appliquée à l'éprouvette. La précision sur la force est d'environ ± 0.5%.
La flèche au centre de l'éprouvette (correspondant au déplacement vertical de la panne centrale) est mesurée grâce à un capteur de déplacement sans contact à transformateurs différentiels (de type LVDT - Linear Variable Differential Transformer). Ce capteur est ainsi situé à l'extérieur des enceintes thermiques; On évite donc les problèmes liés à des

conditions hygro-thermiques d'essai particulièrement sévères. Le capteur LVDT, couplé à un conditionneur, délivre un signal électrique proportionnel à la position du noyau à l'intérieur du corps. La précision sur la mesure de la flèche est d'environ ± 0.5% (soit quelques centièmes de millimètres).

Une mesure de la dérive de l'ensemble électronique (capteur, conditionneur, câbles de liaisons...) a été effectuée sur des périodes de 2.5 mois (CEYSSON, 1996) et montre une excellente stabilité du système sur cet intervalle de temps. Soulignons enfin que ce type de système de mesure permet de déterminer la déformation globale de l'éprouvette même après l'apparition d'endommagements macroscopiques (ce que ne permet pas l'utilisation de jauges collées).

③ Un système informatisé d'acquisition et de traitement des données.

Il a été réalisé par la société PRODEMAT S.A. et permet l'acquisition des quatre voies de déplacement et des deux voies de température, ainsi que l'exploitation directe des fichiers de points (format ASCII) sous tableur.

④ Des "périphériques".

Nous disposons d'enceintes régulées en température et en humidité permettant d'effectuer des essais en environnement hygrothermique contrôlé.

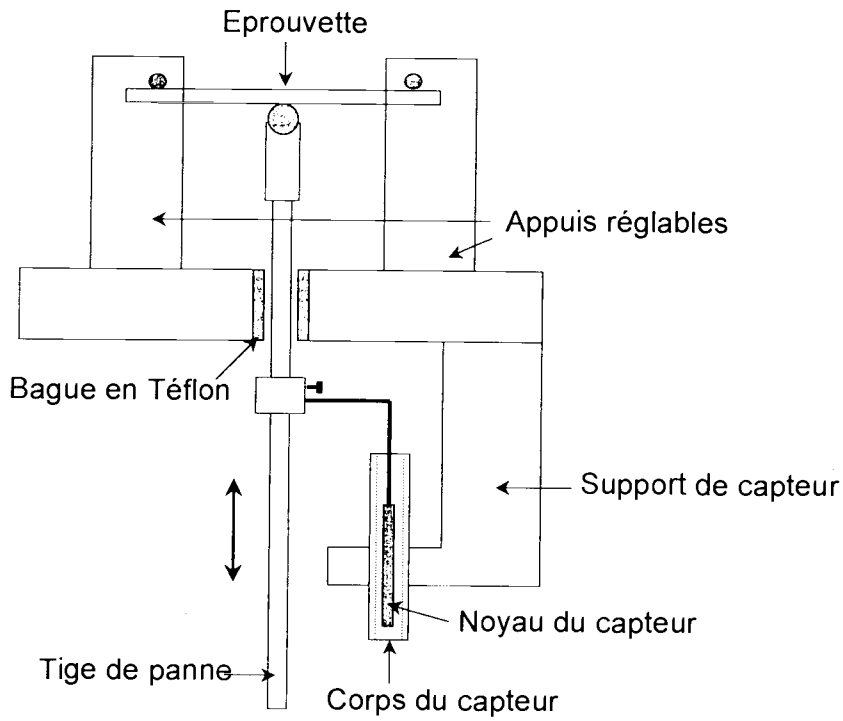


Figure III-3 : Représentation schématique du dispositif de fluage en flexion trois points

3. ETUDE DU COMPORTEMENT EN FLUAGE

L'obtention de résultats fiables concernant la prévision du comportement à long terme de matériaux composites à matrice organique nécessite le plus souvent de réaliser des essais longs et coûteux. De nombreux travaux ont donc été consacrés à la définition de méthodes de caractérisation accélérées pour la description du comportement viscoélastique.
Les principes de superposition reposent sur l'équivalence entre temps et conditions de sollicitation : il n'existe pas de justification théorique de ces principes qui sont simplement basés sur le fait que la température, la contrainte appliquée, l'humidité ont un effet accélérant sur le phénomène de fluage. Ils ont été étendus au domaine non linéaire, à condition toutefois que les courbes expérimentales présentent la même allure (mêmes phénomènes mis en jeu).
Le Principe de Superposition Temps-Température (PSTT) permet, avec un nombre limité d'essais isothermes réalisés à différentes températures, de décrire le comportement viscoélastique du matériau sur une large gamme de temps : des essais de fluage réalisés à température élevée peuvent être utilisés pour la prévision du comportement à long terme à température ambiante.
Une forme modifiée du PSTT, couramment rencontrée sous le nom de "Principe de Superposition Temps-Température-Contrainte" (PSTTC) permet de considérer l'effet de la contrainte en plus de celui de la température (GRIFFITH 1980, BRINSON 1980, MIYANO 1994).
Ces techniques accélérées, couplées à des modèles analytiques de rupture en fluage, sont fréquemment employées pour la description du comportement viscoélastique de composites à matrice organique.
Cette approche de la modélisation du comportement à long terme de nos matériaux sera considérée au Chapitre V et s'appuiera donc sur les résultats obtenus au cours de cette étude expérimentale du fluage (sous des réserves que nous expliciterons).

Rappel des principaux résultats obtenus lors de l'étude préliminaire

Les principales caractéristiques mécaniques (flexion trois points) et thermiques (spectrométrie mécanique et analyse thermomécanique statique) déterminées sur la matrice RTM6 et sur composites RTM et APC-2 sont respectivement récapitulés dans les tableaux III-1 à III-3.

	Etat de livraison	Après traitement thermique
Contrainte à rupture (MPa)	122,7	98,6
Déformation à rupture (%)	5,37	3,65
Module apparent de flexion (GPa)	3,3	2,9
Tα (°C)	235	236
TFC (°C)	145	145

Tableau III-1: Principales caractéristiques mécaniques et thermiques de la matrice RTM6

	RTM UD(90°)				RTM (±45°)			
	23°C	90°C	135°C	150°C	23°C	90°C	135°C	150°C
σu (MPa)	107	98	95	96	422	339	295	269
Eapp (GPa)	8,9	7,8	7,5	7,3	20	15,8	14,7	15
TFC (°C)	150				125			
Tα (°C)	225				227			

Tableau III-2: Principales caractéristiques mécaniques et thermiques des composites RTM

	APC-2 UD(90°)				APC-2 (±45°)			
	23°C	90°C	135°C	150°C	23°C	90°C	135°C	150°C
σu (MPa)	111	128	98	74	368	310	203	171
Eapp (GPa)	10,3	8,75	6,7	5	14,75	15,3	11,6	8,1
TFC (°C)	115				95			
Tα (°C)	165				165			

Tableau III-3: Principales caractéristiques mécaniques et thermiques des composites APC-2

Remarques :

①Toutes les courbes de fluage présentées dans cette partie sont données en déformation de fluage, et non pas en déformation totale. La déformation instantanée est déterminée avec précision à l'issue de la mise en charge, puis retranchée de la déformation totale enregistrée en cours d'essai de fluage.

② La durée maximale d'application de la charge est, de façon générale, fixée à une semaine. Des essais "longs" ont également été conduits pour de faibles niveaux de sollicitation thermomécanique (un à deux mois, 50% de la contrainte ultime à 23°C).

③Pour évaluer l'influence de la température, deux méthodes peuvent être utilisées:

➢ Soit en considérant un même pourcentage σ / $\sigma_{référence}$, $\sigma_{référence}$ étant la contrainte à rupture pour la matrice RTM6 et les UD(90°), et la contrainte maximale pour les stratifiés (±45°) à la température considérée. Dans ces conditions, on s'affranchit de l'effet de la température sur les propriétés mécaniques élastiques (CEYSSON, 1996).

➢ Soit en considérant simplement une même valeur de contrainte appliquée.

④Des niveaux de sollicitations thermomécaniques "extrêmes" (≈ 90% de la contrainte ultime, températures élevées) ont été considérés afin de compléter les campagnes d'essais réalisées pour chaque matériau.

3.1. Influence des paramètres matériaux

3.1.1. Etat structural de la matrice

L'influence de l'état structural de la matrice a uniquement été évaluée sur RTM6 (nous ne disposions pas d'échantillons de PEEK pour conduire une étude similaire).

Lors de l'étude par spectrométrie mécanique (Chapitre II - §.2.1.1.), nous avions mis en évidence une sous-réticulation de la matrice RTM6 (présence d'un épaulement au pic de transition principale). Un traitement thermique de "post-cuisson" avait alors été réalisé pendant une heure à 215°C : les résultats obtenus par spectrométrie mécanique à l'issue de ce traitement thermique avaient confirmé l'hypothèse initiale de sous-réticulation.
Nous aborderons donc dans ce paragraphe, l'effet de la "post-cuisson" sur la tenue en fluage de la matrice RTM6.
Les courbes de fluage obtenues sur RTM6 dans son état de livraison d'une part, et après traitement thermique d'une heure à 215°C d'autre part, seront ainsi simultanément présentées.

➢ Le domaine de contrainte considéré pour les essais de fluage sur matrice RTM6 se situe entre 50 et 90 MPa pour les quatre niveaux de température choisis (soit environ 40 à 75% de la contrainte à rupture à 23°C de la matrice RTM6).

Effet de la post-cuisson vis à vis des propriétés mécaniques

Comme nous l'avons vu lors de la caractérisation mécanique (flexion trois points monotone), la matrice RTM6 présente, à température ambiante, des propriétés mécaniques plus faibles après traitement thermique de post-cuisson que dans son "état de livraison". Cette tendance (contraire à celle attendue) avait été expliquée en considérant l'intervention de la transition ω dans cette zone de température.
Nous avions également noté que la tenue en température semblait être améliorée à l'issue du traitement thermique (Tableau III-1). Les résultats obtenus en fluage (courbes de déformation et de complaisance de fluage, figures III-4 et III-5) vont dans le même sens :

① A 23 et 90°C, la matrice traitée thermiquement présente des valeurs de complaisance nettement supérieures, et des niveaux de déformation largement plus importants.

② A 135°C, on note des différences de comportement plus faibles entre les deux matériaux: le fluage est légèrement plus marqué dans le cas de la RTM6 traitée pour des contraintes appliquées de 50 et 65 MPa. Lorsque l'on passe à 80 MPa, la tenue au fluage semble améliorée par le traitement thermique.

③ A 150°C en revanche, les complaisances et les niveaux de déformation de fluage pour la matrice RTM6 traitée thermiquement présentent systématiquement des valeurs inférieures à celles obtenues sur matrice "non traitée". De plus, les vitesses de fluage sont plus faibles, pour un même niveau de contrainte appliquée, lorsque la matrice a subi un traitement thermique.
Notons enfin que toutes les éprouvettes traitées ont rompu dès la mise en charge (ou quelques secondes plus tard) pour 90 MPa de contrainte appliquée, à l'exception de celles sollicitées à 23°C.
Pour les éprouvettes non traitées, ce niveau de contrainte n'implique une rupture lors de la mise en charge que pour une température de 150°C.

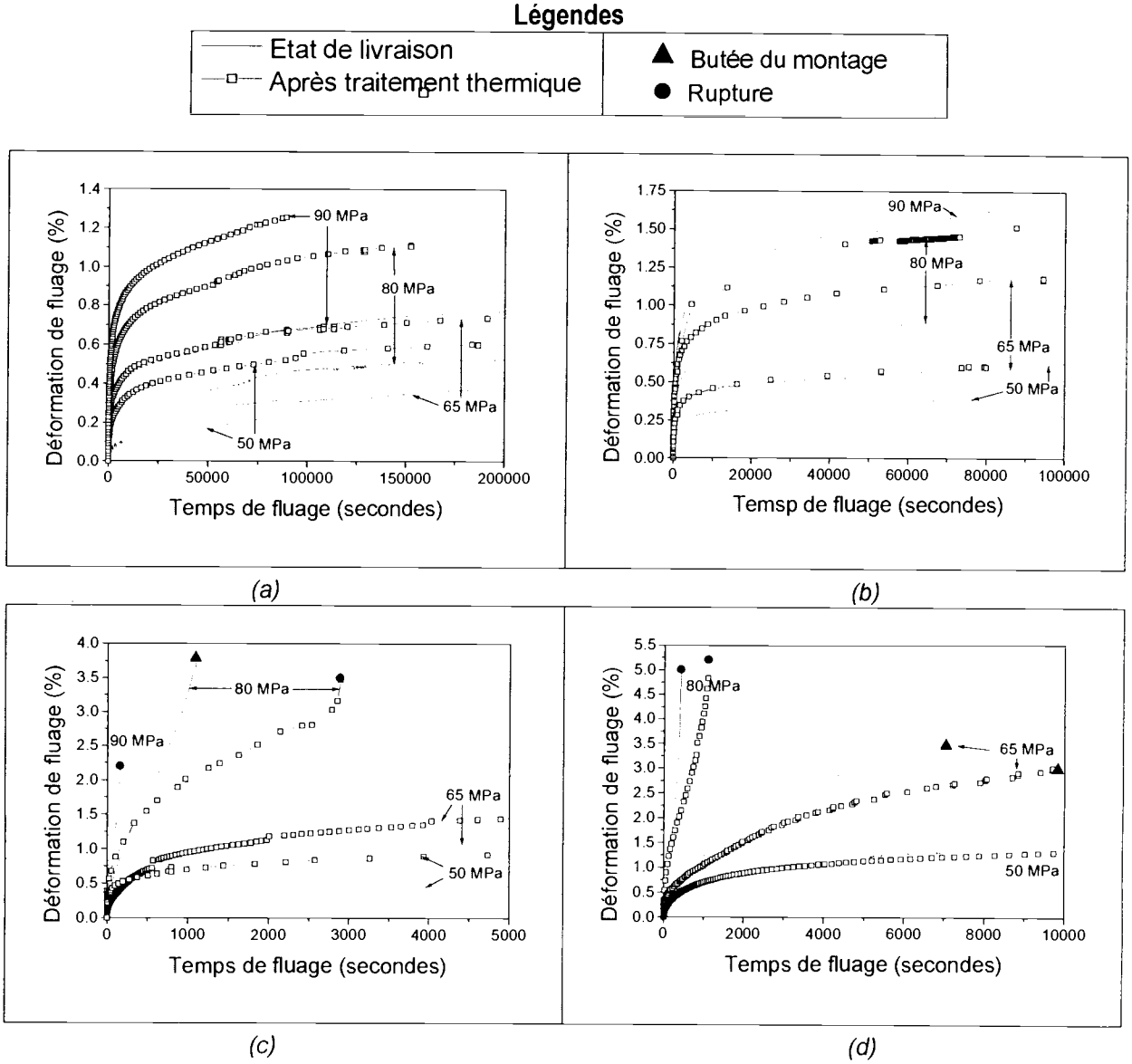


Figure III-4 : Courbes de fluage obtenues sur RTM6 pour différentes contraintes appliquées et: (a) 23°C, (b) 90°C, (c) 135°C, (d) 150°C

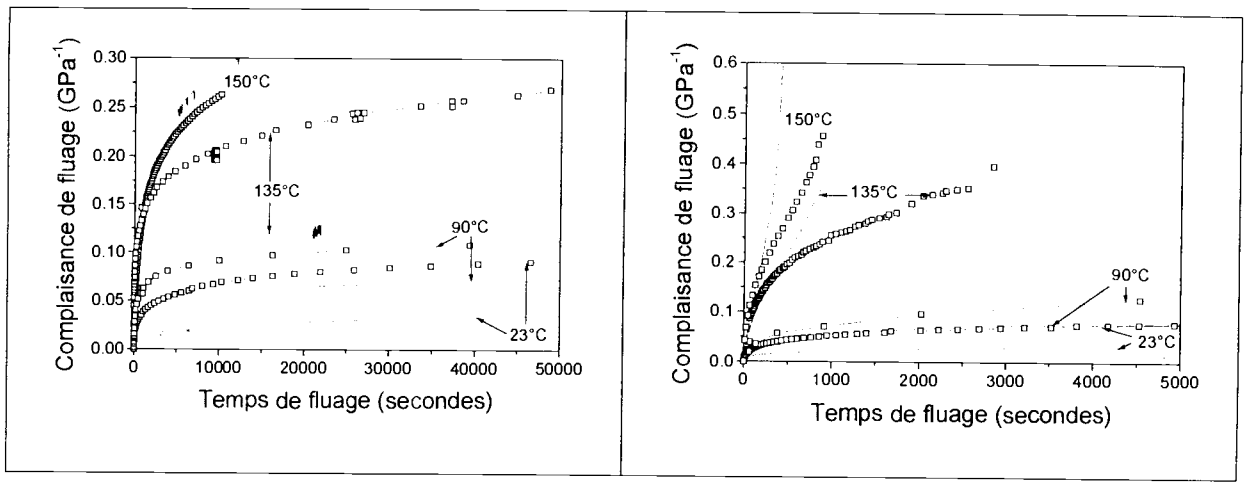
Effet de la post-cuisson en termes de tenue en température

Les courbes obtenues pour une même contrainte appliquée et diverses températures sont données en annexe 4. Les courbes de complaisance de fluage obtenues sur RTM6 avant et après traitement thermique (Figure III-5) permettent les observations suivantes:

① A 50 MPa, les courbes de fluage obtenues sur RTM6 traitée sont systématiquement positionnées à des niveaux supérieurs à celles relatives à la matrice non traitée, et ce, pour les quatre niveaux de température considérés. Notons cependant qu'à 150°C, les deux matériaux présentent un comportement similaire, avec toutefois une vitesse de fluage plus élevée pour le matériau traité.

② A 65 MPa, les niveaux de déformation ainsi que les vitesses de fluage enregistrées pour la RTM6 traitée sont toujours supérieures, sauf à 150°C, température pour laquelle cette tendance s'inverse.

③ Pour 80 MPa, cette "inversion" de comportement entre matériau traité et non traité est observé, non seulement à 150°C, mais également à 135°C.



(a) (b)

Figure III-5 : Complaisance de fluage obtenues sur RTM6 pour des contraintes appliquées de : 50 MPa, (b) 80 MPa

Bilan

L'influence du traitement thermique sur la tenue en fluage de la matrice RTM6 montre la même tendance que celle observée lors de l'étude préliminaire (Chapitre II) :

① La valeur inférieure du module (et de la déformation à rupture) obtenue après traitement thermique (spectrométrie mécanique et flexion monotone - Chapitre II) implique un domaine de contrainte admissible plus restreint. Pour une contrainte appliquée de 90 MPa et des températures supérieures à l'ambiante, toutes les éprouvettes traitées ont rompu lors de la mise en charge.

② La tenue en température est accrue suite au traitement thermique: les valeurs de TFC et Tα mesurées lors de l'étude préliminaire présentaient des valeurs supérieures après traitement thermique, l'augmentation de flèche consécutive à l'élévation de température lors de l'analyse thermomécanique statique était beaucoup moins importante pour le matériau traité.
De la même manière, lors des essais de fluage on enregistre des niveaux de déformations moindres pour les éprouvettes traitées et:

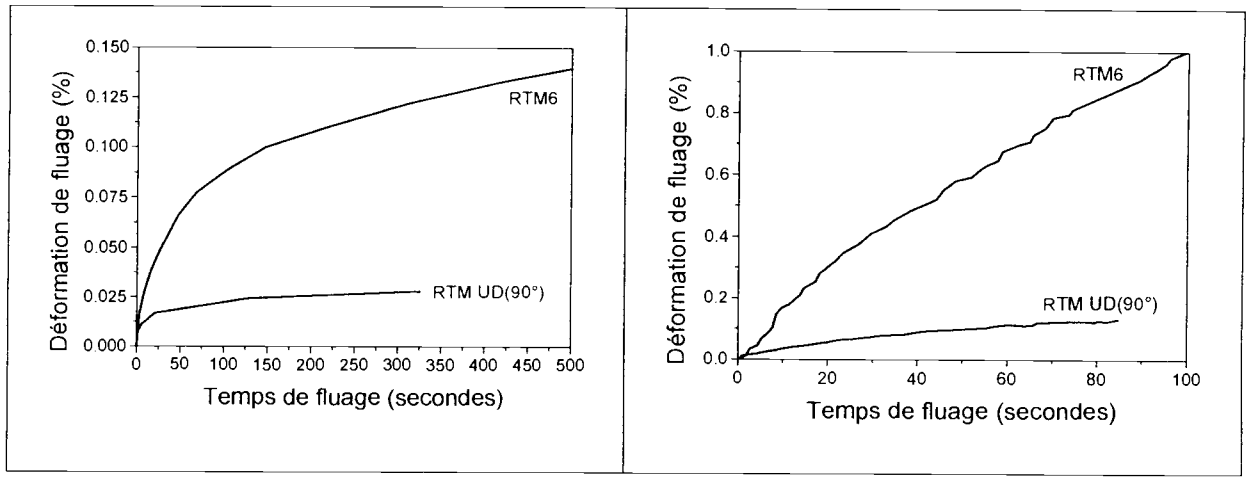
- à partir de 65 MPa pour 150°C
- à partir de 80 MPa pour 135°C.

③ A 150°C, les temps à rupture mesurés (pour 80 MPa de contrainte appliquée) sont toujours supérieurs dans le cas de la matrice traitée thermiquement. Ceci confirme donc ce que nous avons dit précédemment quant à l'amélioration de la tenue en température suite à la post-cuisson. Notons qu'à 65 MPa de contrainte appliquée, les deux types d'éprouvettes (traitées et non traitées) ne rompent pas : on arrive en butée du montage avant que la rupture puisse intervenir. On constate que les éprouvettes post-cuites mettent deux fois plus

de temps (environ 4h) pour arriver à une déformation de 3,5% (valeur choisie arbitrairement) que les éprouvettes non traitées ($t_{3,5\%} \approx 2h$).
A 135°C et 80 MPa, les éprouvettes traitées rompent (pour une durée d'application de la charge de l'ordre d'une heure) tandis que les non traitées arrivent en butée du montage (et admettent des niveaux de déformation plus élevés). Ceci s'explique par la plus grande fragilité des matériaux traités.
Pour les autres configurations thermomécaniques, les éprouvettes ne rompent pas (pour des temps de sollicitation de l'ordre d'une semaine).

3.1.2. Ajout de renfort

Les figures III-6.a et .b superposent les courbes de fluage obtenues pour des conditions thermomécaniques respectivement fixées à 90 MPa et 23°C, 80 MPa et 150°C, sur matrice RTM6 "seule" et composites RTM UD(90°).
Nous notons que non seulement, les déformations mais également les vitesses de fluage enregistrées sur RTM6 sont largement plus grandes que pour le composite UD(90°). Ceci s'explique en considérant l'effet rigidificateur apporté par les fibres qui, même si elles ne sont que peu sollicitées (puisque perpendiculaires à l'axe de sollicitation), impliquent cependant la présence d'une interphase plus rigide qui peut considérablement limiter le phénomène de fluage.



(a) (b)

Figure III-6: Influence de l'ajout de renfort sur le comportement en fluage des matériaux RTM (a) 90 MPa et 23°C, (b) 80 MPa et 150°C

3.1.3. Orientation des fibres

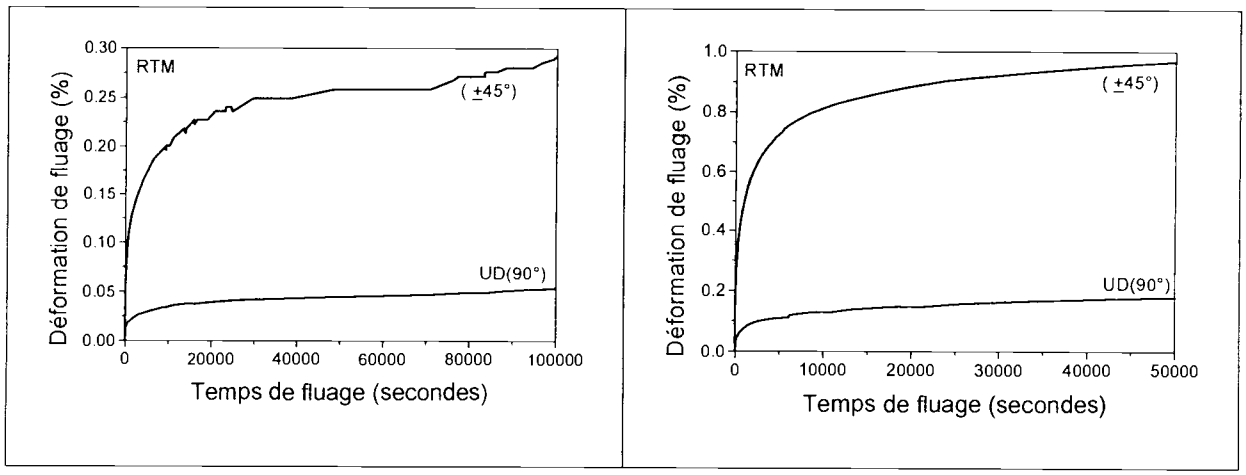
Le comportement en fluage de composites unidirectionnels va bien entendu dépendre de la contribution de la matrice lors de la sollicitation. On observe que la déformation de fluage est d'autant plus importante que l'angle entre axe de sollicitation et direction de fibres est grand. Elle est notamment maximale lorsque d'importantes contraintes de cisaillement sont mises en jeu aux interfaces (cas des plis orientés à 45°) (ZHANG, LOU et SCHAPERY 1971).

De la même manière, pour les composites bidirectionnels, on observe une sensibilité au fluage accrue lorsque la contribution du cisaillement est importante. Les stratifiés constitués d'un empilement de couches d'orientations différentes présentent en outre une non-linéarité prononcée pour les configurations hors-axes. ZHANG et ZAO (1989, 1990), CEYSSON (1996) étudient le fluage de composites (±θ) et notent que les stratifiés (±45°) présentent le fluage le plus important.

D'une façon générale, on constate que l'introduction de plis "désorientés" implique une augmentation de la déformation de fluage, ainsi qu'une accentuation du comportement non linéaire.

Les figures III-7.a et .b superposent les courbes expérimentales obtenues à 23 et 150°C sur RTM UD(90°) et stratifiés (±45°) soumis à l'application d'une charge équivalente à 50% de leur contrainte ultime à ces températures.

A pourcentage de contrainte ultime équivalent, nous remarquons que la configuration (±45°) présente des niveaux de déformations et des vitesses de fluage beaucoup plus élevés pour les deux températures. En effet, au vu des fortes sollicitations mécaniques considérées, d'importantes contraintes de cisaillement (aux interfaces pli-pli notamment) prennent naissance au sein des stratifiés (±45°), conduisant ainsi à une accentuation du phénomène de fluage. Les mêmes observations sont applicables au cas des composites APC-2.



(a) *(b)*

Figure III-7 : Influence de l'orientation de fibres sur le fluage de composites RTM sollicités à 50% de leur contrainte ultime à: (a) 23°C, et (b) 150°C

En revanche, pour une même contrainte (nominale) appliquée (Figure III-8), les RTM (±45°) présentent une meilleure tenue en fluage puisque dans cette configuration d'éprouvette, non seulement les interfaces, mais également les fibres elles-mêmes prennent part à la sollicitation mécanique de façon plus importante que dans le cas des UD(90°).

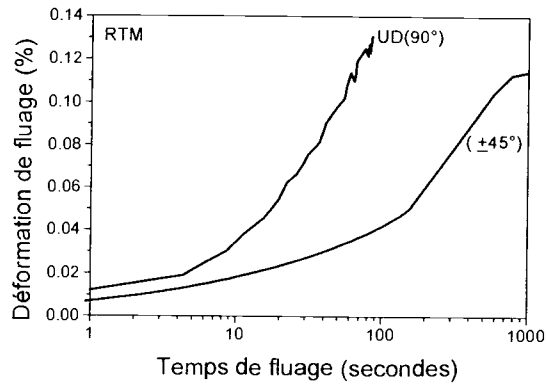
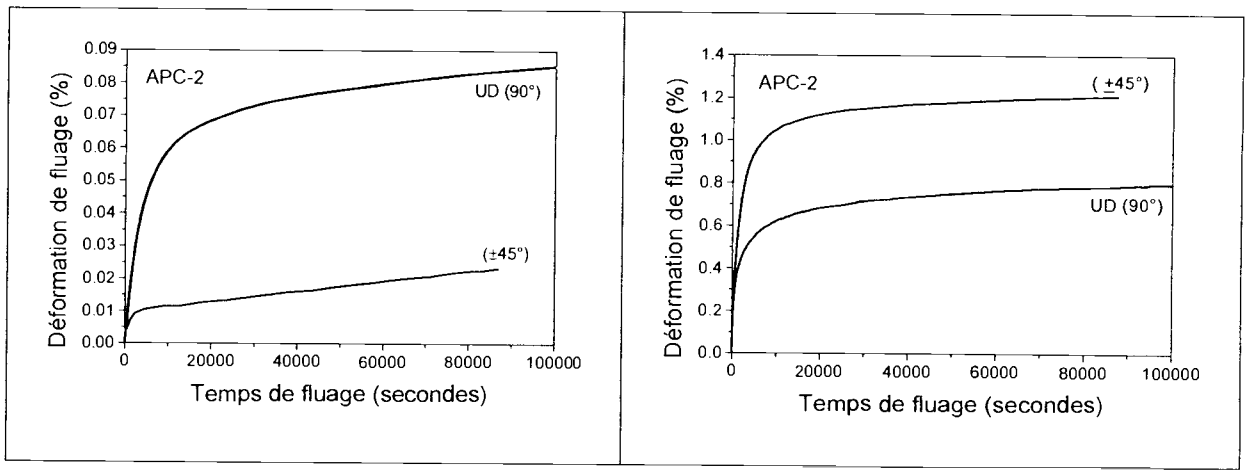


Figure III-8 : Influence de l'orientation des fibres sur le fluage de composites RTM sollicités à 85 MPa et 150°C

Un comportement différent est observé pour les APC-2 (Figure III-9) : on constate, pour une même contrainte appliquée, que le comportement en fluage des composites (±45°) est meilleur que celui des UD (90°) à température ambiante, mais que cette tendance s'inverse à 135°C. Le comportement en cisaillement de la matrice PEEK semble donc plus sensible à l'effet de la température que son comportement en traction-compression (dans le domaine de température considéré).



(a) *(b)*

Figure III-9 : Influence de l'orientation des fibres sur le comportement en fluage à 85 MPa et : (a) 23°C, (b) 135°C

3.1.4. Synthèse

L'étude de l'influence des paramètres matériaux a mis en évidence les points suivants :

① L'état structural de la matrice joue un rôle primordial vis-à-vis du comportement en fluage. L'intérêt d'un traitement thermique en termes de tenue en température a été démontré. Il reste cependant à statuer sur deux points non abordés jusqu'à présent:

× Rôle du traitement vis-à-vis d'une potentielle évolution "structurale" du matériau en cours d'essai de fluage à "haute" température.

× Compromis entre un module plus faible et une tenue en température améliorée.

② En comparant la matrice RTM6 et les composites RTM UD(90°), nous observons une nette amélioration de la tenue en fluage: bien que les fibres soient perpendiculaires à l'axe de sollicitation, elles ont un effet "rigidificateur" de par la présence d'interfaces fibre-matrice.

③ A pourcentage de contrainte ultime équivalent, et pour une température fixée, les UD(90°) fluent moins que les (±45°). Pour ces derniers en effet, les niveaux de contrainte appliqués engendrent un cisaillement important aux interfaces pli-pli. Pour les composites RTM et une même contrainte (nominale) appliquée, une tendance inverse est observée.

④ Le comportement en cisaillement de la matrice PEEK (configuration (±45°)) semble plus sensible à la température que son comportement en traction-compression (du moins, dans le domaine considéré).

⑤ Enfin, il faut noter que l'étude du comportement en fluage de la matrice RTM6 "seule" constitue une aide à la compréhension de celui des composites RTM. Néanmoins, elle ne peut être considérée comme suffisante: l'intervention de divers paramètres propres aux matériaux composites, tels que la présence d'une interphase entre fibres et matrice, ainsi que la différence "d'état structural" entre matrice "seule" et au sein du composite rendent leur étude obligatoire.

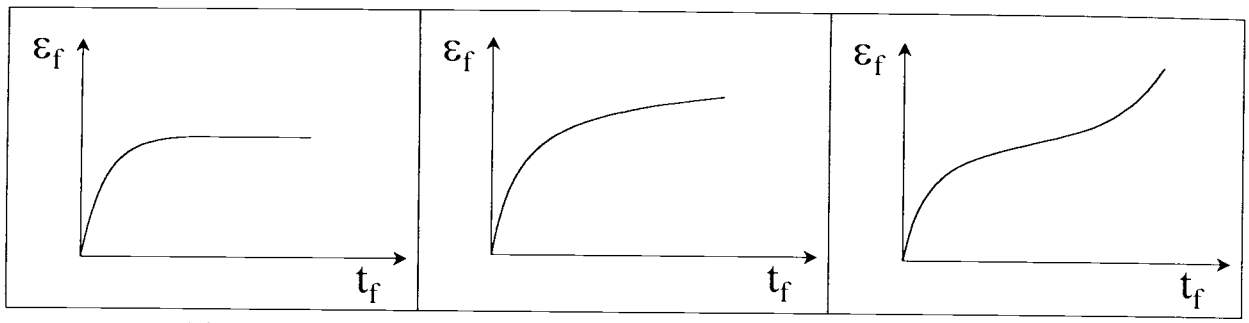
3.2. Influence des conditions de sollicitations thermomécaniques

Suivant les conditions thermomécaniques de sollicitation et l'orientation des fibres, on peut distinguer trois types de courbes expérimentales :

① **Fluage asymptotique** (Figure III-10.a): il existe un temps caractéristique à partir duquel la vitesse de fluage tend vers une valeur nulle. Nous verrons que ce cas n'est jamais observé pour les conditions thermomécaniques considérées dans cette étude.

② **Fluage stationnaire** (Figure III-10.b): il existe un temps caractéristique à partir duquel la vitesse de fluage tend vers une valeur constante et minimale et ce, jusqu'à la rupture finale du matériau. C'est ce cas que nous avons le plus fréquemment rencontré sur matériaux RTM et APC-2, pour les conditions thermomécaniques fixées dans cette étude.

③ **Fluage accéléré** (Figure III-10.c): il existe un temps caractéristique, au delà de la zone de fluage stationnaire, pour lequel la vitesse de déformation augmente de façon continue. Ce phénomène de fluage tertiaire a été mis en évidence pour des conditions expérimentales particulières (que nous préciserons par la suite).



(a) (b) (c)

Figure III-10: Différents types de comportement en fluage (a) Asymptotique, (b) Stationnaire, (c) Accéléré

Remarque : Pré-conditionnement mécanique des éprouvettes

Si l'on soumet une éprouvette à des essais de fluage successifs (réalisés dans des conditions identiques de charge appliquée et de température), on observe une variation de l'aptitude au fluage. Plus précisément, cette aptitude au fluage, ainsi que la part viscoplastique des déformations enregistrées décroient lors des premiers essais pour se stabiliser ensuite (CHEVILLON, 1996). Un tel comportement est appelé "stade d'accommodation" et peut être expliqué par l'intervention des deux mécanismes suivants:

× Les fibres s'alignent (UD(0°)) ou se "repositionnent" et se tendent, ce qui confère au matériau une rigidité accrue.

× Un vieillissement physique de la matrice polymérique peut se produire au cours d'essais conduits à "haute" température, et conduire à un comportement mécanique plus élastique de la matrice, donc diminuer le phénomène de fluage.

Ainsi, de nombreuses études concernant le comportement en fluage de matériaux composites à matrice organique sont réalisées sur éprouvettes pré-conditionnées mécaniquement. Les éprouvettes sont donc testées en fluage une fois qu'elles ont "passé" le stade d'accommodation. L'objectif est bien entendu d'assurer la reproductibilité des essais réalisés sur différentes éprouvettes par contrôle de leur comportement macroscopique initial. Pour notre part, nous avons jugé préférable de réaliser les essais de fluage sans étape de pré-conditionnement, le but étant en effet de se rapprocher le plus possible des conditions réelles d'utilisation des composites étudiés. En sollicitant ces matériaux "sans précautions particulières", nous tentons d'intégrer les mécanismes d'accommodation (intervenant au tout début de la "vie" des structures en service) dans une étude globale du comportement mécanique. La reproductibilité des essais sera bien évidemment discutée.

Nous ne présenterons ici que les courbes de fluage obtenues pour une même température d'essai et divers niveaux de contrainte appliquée. (Les courbes de fluage pour une même contrainte appliquée et différentes température sont données en annexe 4).

Nous avons montré que tous les matériaux étudiés sont sollicités dans leur domaine non linéaire (§.1.1.1.2.).

D'une façon générale et pour l'ensemble des matériaux étudiés, nous constatons que l'allure des courbes obtenues pour les quatre températures et diverses valeurs de la contrainte appliquée est celle classiquement observée en fluage: une première zone de fluage

transitoire pendant laquelle la vitesse de fluage diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale et constante, caractéristique d'une seconde zone de fluage stationnaire (Figure III-10.b). Dans certaines conditions thermomécaniques que nous préciserons par la suite, une zone de fluage tertiaire (Figure III-10.c) peut être mise en évidence.
Par ailleurs, nous remarquons qu'une élévation de la température d'essai et/ou de la contrainte appliquée entraîne :

① une augmentation des déformations instantanées et des vitesses de fluage,

② une diminution des temps à rupture (RTM6 et composites UD(90°), les stratifiés (±45°) ne présentant pas de rupture comme nous l'avons souligné au chapitre II).

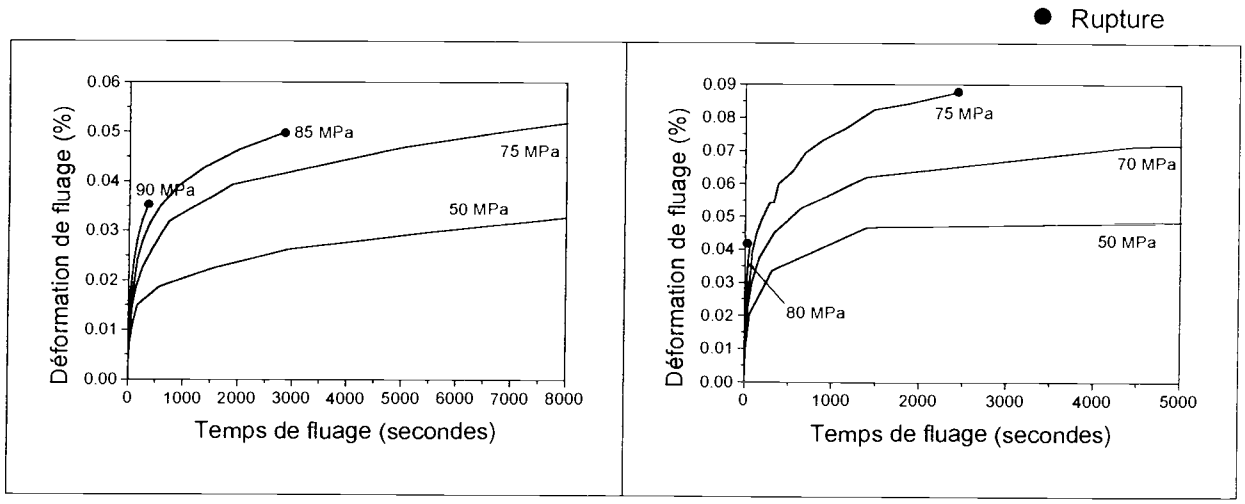
Notons enfin qu'une déformation plastique permanente (écoulement irréversible de la matrice), voire des micro-endommagements peuvent apparaître dès la mise en charge pour les conditions thermomécaniques les plus sévères.

3.2.1. Matériaux RTM

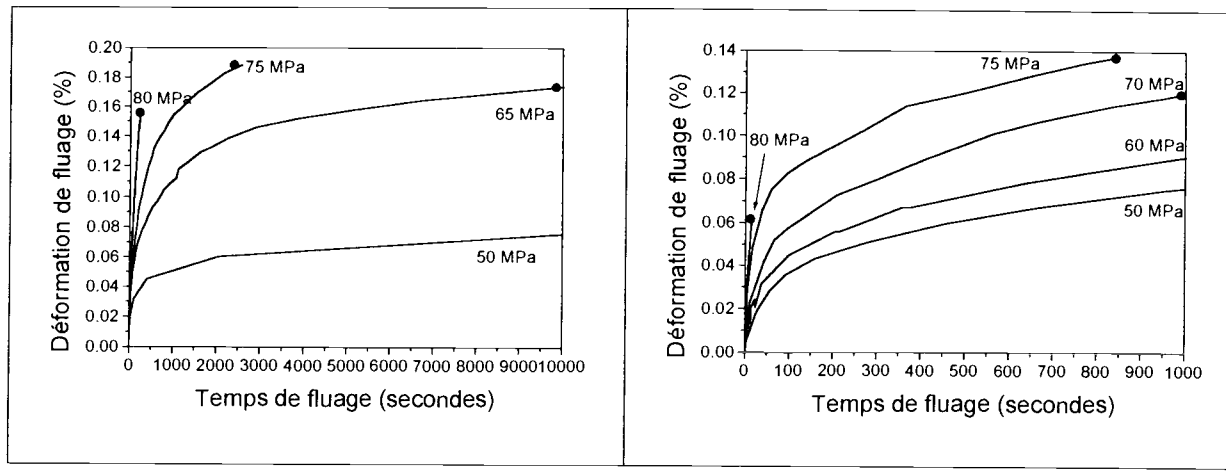
Les courbes de fluage obtenues sur matrice RTM6 ont déjà été présentées lors de l'étude de l'influence de la post-cuisson sur le comportement en fluage (§.3.2.1.).

➢ Les éprouvettes UD(90°) sont soumises à des contraintes variant entre 50 et 90 MPa, soit 45 à 85% de la contrainte à rupture déterminée en flexion monotone à 23°C (Figure III-11).

➢ Les stratifiés (±45°) sont sollicités entre 85 et 360 MPa, soit 20 à 85% de la contrainte maximale déterminée en flexion monotone à 23°C (Figure III-12).

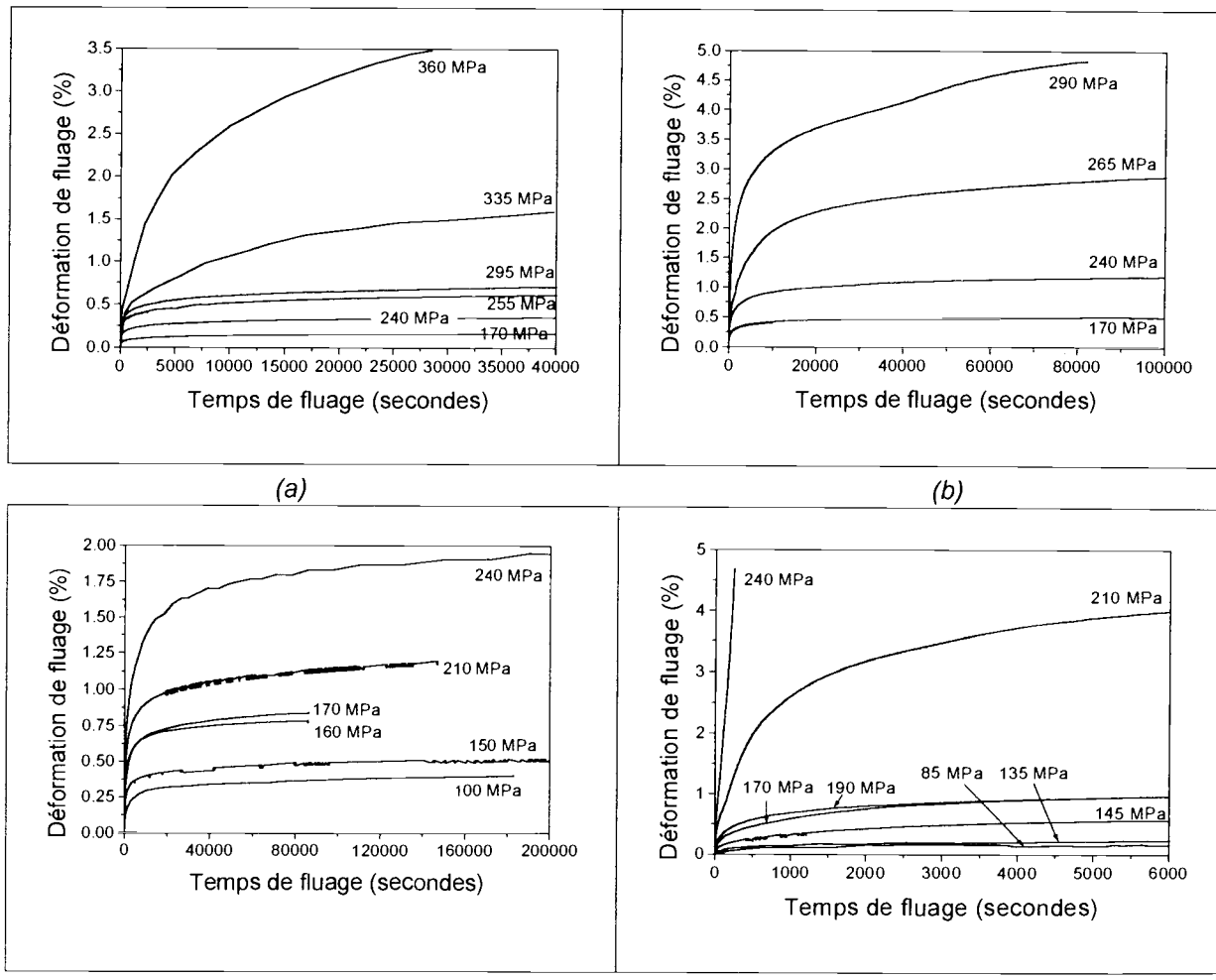


(a) (b)



(c) (d)

Figure III-11 : Courbes de fluage obtenues sur composites RTM UD(90°) pour différentes contraintes appliquées et des températures de : (a) 23°C, (b) 90°C, (c) 135°C, (d) 150°C



(a) (b)

(c) (d)

Figure III-12 : Courbes de fluage obtenues sur composites RTM stratifiés (±45°) pour différentes contraintes appliquées et des températures de : (a) 23°C, (b) 90°C, (c) 135°C, (d) 150°C

Matrice RTM6 ("état de livraison")

Les courbes de complaisance de fluage montrent que, pour une contrainte appliquée de 50 MPa (Figure III-13.a), l'effet de la température est amplifié pour 150°C. De plus, l'augmentation de déformation et de vitesse de fluage induite par l'élévation de la contrainte appliquée (Figure III-13.b) semble exacerbée à partir de 135°C. Pour cette température, les éprouvettes sollicitées à 90 MPa arrivent rapidement à rupture. Celles sollicitées à 80 MPa arrivent en "butée" du montage (déformations très importantes en fin d'essai ≈ 3,80%). Après "démontage", les éprouvettes présentent toujours un fléchissement non négligeable.

Une zone de fluage tertiaire (Figure III-14) est observée à partir de 80 MPa pour 135 et 150°C : cette zone se caractérise (§.1.) par une brusque accélération du fluage (augmentation exponentielle de la vitesse de fluage) conduisant rapidement à la rupture du matériau. Elle peut être considérée comme une phase d'endommagement. Pour notre matériau thermodurcissable dont le comportement est de type fragile, la durée entre le temps critique (temps de passage de la zone II à la zone III) est donc très brève puisque l'apparition d'une fissure conduit instantanément à la rupture. On peut supposer que le fluage tertiaire est observable en raison des "hautes" températures considérées qui, en augmentant la "déformabilité", diminuent légèrement la vitesse de propagation de fissure.

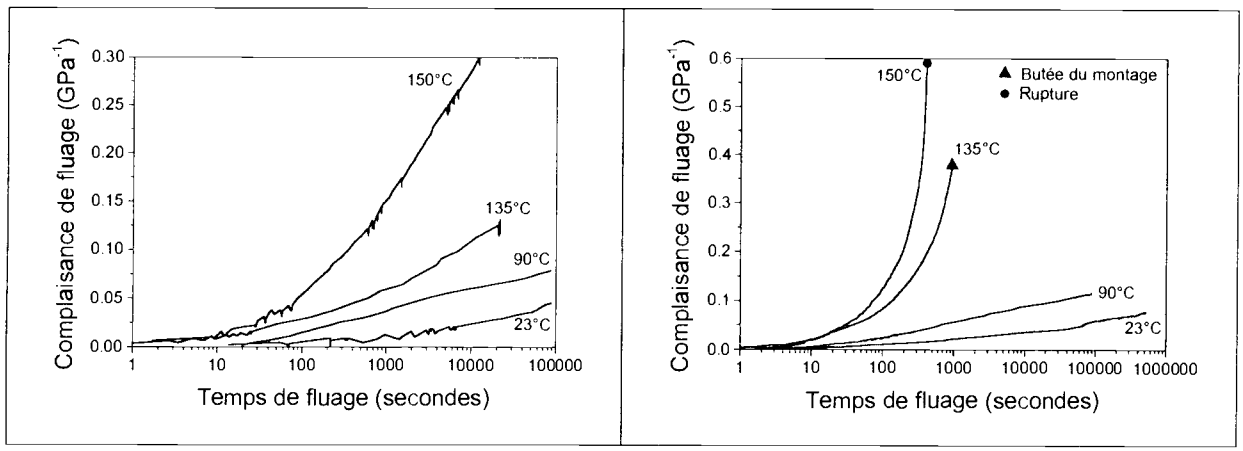


Figure III-13: Complaisance de fluage obtenues sur RTM6 pour les quatre températures et (a) 50 MPa, (b) 80 MPa

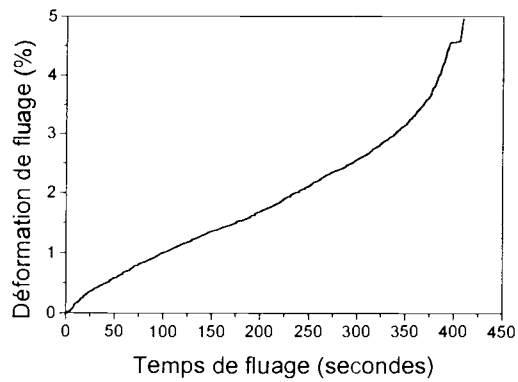


Figure III-14: Observation d'une zone de fluage tertiaire (Matrice RTM6 sollicitée à 80 MPa et 150°C)

Composites RTM UD(90°)

Les courbes expérimentales sont caractéristiques d'un fluage stationnaire, quelques soient les conditions de sollicitation thermomécaniques. Les éprouvettes rompent pour des temps d'autant plus courts que la température et/ou la contrainte appliquée sont élevées. Pour 50 MPa, aucune des éprouvettes sollicitées n'est arrivée à rupture quelque soit la température considérée et pour des durées d'application de la charge d'au moins une semaine.
Nous n'avons jamais observé de zone de fluage tertiaire, ni pour d'importants temps de sollicitation, ni pour les conditions thermomécaniques les plus sévères : ceci n'est guère étonnant puisque nous avons vu que les composites RTM UD(90°) rompaient de façon brutale.

Composites RTM (±45°)

Pour cette configuration d'éprouvette, le phénomène de fluage est largement plus prononcé que pour les UD(90°) : les niveaux de contrainte appliqués dans ce cas (très supérieurs à ceux considérés pour la matrice RTM6 et les composites UD(90°)) induisent un important phénomène de cisaillement aux interfaces.
Pour les conditions de sollicitation les plus sévères, les déformations enregistrées peuvent rapidement atteindre des niveaux élevés. Une zone de fluage tertiaire est alors observé (à l'exception des essais pour lesquels l'éprouvette arrive "en butée" du montage avant d'entrer dans cette phase de fluage accéléré). Les conditions thermomécaniques pour lesquels nous avons pu observer ce phénomène sont les suivantes :

- $\sigma \geq 300$ MPa à 90°C,
- $\sigma \geq 240$ MPa à 135°C,
- $\sigma \geq 210$ MPa à 150°C.

Une diminution de la vitesse de fluage (en cours de fluage stationnaire) est mise en évidence pour certaines configurations thermomécaniques, et plus particulièrement pour certaines courbes obtenues à 135°C, et pour toutes celles obtenues à 150°C. Cette diminution, qui révèle une "rigidification" du matériau en cours d'essai, pourrait être représentative d'une réticulation supplémentaire de la matrice au sein du composite. Ce phénomène traduit en effet une limitation de la mobilité moléculaire, et par conséquent une tenue en température accrue. On trouve dans la littérature des résultats similaires (CEYSSON 1996, KEMMOCHI 1990, BRINSON 1980). Ce point fait l'objet des paragraphes 4.2. et 4.3., et est illustré par la figure III-15.

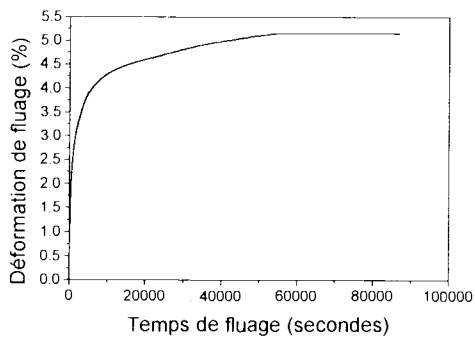


Figure III-15 : Diminution de la vitesse de fluage en cours d'essai
Composite RTM (±45°) sollicité à 210 MPa et 150°C

3.2.2. Composites APC-2

➢ Les composites UD(90°) sont sollicités entre 40 et 95 MPa (soit 35 à 85% de la contrainte à rupture à 23°C - Figure III-16).

➢ Pour les stratifiés (±45°), les contraintes appliquées varient entre 85 et 335 MPa (soit 25 à 90% de la contrainte ultime à 23°C - Figure III-17).

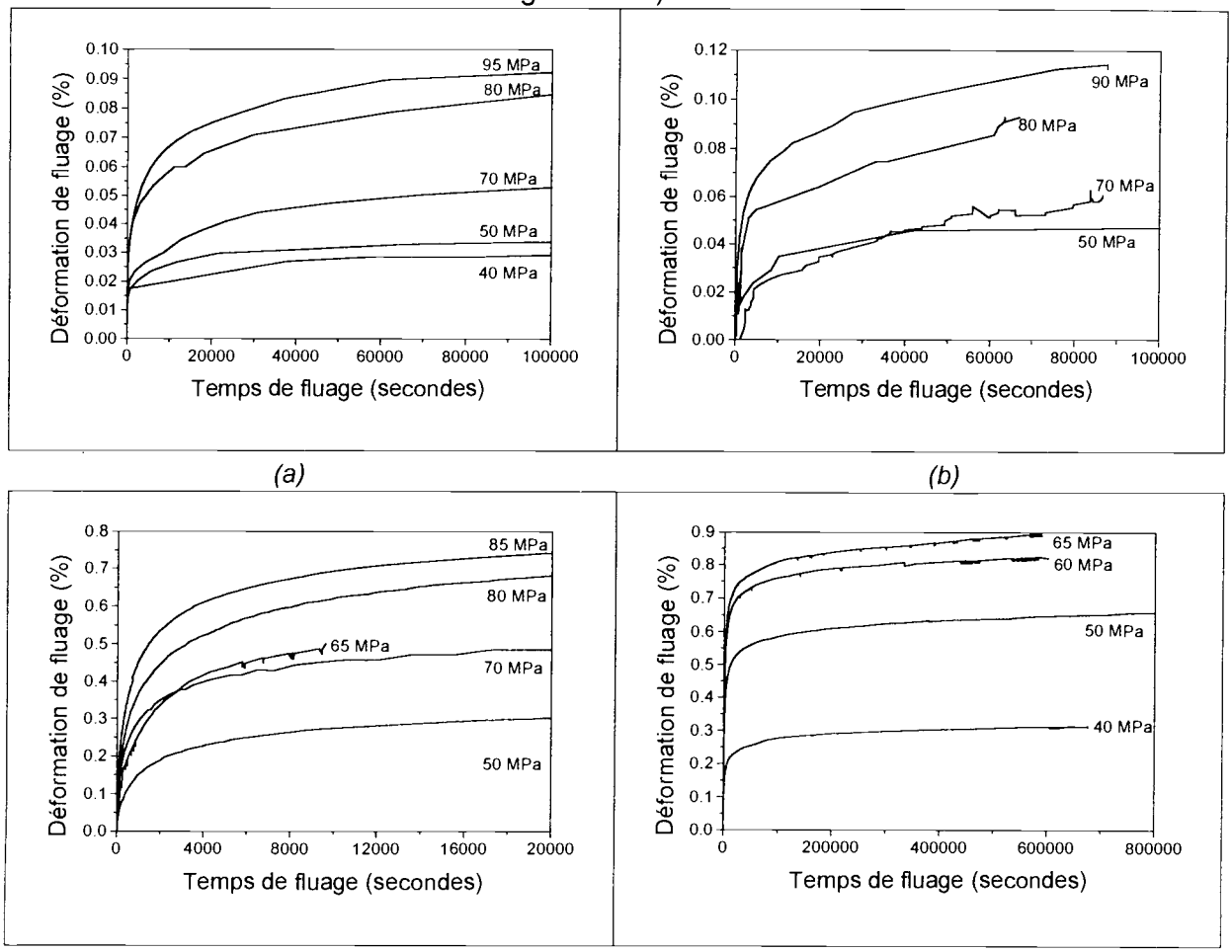
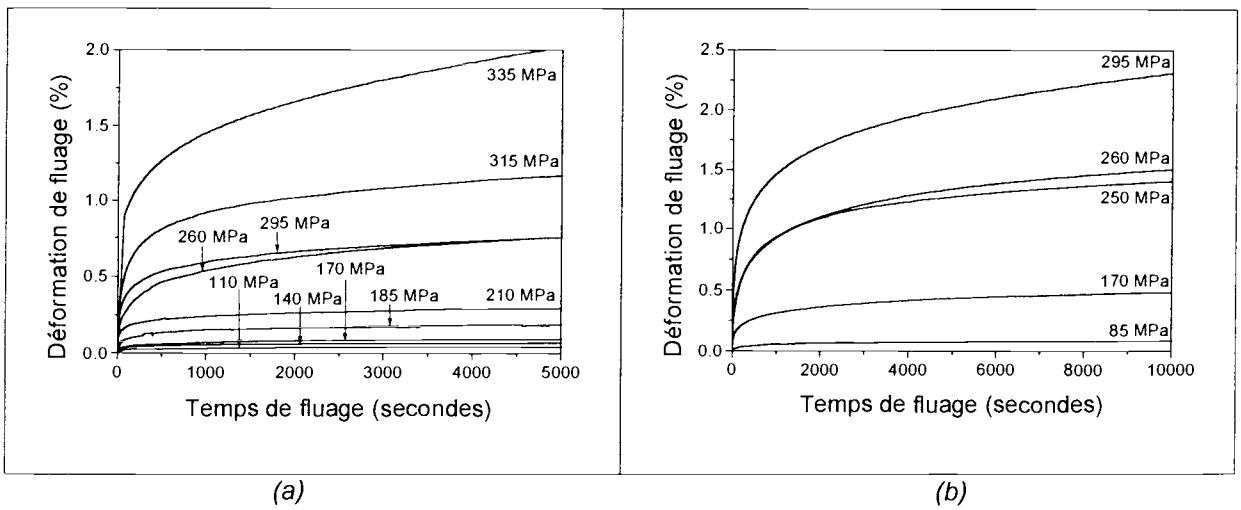


Figure III-16 : Courbes de fluage obtenues sur composites APC-2 UD(90°) à différents niveaux de contrainte et : (a) 23°C, (b) 90°C, (c) 135°C, (d) 150°C



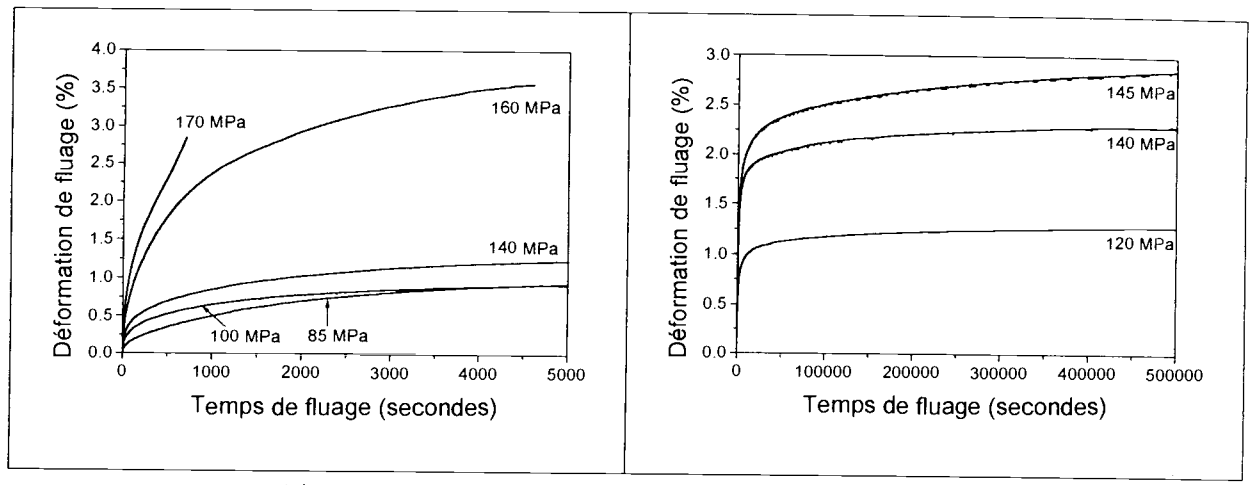


Figure III-17 : Courbes de fluage obtenues sur composites APC-2 stratifiés (±45°) à différents niveaux de contrainte et : (a) 23°C, (b) 90°C, (c) 135°C, (d) 150°C

Composites APC-2 UD(90°)

Nous pouvons globalement faire les mêmes observations que pour les composites RTM UD(90°) pour ce qui est de l'allure générale des courbes de fluage et de l'influence des conditions thermomécaniques. En revanche, il est intéressant de constater que les APC-2 UD(90°) présentent dans certaines conditions une zone de fluage tertiaire (Figure III-18). La rupture intervient dans les secondes qui suivent le passage de la zone II à la zone III. Ce phénomène est visible pour les APC-2 transverses en raison de la grande déformabilité de la matrice PEEK. Nous l'avons observé pour :

- 65 et 70 MPa à 135°C (pour des contraintes supérieures, les éprouvettes arrivent à rupture en zone II),
- 60, 65 et 70 MPa à 150°C.

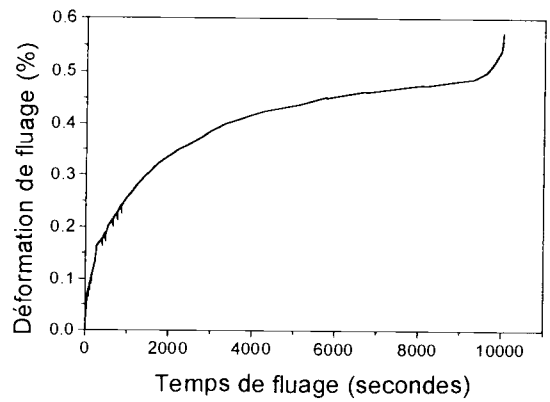


Figure III-18 : Zone de fluage tertiaire - Composite APC-2 UD(90°) sollicité à 65 MPa et 135°C

Nous notons de plus que certaines éprouvettes présentent un fléchissement permanent après suppression de la sollicitation, ce qui n'était pas le cas des RTM UD(90°).

La figure III-19 donne l'évolution des complaisances de fluage pour 50 et 80 Mpa de contrainte appliquée et les quatre températures.

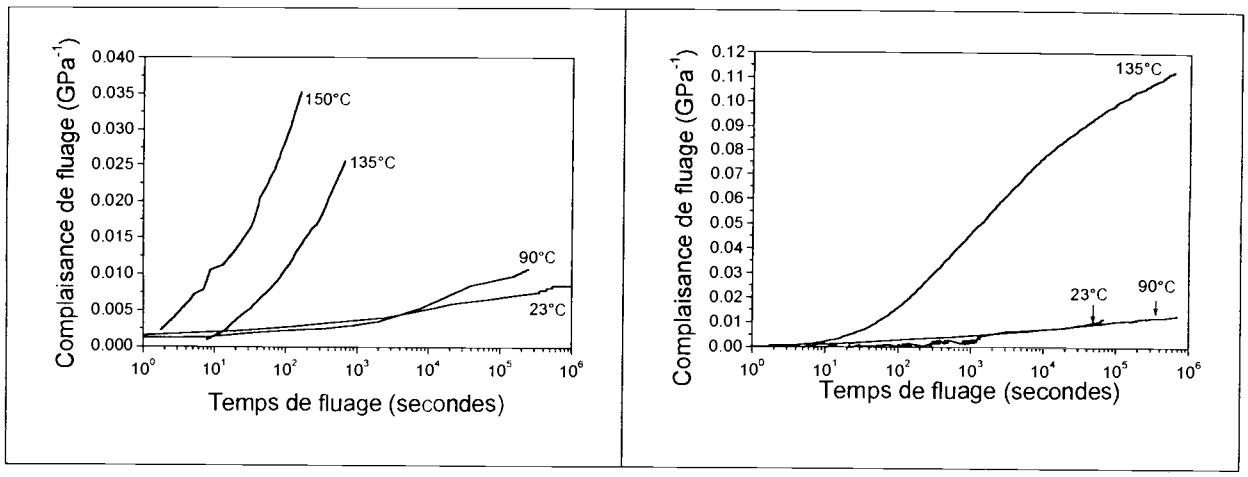


Figure III-19: Complaisances de fluage obtenues sur composites APC-2 UD(90°) pour les quatre températures et différentes contraintes appliquées : (a) 50 MPa, (b) 80 MPa

On constate une diminution de la vitesse de fluage en cours d'essai pour les températures de 135 et 150°C. Ces températures étant relativement proches de la zone de transition vitreuse de la matrice PEEK, un vieillissement physique des éprouvettes peut être envisagé. Cette hypothèse sera étudiée au paragraphe 4.4.

Composites APC-2 stratifiés (±45°)

Nous pouvons faire les mêmes remarques que pour les RTM (±45°) : le fluage est largement plus prononcé que pour les UD(90°) en raison des fortes contraintes appliquées induisant un cisaillement important aux interfaces pli-pli.

Le phénomène de fluage tertiaire est observé pour 170 MPa et 135°C. Pour des températures inférieures, certaines éprouvettes arrivent en butée du montage avant de présenter une zone III (335 MPa et 23°C, 290 MPa et 90°C). Enfin, à 150°C, les courbes obtenues (essais stoppés au bout d'une semaine) restent en fluage stationnaire. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'ici encore, la vitesse de fluage tend à diminuer en cours d'essai, pour des températures de 135 et 150°C et ce, de façon d'autant plus flagrante que la température d'essai est élevée (Figure III-20).

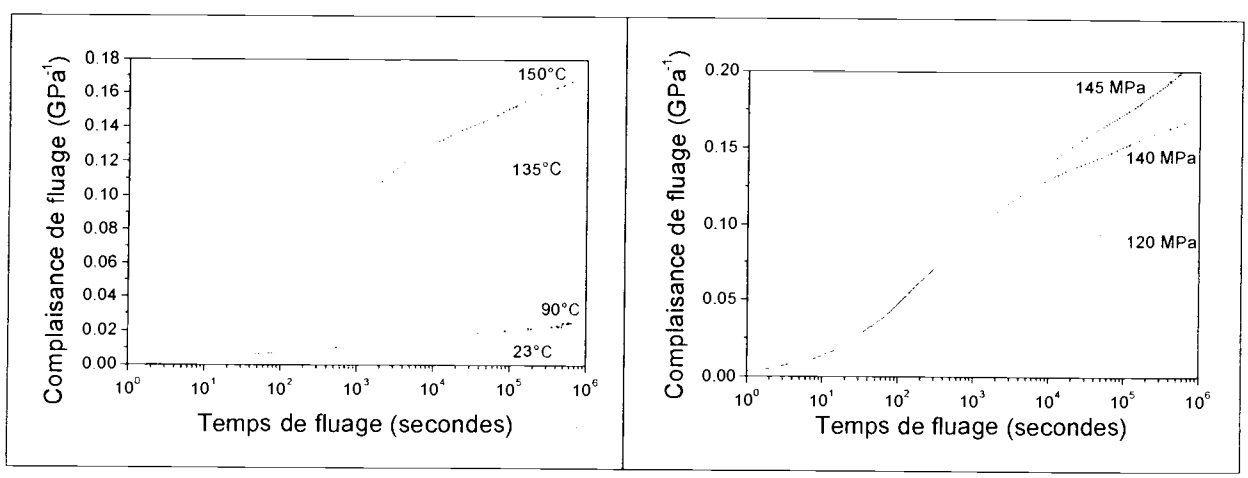


Figure III-20 : Complaisances de fluage obtenues sur composites APC-2 stratifiés (±45°) pour (a) différentes températures et 140 MPa, (b) différentes contraintes appliquées et 150°C

3.2.3. Vitesses de fluage en zone II

Les vitesses ont été déterminées sur la zone II (zone de fluage stationnaire). Nous avons choisi d'utiliser des modèles phénoménologiques simples qui permettent de considérer les courbes expérimentales dans leur globalité (plutôt que de se restreindre uniquement à la zone II). Des précisions concernant la démarche suivie pour le calcul de la vitesse de fluage ainsi que le tracé de son évolution en fonction des conditions de sollicitation thermomécanique sont données en annexe 5 (pour la matrice RTM6 et les deux types de composites).

Nous remarquons que:

① Les vitesses de fluage sont bien entendu d'autant plus grandes que les conditions de sollicitation thermomécanique sont sévères.

② Elles sont en outre globalement supérieures pour les stratifiés (±45°) comparativement aux UD(90°), ceci en raison des fortes contraintes appliquées.

③ Les écart-types sur les valeurs moyennes sont plus importants pour les (±45°) et notamment pour les hauts niveaux de contrainte et/ou de température. Ceci est probablement dû à la forte non linéarité des (±45°) : pour des hauts niveaux de contrainte appliquée, une faible imprécision dans la valeur de la charge imposée peut impliquer d'importantes variations de la déformation instantanée initiale (Figure III-21) et expliquer la dispersion obtenue sur les vitesses de fluage.

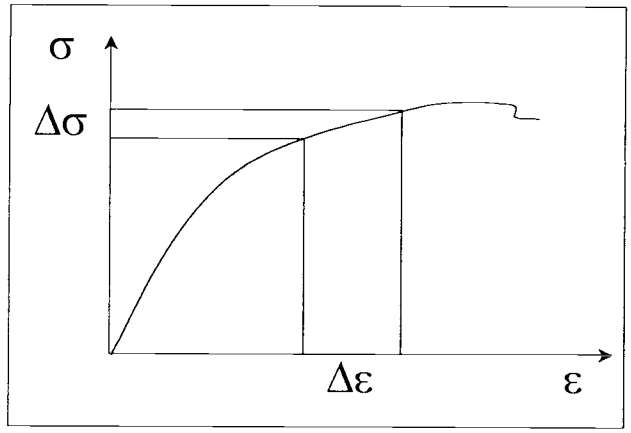


Figure III-21 : Explication de la dispersion sur les vitesses de fluage calculées pour les hauts niveaux de sollicitation thermomécanique - Composites (±45°)

④ Des "inversions" dans l'évolution des vitesses de fluage sont observées lorsque l'on compare des niveaux de contrainte et/ou température proches, surtout pour les sollicitations extrêmes (80-85% de la contrainte ultime, 135-150°C) : la diminution de la vitesse de fluage observée en cours d'essai est plus prononcée à 150°C qu'à 135°C et pourrait expliquer ces résultats.

L'intérêt, pour la prévision du comportement à long terme, du grand nombre d'essais réalisés et de configurations thermomécaniques considérées sera donc à discuter lors de la partie modélisation de cette étude (Chapitre V).

3.2.4. Conclusions

L'étude de l'influence des conditions de sollicitation sur le comportement en fluage des matériaux RTM et APC-2 a mis en évidence le caractère thermomécaniquement activé de ce phénomène (l'action de la température et de la contrainte étant synergique). Une élévation du niveau de sollicitation thermomécanique implique, comme nous l'avons déjà noté, une accentuation de la non linéarité, une augmentation des déformations instantanées et vitesses de fluage, une diminution des temps à rupture (et temps d'apparition de la zone III).
Les courbes expérimentales obtenues sont, pour la majorité des conditions thermomécaniques considérées, caractéristiques d'un fluage stationnaire. Pour les sollicitations les plus sévères, on peut observer une zone de fluage tertiaire (composites APC-2 UD(90°) et (±45°), RTM6 et RTM (±45°)).

Les phénomènes de post-réticulation pour les RTM, et de vieillissement physique pour les APC-2 ont été envisagés pour expliquer la diminution de la vitesse de fluage en cours d'essai aux températures de 135 et 150°C. L'approfondissement de ces hypothèses fait l'objet du paragraphe suivant.

4. EVOLUTION "STRUCTURALE" DES MATERIAUX EN COURS D'ESSAI DE FLUAGE

Lors de l'étude du comportement en fluage des matériaux RTM et APC-2, nous avons mis en évidence une diminution des vitesses de fluage en cours d'essai, pour les températures de 135 et 150°C.

4.1. Rappels bibliographiques

4.1.1. Vieillissement thermique et post-cuisson

Les propriétés mécaniques des résines ne sont que très faiblement modifiées tant que la température ne dépasse la température de transition vitreuse, Tg. Une exposition prolongée à des températures proches de la zone de transition vitreuse peut cependant donner à des groupements qui n'ont pas participé à la réticulation, une mobilité suffisante pour créer de nouveaux ponts. Ceci augmentera dans un premier temps la résistance et la rigidité de la résine, mais les scissions de chaînes deviendront progressivement prépondérantes, et les propriétés mécaniques chuteront. Un autre effet du vieillissement thermique est la chute de T_g. Cette diminution est d'autant plus importante que le vieillissement s'effectue à une température proche de la T_g initiale.

4.1.2. Vieillissement physique

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre I, le comportement mécanique de la phase amorphe d'un polymère est radicalement différent selon que l'on se situe à des températures inférieures ou supérieures à sa température de transition vitreuse:
① Pour des températures supérieures à Tg, elle est dans un état d'équilibre métastable, état caoutchoutique.
② Pour des températures inférieures à Tg, elle est à l'état vitreux, configuration thermodynamique hors équilibre.
Dans ce dernier cas, plus l'on se rapproche de la température de transition vitreuse et plus les phénomènes de relaxation moléculaire sont favorisés (se produisent sur des temps plus courts).
Le vieillissement physique correspond à une relaxation structurale lente du matériau qui tend à se rapprocher d'un état d'équilibre thermodynamique métastable. Il se manifeste par une perte lente de volume libre au sein du matériau, qui se traduit par une limitation des mouvements moléculaires, donc une rigidité macroscopique accrue. Le vieillissement physique est bien entendu d'autant plus rapide que les températures considérées sont proches de la zone de transition vitreuse. Ce phénomène est par ailleurs thermoréversible.
La conséquence sur le comportement en fluage des matériaux composites à matrice organique devient dès lors évidente: lors de son vieillissement, le matériau tend à se déformer beaucoup moins facilement. Son comportement devient de plus en plus élastique. Les temps caractéristiques de la réponse viscoélastique tendent à augmenter.

4.1.3. Démarche expérimentale

Afin de comprendre les phénomènes mis en jeu sous l'action de la température, divers traitements thermiques ont été réalisés : les éprouvettes sont placées dans des étuves régulées à 135 et 150°C respectivement, pendant un jour et une semaine. Elles sont ensuite refroidies (à l'air ou à l'azote liquide). Une analyse par spectrométrie mécanique est alors conduite et les spectres obtenus sont comparés à une référence (matériau non sollicité).
Notons que les différents échantillons sont systématiquement prélevés dans une même plaque.

4.2. Matrice RTM6

L'influence des différents maintiens en température a été étudiée :
① Sur RTM6 "dans son état de livraison": il s'agit ici d'évaluer les éventuelles modifications microstructurales pouvant se produire au sein de la matrice sous l'effet de la température lors d'un essai de fluage (réticulation supplémentaire, dégradation thermique...)

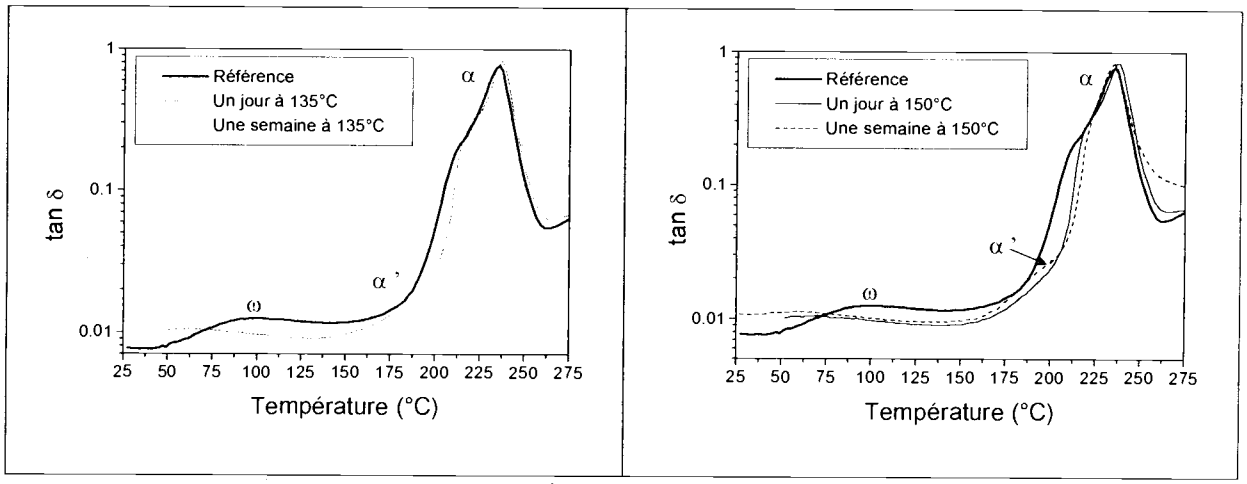
② Sur RTM6 ayant au préalable subi un traitement thermique de "post-cuisson" (une heure à 215°C). L'objectif est de savoir si le traitement thermique est susceptible de limiter les évolutions microstructurales en cours d'essai de fluage. Nous avions en effet remarqué, lors de l'étude du comportement de la matrice RTM6 sous sollicitation de fluage, que le traitement thermique de "post-cuisson" semblait améliorer la tenue en température donc

diminuer l'aptitude au fluage à "haute" température (135 et 150°C). La question à laquelle nous allons tenter de répondre maintenant est: Est-ce que réaliser une post-cuisson d'une heure à 215°C rend le matériau plus stable (moins "évolutif") en température ?

4.2.1. Matrice RTM6 - "Etat de livraison"

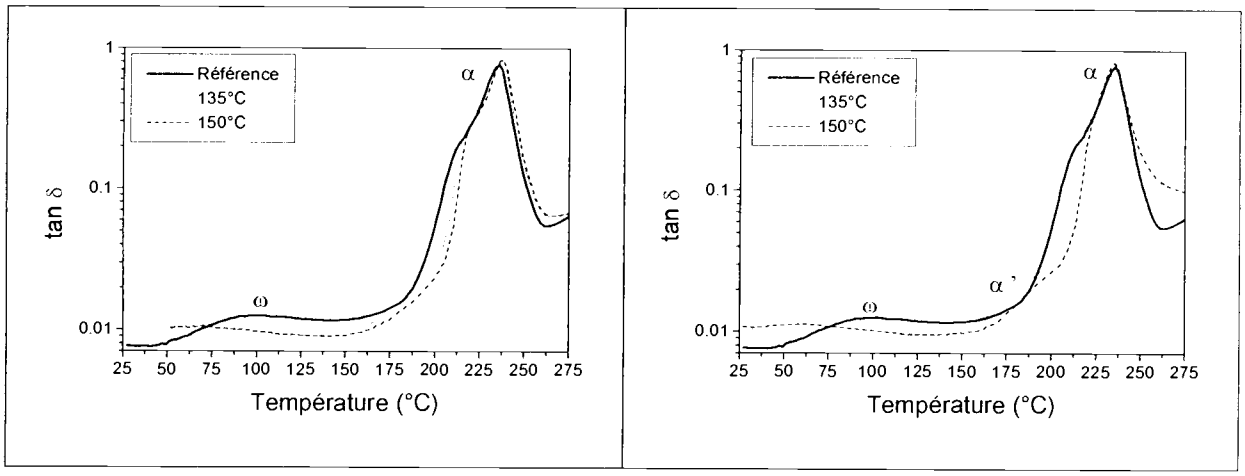
Les figures III-22 et III-23 mettent respectivement en évidence l'influence:

- de la durée de maintien (un jour - une semaine),
- de la température de maintien (135 - 150°C).



(a) (b)

Figure III-22: Influence de la durée de maintien sur la matrice RTM6 pour des températures de (a) 135°C, (b) 150°C



(a) (b)

Figure III-23: Influence de la température de maintien sur la matrice RTM6 pour des durées de (a) un jour, (b) une semaine

Nous constatons que :

① Les spectres thermomécaniques obtenus sur échantillons maintenus pendant une semaine en température (à 135 ou 150°C) présentent ce que nous pouvons considérer comme une "nouvelle relaxation" au tout début du pic de transition principale, que nous

noterons par la suite α'. En outre, au bout du premier jour de maintien, la montée du tanδ relative à la transition principale α intervient à des températures inférieures et semble annoncer ce phénomène α'.

② Le pic de transition principale se décale vers les hautes températures et sa largeur diminue quand la température de maintien augmente. Plus particulièrement, l'épaulement de la transition α que nous avions mis en évidence lors de l'étude préliminaire (Chapitre II) semble diminuer d'importance.

③ Une forte atténuation de la transition ω est observé dès le premier jour de maintien en température.

④ Pour un jour de maintien, le niveau de température (135 ou 150°C) ne semble pas avoir d'effet sur l'état structural du matériau: les spectres thermomécaniques sont quasiment superposables, avec toutefois un décalage du pic principal plus important pour l'échantillon traité à 150°C.
Pour des temps de maintien d'une semaine, la courbe relative à la température de 150°C est toujours positionnée "plus haut" en température, mais le phénomène α' est visiblement plus prononcé pour le traitement effectué à 135°C.
Les tableaux suivants répertorient l'ensemble des grandeurs thermiques et mécaniques mesurées. (La température Td est la température qui marque "le tout début" de la transition principale α). Les valeurs entre parenthèses donnent l'écart avec les valeurs de référence.

Référence				135°C			150°C		
T_d (°C)	T_α (°C)	$tan\delta_{max}$		T_d (°C)	T_α (°C)	$tan\delta_{max}$	T_d (°C)	T_α (°C)	$tan\delta_{max}$
150	235	0.80	1 jour	134	237	0,81	150	238	0,78
			1 semaine	134	237	0,84	142	235	0,80

Tableau III-4: Evolution des températures caractéristiques après maintien en température Matrice RTM6

Référence			135°C		150°C	
$E_{60°C}$ (GPa)	$E_{270°C}$ (MPa)		$E_{60°C}$ (GPa)	$E_{270°C}$ (MPa)	$E_{60°C}$ (GPa)	$E_{270°C}$ (MPa)
3,3	60	1 jour	2,8 (-14%)	47 (-22%)	3,2 (-4%)	61 (-)
		1 semaine	2,9 (-12%)	44 (-27%)	3,0 (-9%)	56 (-7%)

Tableau III-5: Evolution des modules (aux plateaux vitreux et caoutchoutique) après maintien en température - Matrice RTM6

Lors des maintiens en température, on constate dans un premier temps (pour un jour de maintien) une diminution de la largeur du pic de transition principale (pour la résine non post-cuite).

× Pour une température de 150°C, ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de Tα et d'une légère baisse de l'amplitude du pic α. Les modules aux

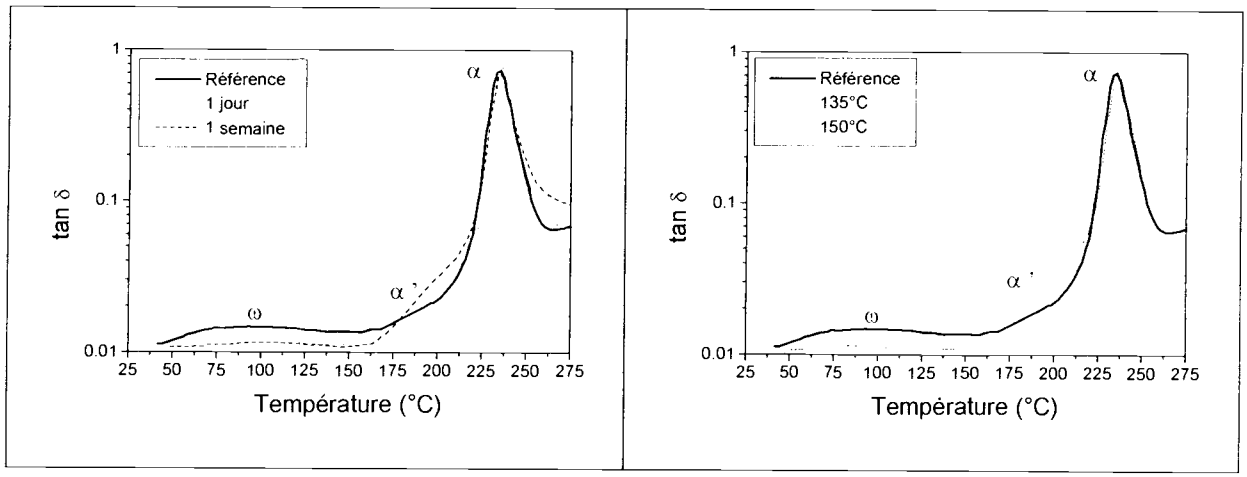
plateaux vitreux et caoutchoutique sont identiques à ceux mesurés pour la référence. Cet ensemble d'éléments traduit une réticulation supplémentaire de la matrice.

× Pour 135°C en revanche, on observe une nette diminution des modules. La température Tα reste à 235°C, avec une amplitude de pic égale à celle de la référence. Ceci laisse supposer un début de dégradation thermique. L'apparition plus précoce de la transition α va également dans ce sens.

Pour de plus longues durées de maintien (une semaine) et pour les deux températures considérées, on note une chute des modules, ainsi qu'une légère augmentation de l'amplitude de la transition α (notamment pour 135°C) qui apparaît à plus basse température avec le phénomène α'. Ces différents éléments sont caractéristiques d'une dégradation thermique des échantillons.

4.2.2. Matrice RTM6 "post-cuite"

La figure III-24 représente l'influence de la durée et de la température du maintien sur le comportement viscoélastique de la matrice RTM6 "post-cuite" (préalablement traitée une heure à 215°C).



(a) (b)

Figure III-24: Maintien en température sur la matrice RTM6 "post-cuite"
(a) Influence de la durée, (b) Influence de la température

Comme pour la matrice non traitée, le phénomène α' est observé. Il est plus prononcé que dans le cas de la matrice non post-cuite (notamment pour une température de maintien de 135°C), et s'accentue quand la durée de maintien augmente (amplitude plus importante laissant supposer qu'un plus grand nombre d'entités est concerné par cette relaxation).
A l'exception de l'apparition du pic α', l'allure globale de la transition principale ne semble pas affectée par les maintiens en température. En revanche, pour une semaine à 150°C, on constate une baisse franche des modules aux plateaux vitreux et caoutchoutique révélatrice d'une dégradation thermique du matériau.

Les tableaux suivants répertorient l'ensemble des caractéristiques thermiques et mécaniques déterminées. Les valeurs entre parenthèses donnent l'écart avec les valeurs de référence.

Référence				135°C			150°C		
T_d(°C)	T_α(°C)	$tan\delta_{max}$		T_d(°C)	T_α(°C)	$tan\delta_{max}$	T_d(°C)	T_α(°C)	$tan\delta_{max}$
158	235	0,74	1 jour	-	-	-	146	236	0,78
			1 semaine	133	235	0,76	145	235	0,70

Tableau III-6: Evolution des températures caractéristiques après maintien en température Matrice RTM6 "post-cuite"

Référence			135°C		150°C	
$E_{60°C}$ (GPa)	$E_{270°C}$ (MPa)		$E_{60°C}$ (GPa)	$E_{270°C}$ (MPa)	$E_{60°C}$ (GPa)	$E_{270°C}$ (MPa)
2,8	77	1 jour	-	-	3 (+7%)	77 (-)
		1 semaine	2,7 (-4%)	65 (-16%)	2,9 (+3%)	80 (+4%)

Tableau III-7: Evolution des modules (aux plateaux vitreux et caoutchoutique) après maintien en température - Matrice RTM6

4.2.3. Synthèse

Nous avions précisé au chapitre I, que la matrice RTM6 était un système polyépoxyde complexe puisque constituée de plusieurs durcisseurs (dont nous ne connaissons ni le nombre, ni la nature chimique). Les résultats obtenus nous permettent d'émettre les remarques suivantes :

① Il semblerait qu'aux temps courts (un jour de maintien), on soit en présence de deux phénomènes d'effet contradictoire :

× une réticulation supplémentaire, favorisée pour une température de 150°C. La conséquence sur le comportement en fluage sera une diminution de la vitesse en cours d'essai.

× une dégradation thermique, favorisée à 135°C : l'un des constituants de base de la matrice est vraisemblablement plus sensible que les autres à l'effet de la température. (On peut par exemple supposer que 135°C est une température caractéristique pour laquelle certaines portions du réseau sont dégradées). La conséquence sur le fluage sera une augmentation des vitesses de déformations et une fragilisation des matériaux en cours d'essai.

② Aux temps longs (une semaine), le matériau finit par être dégradé thermiquement, que l'on se place à 135 ou 150°C.

③ Le traitement de post-cuisson tend à améliorer la tenue en température des éprouvettes dans le sens où les chutes de modules associés à la dégradation thermique sont, non seulement moins rapides, mais également de moindre importance. Aucune post-

réticulation n'est bien entendu observée puisque le matériau est post-cuit. Nous pouvons donc dire que la post-cuisson tend à stabiliser le matériau.

4.3. Composites RTM

Les figures III-25 et III-26 mettent en évidence l'effet d'un maintien en température sur le comportement viscoélastique des composites RTM UD(90°).
Les tableaux III-8 et III-9 répertorient l'ensemble des caractéristiques thermiques et mécaniques déterminées. Les valeurs entre parenthèses donnent l'écart avec les valeurs de référence.

① D'une façon générale, certaines des observations effectuées sur RTM6 sont applicables au cas des composites:

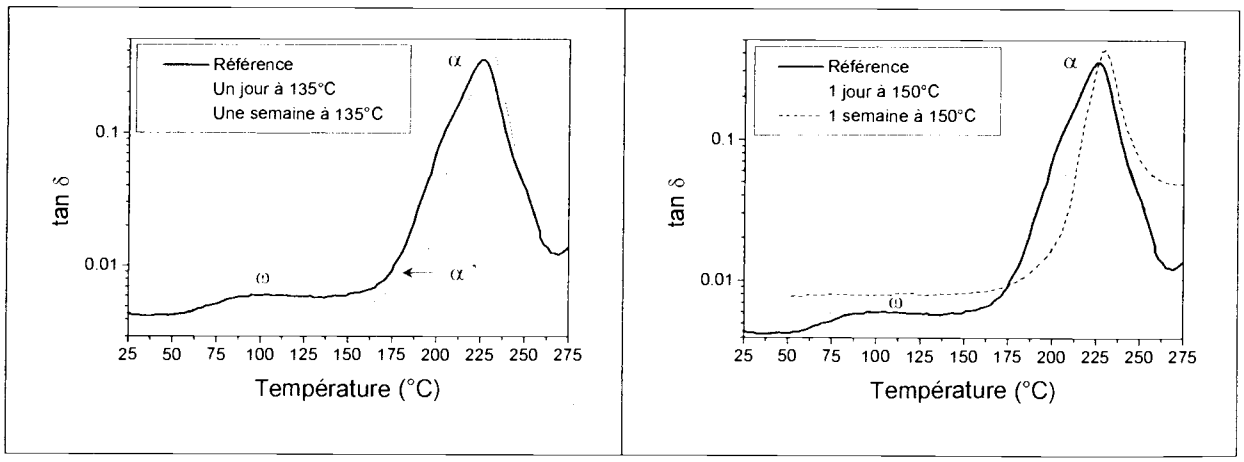
- décalage du pic α vers les hautes températures à l'issue du maintien,
- nette diminution de sa largeur.

② Augmenter la durée de maintien ne semble pas avoir d'influence significative à 135°C. A 150°C en revanche, le pic α continue de se décaler vers les hautes températures de façon notable. On observe de plus une hausse globale du niveau de tan δ.

③ La transition ω n'est quasiment plus visible après maintien en température (et ce, quelque soit la durée et/ou température considérées).

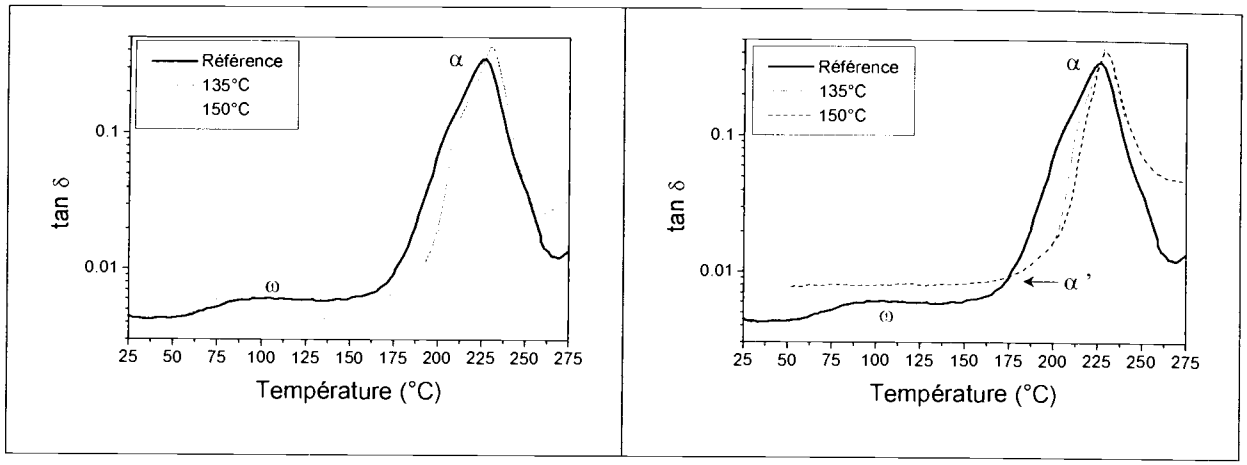
④ La distinction entre les deux températures de maintien ne se fait qu'au bout d'une semaine de maintien: à 150°C, le décalage du pic α vers les hautes températures est accentué.

⑤ La relaxation α' mise en évidence sur RTM6 est difficilement décelable sur composites. Ceci est vraisemblablement dû à la présence de fibres qui masquent les phénomènes se produisant au niveau de la matrice. Une ébauche de cette transition semble toutefois se dessiner pour les échantillons maintenus pendant une semaine à 135°C



(a) (b)

Figure III-25: Influence du temps de maintien sur composites RTM UD(90°) pour des températures de (a) 135°C, (b) 150°C



(a) (b)

Figure III-26 : Influence de la température de maintien sur composites RTM UD(90°) pour des durées de (a) un jour, (b) une semaine

Référence				135°C			150°C		
T_d(°C)	T_α(°C)	$tan\delta_{max}$		T_d(°C)	T_α(°C)	$tan\delta_{max}$	T_d(°C)	T_α(°C)	$tan\delta_{max}$
137	225	0,35	**1 jour**	137	231	0,43	150	229	0,44
			1 semaine	137	228	0,44	150	230	0,42

Tableau III-8: Evolution des températures caractéristiques après maintien en température Composites RTM UD(90°)

Référence			135°C		150°C	
$G_{60°C}$ (GPa)	$G_{270°C}$ (MPa)		$G_{60°C}$ (GPa)	$G_{270°C}$ (MPa)	$G_{60°C}$ (GPa)	$G_{270°C}$ (MPa)
1,9	190	**1 jour**	1,8 (-6%)	210 (+10%)	1,8 (-6%)	200 (+5%)
		1 semaine	1,9 (-)	215 (+13%)	1,8 (-6%)	250 (+30%)

Tableau III-9: Evolution des modules (aux plateaux vitreux et caoutchoutique) après maintien en température - Composites RTM UD(90°)

Les maintiens en température impliquent visiblement une réticulation supplémentaire de la matrice au sein des composites (hausse des modules mesurés au plateau caoutchoutique traduisant une augmentation de la densité de réticulation, température Tα plus élevée). Cette observation est par ailleurs plus flagrante pour 150°C que pour 135°C.

De plus, une ébauche de transition α' ayant été mise en évidence, on peut supposer que ce sont vraisemblablement les mêmes phénomènes qui entrent en jeu dans le cas de composites que pour la matrice RTM6.

Il est cependant à noter que :

× la présence de fibres rend leur observation plus délicate,

× la matrice au sein du composite étant moins réticulée que la RTM6 "état de livraison" (Chapitre II, §.2.1.1.3.), le processus de post-réticulation concerne un plus grand nombre d'entités donc tend à se produire sur des temps plus longs. Par conséquent :

a) comme le montrent les résultats obtenus sur RTM6 ("état de livraison"), la post-réticulation semble être favorisée à 150°C : pour cette température, la dégradation thermique sera d'autant plus "retardée" que la post-réticulation se produira sur des temps longs,
b) à 135°C en revanche, l'un des constituants du système polyépoxyde semble se dégrader "préférentiellement" : pour cette température, la dégradation thermique entrera plus tôt en compétition avec la post-réticulation (action de deux phénomènes d'effets opposés).

Ces diverses remarques impliquent vis-à-vis du comportement en fluage :

➢ une diminution des vitesses de fluage en cours d'essai à 150°C,

➢ une diminution ou une augmentation de la vitesse de fluage en cours d'essai à 135°C selon l'échelle de temps considérée.

4.4. Composites APC-2

Nous avons vu (Chapitre II) que la température de transition vitreuse de la matrice PEEK des composites APC-2 se situait aux environs de 165°C. Ainsi, les températures de 135 et 150°C utilisées lors des essais de fluage étant relativement proches de la zone de transition vitreuse, on peut a priori supposer que la mobilité moléculaire est alors suffisante pour impliquer un vieillissement physique des éprouvettes.

Contrairement aux matériaux RTM (matrice thermodurcissable), la vitesse du refroidissement après traitement thermique est susceptible de jouer un rôle non négligeable sur les résultats obtenus par spectrométrie mécanique. Nous avons donc dans un premier temps étudié l'influence de ce paramètre en considérant:

× deux types de refroidissement: air et azote liquide,

× deux épaisseurs de plaque (2 et 4 mm).

Les résultats obtenus après maintien à 150°C (pendant une semaine) et différents refroidissements sont donnés en annexe 6.

Nous constatons que le type de refroidissement semble avoir une plus grande influence sur les plaques de 4 mm d'épaisseur. Pour ces dernières en effet, "l'effet" de gradient thermique est nécessairement plus prononcé. L'objectif des manipulations étant de "figer" l'état structural du matériau à l'issue du maintien en température, nous refroidirons systématiquement les éprouvettes à l'azote liquide.

4.4.1. Influence du temps de maintien en température

Les spectres obtenus à l'issue des maintiens en température à 135 et 150°C, pendant des durées d'un jour et une semaine sont représentés sur la figure III-27.

① Pour 135°C, le temps de maintien a une influence non négligeable sur l'allure des spectres obtenus: la courbe tan δ = f(T) obtenue au bout d'un jour à 135°C se trouve décalée vers les hautes températures si on la compare à la référence. Lorsque l'on augmente la durée de maintien, elle continue de se décaler dans le même sens: au bout

d'une semaine, le décalage entre la courbe que l'on obtient et celle relative au maintien d'un jour est aussi important que celui observé entre cette dernière et la référence. On observe par ailleurs une diminution de l'amplitude du pic de relaxation principale, diminution d'autant plus prononcée que le temps de maintien est grand.

② Pour 150°C, les spectres obtenus au bout d'un jour et une semaine de maintien en température sont quasiment superposables. A cette température, l'état structural du matériau semble donc se modifier dans les premiers temps de traitement thermique, pour se stabiliser ensuite. On note dans les deux cas (un jour et une semaine) une diminution de l'amplitude et une augmentation de la température au maximum du pic.

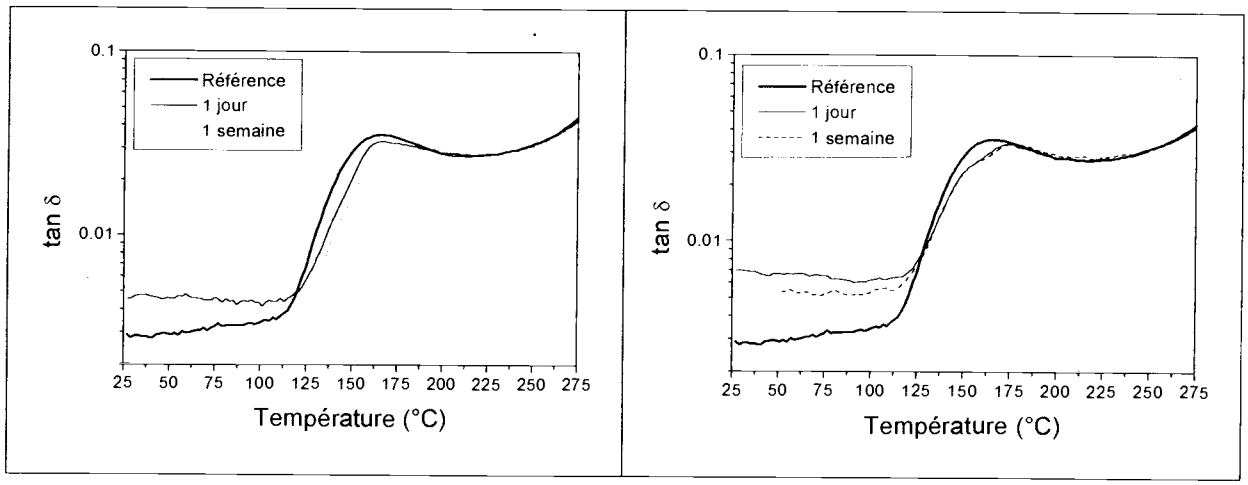


Figure III-27: Influence du temps de maintien en température
(a) 135°C, (b) 150°C

4.4.2. Influence de la température de maintien

Nous avons superposé les spectres thermomécaniques obtenus pour les deux températures et une même durée de maintien (Figure III-28).

Nous remarquons que la température relevée au maximum du pic de la relaxation principale augmente lorsque l'on passe de 135 à 150°C. L'amplitude est, quant à elle, sensiblement la même pour les deux niveaux de température considérés.

L'allure des courbes diffère légèrement d'une température de maintien à l'autre: pour les matériaux traités à 135°C, le maximum du pic est "net". Pour ceux traités à 150°C, la courbe est plus "plate", la forme du pic semble ébaucher une convolution de deux "sous-pics".

Le début de la zone de transition vitreuse ne semble pas modifié par la température de maintien.

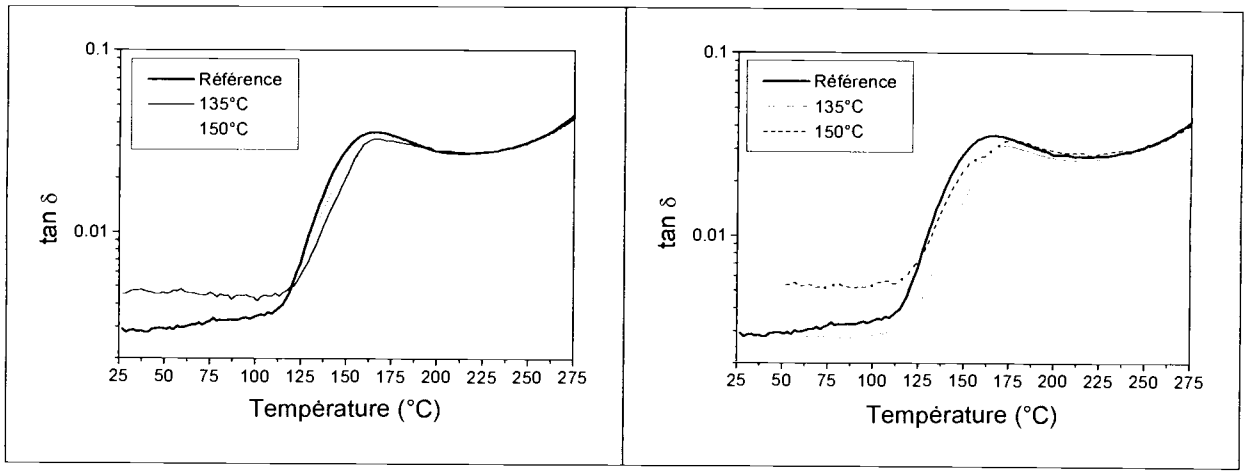


Figure III-28: Influence de la température de maintien pour des durées de: (a) un jour, (b) une semaine

4.4.3. Synthèse des résultats et interprétation

A l'issue d'un maintien en température, que ce soit à 135 ou 150°C, pendant un jour ou une semaine, on note une diminution de l'amplitude du pic de relaxation principale, et une augmentation de la température Tα. Ces deux observations vont dans le sens d'une limitation de la mobilité moléculaire: il faut alors fournir plus d'énergie pour la relaxation des entités moléculaires (augmentation de la température de transition α), et le volume libre diminue (chute de l'amplitude du pic).
D'après ce que nous avons vu au paragraphe 4.1., nous pouvons dire que les phénomènes identifiés ici sont clairement révélateurs d'un vieillissement physique des composites APC-2 sous l'effet de la température. Les résultats obtenus en fluage (diminution de la vitesse en cours d'essai à 135 et 150°C) sont donc explicités.

5. COMPARAISON DES DEUX CLASSES DE COMPOSITES

Le comportement en fluage des composites RTM et APC-2 a été comparé en considérant un même pourcentage de leurs contraintes ultimes respectives d'une part (Figures III-29 et III-30), et une même contrainte appliquée d'autre part (Figures III-31 et III-32).

A pourcentage de contrainte égal, on remarque que :

➢ les composites APC-2 et RTM UD(90°) à 23°C (Figure III-29.a) présentent un comportement en fluage similaire (même ordre de grandeur des déformations et vitesses de fluage), tandis que pour 150°C (Figure III-29.b), le fluage est nettement plus prononcé pour les APC-2. Ce résultat est attendu étant donnée la position du niveau de température considéré comparativement aux caractéristiques thermiques des deux types de composites : contrairement aux RTM (qui présentent une T_g de l'ordre de 210°C), les APC-2 sont sollicités à une température très proche de leur zone de transition vitreuse ($T_{essai} \approx T_g$ - 10°).

➢ les composites RTM (±45°) présentent un fluage plus important que les APC-2, et ce quelque soit la température considérée, 23 ou 150°C (Figures III-30.a et b). Ce résultat peut sembler surprenant au vu des caractéristiques thermiques respectives des deux types de composites (voir remarque précédente). Mais, nous avions déjà souligné, que pour cette configuration d'éprouvette testée en flexion trois points, ce sont principalement les interfaces (fibre/matrice et pli/pli) que l'on sollicite. La présence d'une transcristallinité à l'interface fibre/matrice au sein des composites APC-2 pourrait être à l'origine de leur meilleur comportement en fluage comparativement à leurs homologues à matrice thermodurcissable. Cette hypothèse avait été envisagée au chapitre II pour expliquer le meilleur comportement (flexion monotone en température) des APC-2. Elle n'avait cependant pas été vérifiée expérimentalement.

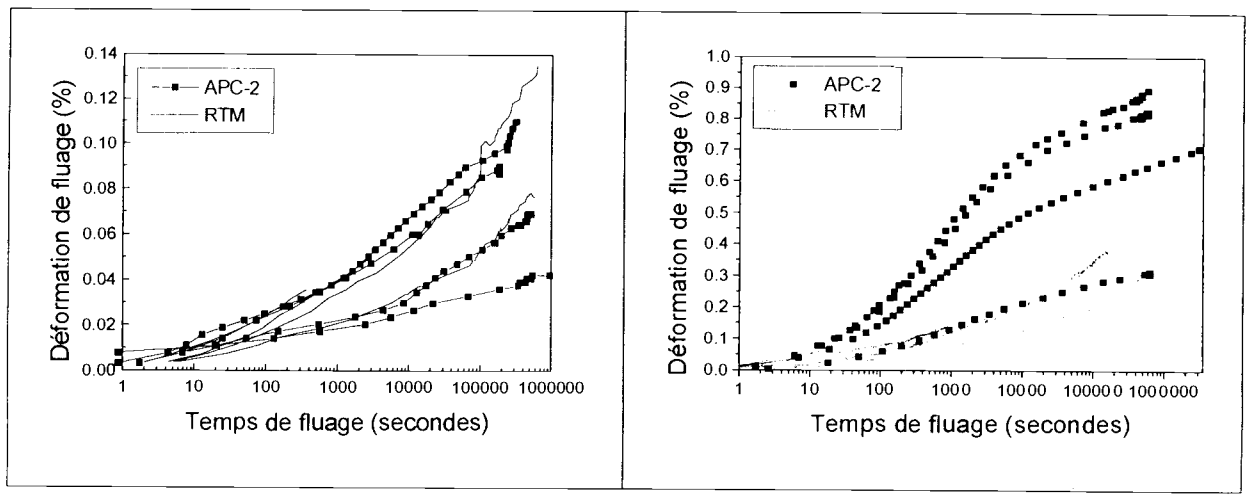


Figure III-29 : Comparaison du comportement en fluage des composites RTM et APC-2 UD(90°) pour des pourcentages équivalents de leurs contraintes ultimes respectives et : (a) 23°C, et (b) 150°C

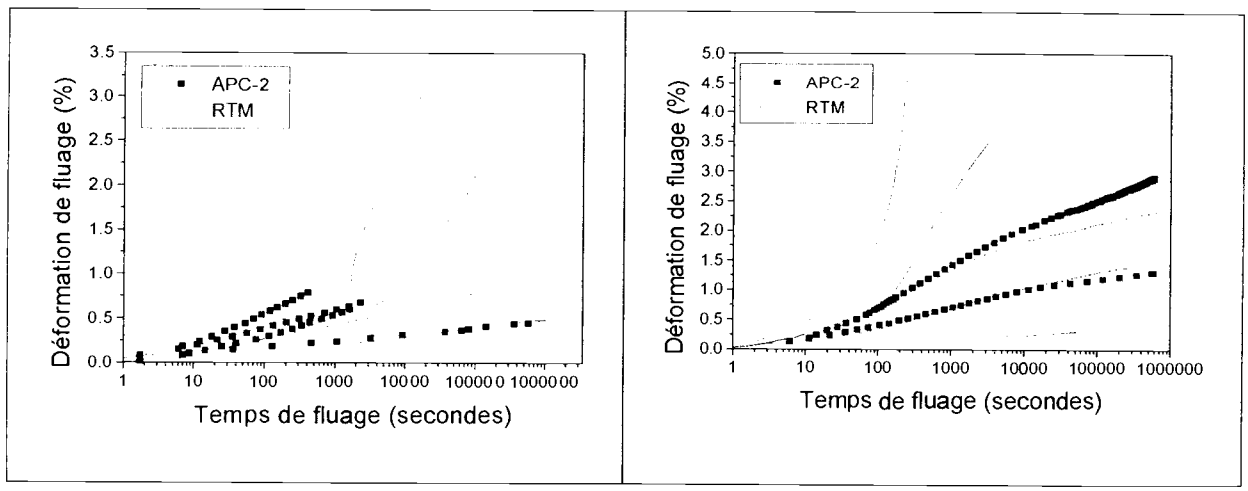
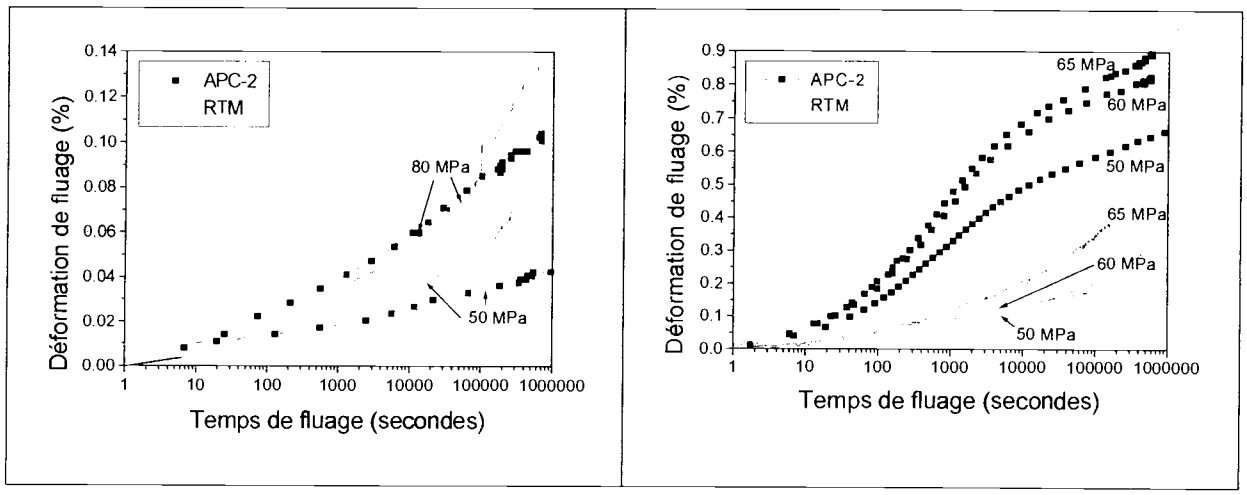


Figure III-30 : Comparaison du comportement en fluage des composites RTM et APC-2 (±45°) pour des pourcentages équivalents de leurs contraintes ultimes respectives : (a) 23°C, et (b) 150°C

Pour une même contrainte appliquée, on constate que :

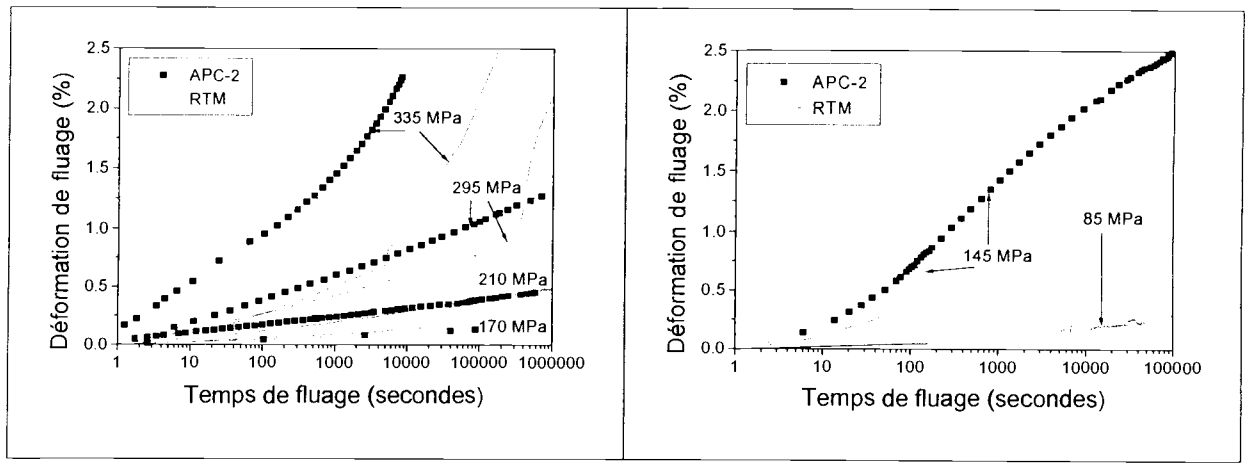
➢ A 150°C, les composites APC-2 UD(90°) accusent des niveaux de déformation bien plus élevés que les RTM puisque la température d'essai est très proche de leur zone de transition vitreuse. (A 23°C, on peut faire les mêmes remarques qu'à pourcentage de contrainte égal étant donnée la similitude de comportement mécanique des deux classes de composites à cette température) (Figure III-31).

➢ Pour 23 et 150°C, les APC-2 (±45°) fluent plus que les RTM puisque présentant des propriétés mécaniques (flexion monotone) plus faibles et étant sollicités à proximité de leur transition vitreuse (Figure III-32).



(a) (b)

Figure III-31 : Comparaison du comportement en fluage des composites RTM et APC-2 UD(90°) pour les mêmes contraintes appliquées et: (a) 23°C, et (b) 150°C



(a) (b)

Figure III-32 : Comparaison du comportement en fluage des composites RTM et APC-2 (±45°) pour les mêmes contraintes appliquées et deux niveaux de température : (a) 23°C, et (b) 150°C

6. CONCLUSION

L'étude du comportement en fluage des matériaux RTM et APC-2 nous a apporté un grand nombre d'informations que nous pouvons résumer de la façon suivante :

1. Même aux faibles niveaux de sollicitations thermomécaniques, le comportement des matériaux RTM et APC-2 est non linéaire. Cette non linéarité est en outre d'autant plus marquée que la contrainte, la température et le temps sous charge augmentent.

2. L'état de réticulation de la matrice joue un rôle important sur le comportement en fluage : une amélioration du comportement en température est observé après post-cuisson. Cependant, on ne peut pas restreindre l'étude du fluage des composites à celle de la matrice seule. Les phénomènes mis en jeu sont en effet différents (interfaces, état de réticulation différents...)

3. L'ajout de fibres joue un rôle primordial vis-à-vis du fluage : les RTM UD(90°) fluent moins que la matrice RTM6 pour des conditions de sollicitations identiques. Ceci est dû à la présence d'une interphase plus rigide.

4. L'orientation des fibres a également une influence non négligeable sur le fluage : les RTM (±45°) fluent moins que les UD(90°). Une tendance inverse est observée pour les APC-2 lorsque l'on se place à "haute" température : nous avons attribué ces résultats à une plus grande sensibilité du comportement en cisaillement de la matrice PEEK à l'effet de la température (dans le domaine de température considéré).

5. Le fluage est un phénomène thermomécaniquement activé : une augmentation de la contrainte appliquée et/ou de la température d'essai a un effet accélérant.

6. L'allure des courbes de fluage peut différer selon l'orientation des fibres et les conditions de sollicitation :

× Pour les composites RTM UD(90°) et quelques soient les températures et contraintes considérées, les courbes présentent uniquement deux zones (fluage transitoire et stationnaire).

× Pour des sollicitations très sévères, on met en évidence une zone de fluage accélérée pour la matrice RTM6 et les composites APC-2 UD(90°). Cette dernière apparaît cependant sur un intervalle de temps très court, la rupture des éprouvettes lui succédant rapidement.

× Pour des niveaux thermomécaniques élevés, les stratifiés RTM et APC-2 (±45°) présentent un fluage accéléré.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude des mécanismes intervenant dans cette phase d'endommagement.

7. Nous avons mis en évidence des phénomènes de post-réticulation et de dégradation thermique en cours d'essai de fluage sur matériaux RTM (pour 135 et 150°C). Ces informations seront à prendre en compte lors de la modélisation.

8. Les composites APC-2 subissent un vieillissement physique lorsqu'il sont sollicités à 135 et 150°C.

9. Enfin, la comparaison des deux classes de composites montre, à même pourcentage de contrainte ultime appliqué et quelque soit la température, un meilleur comportement en fluage des APC-2 (±45°) par rapport aux RTM (±45°). Ce résultat pourrait être expliqué par un phénomène de transcristallinité interfaciale.

CHAPITRE IV

Etude de l'endommagement

1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES 104

1.1. LES MÉCANISMES DE RUPTURE 104

1.2. CARACTÉRISTIQUES DE LA RUPTURE DES MATÉRIAUX COMPOSITES 105

1.3. SYNTHÈSE ET MÉTHODOLOGIE SUIVIE 107

2. NANOINDENTATION 108

2.1. GÉNÉRALITÉS 108

2.2. ETUDE PRÉLIMINAIRE 109

2.3. CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE 110

3. TECHNIQUES DE SUIVI D'ENDOMMAGEMENT 113

3.1. EMISSION ACOUSTIQUE 114

3.2. MESURES DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DE CFRP 115

4. ENDOMMAGEMENT EN FLEXION TROIS POINTS 119

4.1. COMPOSITES UD(90°) ET MATRICE RTM6 119

4.2. COMPOSITES UD(0°) 121

4.3. STRATIFIÉS (±45°) 124

4.4. CONCLUSIONS 128

5. ENDOMMAGEMENT EN FLUAGE 128

5.1. COMPOSITES UD(90°) ET MATRICE RTM6 128

5.2. STRATIFIÉS (±45°) 135

6. CONCLUSION 139

Introduction

La généralisation de l'utilisation des matériaux composites, notamment dans des secteurs de haute technologie, nécessite des méthodes de conception et de contrôle fiables. Le dimensionnement de pièces composites est fortement lié à la rhéologie de leurs constituants. On ne peut cependant pas associer le comportement d'un composite à une simple combinaison de celui de ses constituants, puisque les mécanismes d'endommagement prennent part, de façon non négligeable, au comportement mécanique global du matériau.
Nous avons vu au cours des chapitres précédents, qu'une prévision du comportement à long terme ne peut se faire qu'en maîtrisant le paramètre endommagement. En effet, la modélisation se fera par utilisation d'une méthode d'extrapolation des résultats d'essais de fluage accélérés aux conditions réelles d'utilisation (Chapitre V). Or, nous avons souligné que dans le cas des conditions thermomécaniques choisies pour délimiter le domaine d'investigation de notre étude, nous pouvions endommager l'éprouvette dès la mise en charge (ce qui n'est bien entendu pas le cas pour les conditions habituelles d'utilisation). En outre, les niveaux de température considérés sont, pour les plus élevés, globalement supérieurs à ceux qu'une structure composite doit supporter en service. Nous avons en effet précisé au début de ce travail, que les températures pouvaient localement et ponctuellement dépasser 130°C en conditions réelles d'utilisation. Les phénomènes, tels que le vieillissement (physique, thermique) des éprouvettes, seront donc amplifiés par rapport à la réalité.

Il est par conséquent primordial de:

➢cerner l'effet des paramètres d'essai les plus influents (contrainte appliquée, température) vis-à-vis de l'endommagement,

➢caractériser l'endommagement de façon complète (initiation, propagation, chronologie des événements, transition d'un mode à un autre...),

➢évaluer, bien entendu, l'influence de la matrice sur cet endommagement (transition ductile-fragile, modification du transfert de charge à l'interface, vieillissement...),

➢établir une corrélation entre "endommagement en conditions accélérées" et "endommagement en service" (d'où la nécessité d'effectuer des essais "longs" sous faibles charges et températures modérées).

L'ensemble de ces informations doit conduire à l'élaboration d'une carte d'endommagement.
Pour atteindre ces objectifs, deux types de techniques ont été utilisées :

①des techniques de caractérisation post-mortem (évaluation de "l'état d'endommagement" d'une éprouvette après sollicitation mécanique, monotone ou de fluage),

②des techniques de suivi in situ (identification des endommagements à l'aide de l'émission acoustique et de mesures de propriétés électriques. Vérification par microscopie optique).

Au cours de ce chapitre, nous détaillerons chacune des techniques utilisées et rappellerons quelques éléments bibliographiques utiles à la compréhension des phénomènes complexes mis en jeu. Nous aborderons ensuite la caractérisation de l'endommagement sous sollicitation de flexion monotone et de fluage. Les résultats obtenus nous conduiront à l'élaboration de cartes d'endommagement, et nous discuterons des précautions à prendre

pour aborder le cinquième et dernier chapitre de cette étude concernant la modélisation du fluage et la prévision du comportement à long terme.

1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Endommagement et rupture des matériaux composites

Par rapport aux matériaux métalliques, le comportement mécanique des matériaux composites présente, de façon générale, deux différences importantes :

➢ la complexité des modes d'endommagement,

➢ la grande influence des défauts inhérents à leur mise en œuvre (défauts de fibres, variation de la fraction volumique locale, désalignement des fibres, porosités dans la matrice ou à l'interface...) sur les processus d'endommagement.

La figure IV-1 permet de comparer l'accumulation d'endommagement en fonction du temps pour les matériaux composites et métalliques.

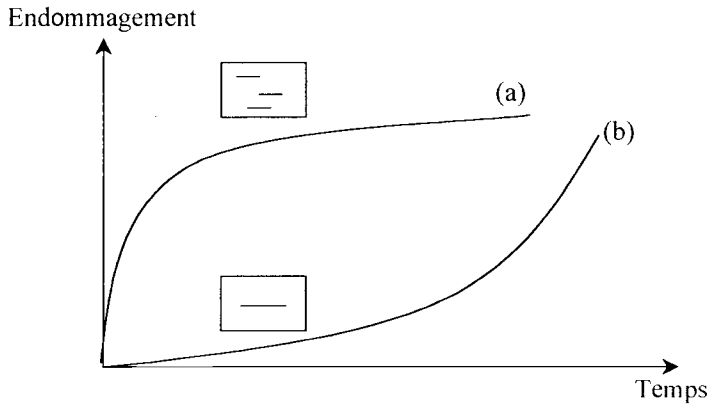


Figure IV-1: Accumulation de l'endommagement en fonction du temps
(a) Matériaux composites *(b) Matériaux métalliques*

Pour les composites, on observe généralement un amorçage dispersé et une accumulation de l'endommagement, suivis d'une propagation lente.

Dans le cas des matériaux métalliques, l'endommagement s'amorce le plus souvent de façon localisée, puis se propage rapidement sous la forme d'une fissure.

1.1. Les mécanismes de rupture

De nombreux mécanismes interviennent dans la rupture d'une structure composite. Les diverses possibilités de dégradations sont les suivantes (Figure IV-2) :

- craquelures (crazes) ou microfissures dans la matrice,
- fissures matricielles,

- rupture de l'interface fibre-matrice et déchaussement de fibres,
- ruptures de fibres,
- délaminages (décohésions étendues entre deux plis).

Plus particulièrement, l'endommagement au sein d'un matériau composite s'amorce essentiellement dans la matrice, la rupture finale de la structure étant généralement contrôlée par les ruptures de fibres.
Les composites peuvent également rompre, de façon brutale ou progressive, selon un plan interlaminaire (délaminage). Ce mécanisme se produit à partir des fissurations intralaminaires transverses et contribue largement à la dégradation des propriétés mécaniques de la structure. Ce type d'endommagement peut également s'initier aux bords libres de l'éprouvette ou autres singularités de la structure (trous). PIPES et coll. (1970) ont ainsi montré que des contraintes interlaminaires pouvaient se développer dans les régions frontières du matériau sollicité (effets de bords).

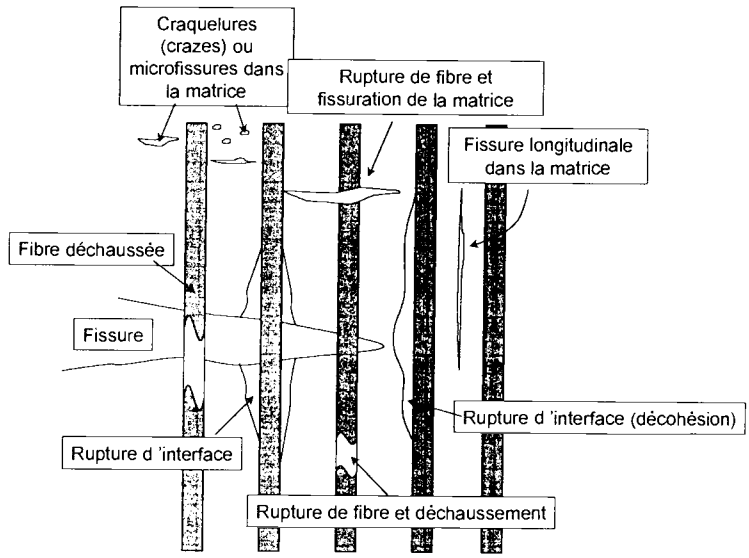


Figure IV-2:Différents types de dégradations dans un matériau composite à renforts fibreux

1.2. Caractéristiques de la rupture des matériaux composites

1.2.1. Composites unidirectionnels (UD)

Pour les UD(90°), la rupture se produit généralement de façon brutale. Ces derniers présentent des valeurs de déformations à rupture largement inférieures à celles observées pour les UD (0°).

De nombreuses études concernant l'endommagement sous charge constante de composites UD (0°) ont été réalisées (PONSOT 1987, ROCHAT 1991). Le phénomène de rupture différée (modèle de LIFSCHITZ et ROTEM) est expliqué en prenant en compte la rhéologie de la matrice et en considérant une loi de distribution des ruptures de fibres de

type Weibull. Plus précisément, le comportement viscoélastique de la matrice est pris en compte au travers des relaxations de contraintes se produisant dans le composite. Sous charge constante, la propagation de l'endommagement est donc expliquée par la nature statistique des ruptures de fibres d'une part, et d'autre part par la relaxation des contraintes dans les fibres rompues et la surcharge qui en résulte sur les autres fibres.
Pour ce qui est des UD (90°), quelque soit le type de sollicitation (monotone ou fluage), la rupture se produit de façon identique : l'apparition des premières dégradations (ce sont en général des fissurations matricielles sur la face en traction) conduit instantanément à la rupture de l'éprouvette.

1.2.2. Composites multidirectionnels

Pour un composite constitué d'un empilement de plusieurs plis d'orientations diverses, le critère de rupture sera atteint en premier dans les plis à $\theta = 90°$. Ces plis vont alors se fissurer jusqu'à atteindre une densité de fissuration limite. On a donc une accumulation d'endommagement, ce dernier se propageant également dans les plis adjacents (fissures intra- et interlaminaires). La rupture finale du stratifié sera imposée par la rupture des plis à 0°. Cet endommagement progressif va impliquer une dégradation des caractéristiques du matériau, donc des conséquences importantes sur son comportement mécanique.

1.2.2.1. Modes d 'endommagement des stratifiés ($\pm\theta$) sous sollicitation monotone

Sur stratifiés ($\pm\theta$), et quelque soit la valeur de θ, on observe toujours un comportement non-linéaire. Ce dernier, plus ou moins marqué, laisse supposer que les modes d'endommagement mis en jeu vont varier selon l'orientation considérée.
De nombreuses études expérimentales consacrées à ce sujet (ROTEM 1975, PAGANO 1970, OPLINGER 1976, HERAKOVICH 1980, 1981, 1982) font apparaître les points suivants :

① Lorsque $\theta < 40°$, le délaminage est le mode d'endommagement prédominant. Il est dû aux contraintes interlaminaires de cisaillement, τ_{xz} et τ_{yz}.

② $\theta = 45°$: l'endommagement se produit selon un enchaînement complexe des mécanismes suivants :

× Amorçage par fissuration intralaminaire,
× Multiplication et accumulation de fissurations intra- et interlaminaires,
× Rotation des fibres conduisant à une destruction de l'interface (SÖDERQUIST, 1980),
× Rupture finale accompagnée de ruptures de fibres.

③ $\theta > 45°$: la fissuration matricielle est le mode d'endommagement prépondérant.

PAGANO et coll. (1970) et HERAKOVICH (1982) soulignent par ailleurs que la séquence d'empilement et l'épaisseur de pli ont une grande influence sur le mode d'endommagement, donc sur le comportement en contrainte – déformation. Ainsi, la rupture de stratifiés de type $(\theta_n / -\theta_n)_s$ est gouvernée par un mode de rupture matriciel catastrophique, tandis que les stratifiés $(\pm\theta)_{ns}$ font intervenir un endommagement progressif (combinaison de ruptures de fibres et de ruptures matricielles).

1.2.2.2. Modes d 'endommagement des stratifiés (±θ) sous sollicitation de fluage

Nous avons vu (Chapitre III, §.1) qu'une courbe classique de fluage pouvait se décomposer en trois zones distinctes. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que la rupture se produisait soit en zone II, soit en zone III, selon les matériaux considérés, la configuration des éprouvettes et les conditions de sollicitation.

1.3. Synthèse et méthodologie suivie

La rupture des matériaux composites implique souvent plus d'un mode d'endommagement, comme la fissuration matricielle, les ruptures de fibres, d'interfaces fibre-matrice, les délaminages, le déchaussement de fibres ("pull-out")...
En particulier, les caractéristiques interfaciales ainsi que l'architecture du composite jouent un rôle prépondérant vis-à-vis des mécanismes d'endommagement.
Ainsi, même lorsque l'on se place dans une configuration d'essai telle que les modes d'endommagement attendus soient les plus simples possibles, on arrive souvent à une complication du problème due à la diversité des facteurs rentrant en ligne de compte.
Une connaissance approfondie des processus d'endommagement est donc nécessaire à la conception et à une "bonne" utilisation des matériaux composites. Le suivi de "l'intégrité" d'une structure composite en service ne peut en effet être assurée que lorsque les mécanismes de rupture sont parfaitement compris et "maîtrisés". Le contrôle non destructif des structures composites apparaît donc comme une nécessité. Il doit notamment permettre la détermination de la limite entre endommagement tolérable et risque inacceptable de rupture.

Au cours de notre étude, nous avons souligné que deux cas pouvaient être distingués (que l'on considère une sollicitation monotone ou de fluage) :

① Mode d'endommagement progressif - Stratifiés (±45°) (fissurations matricielles, délaminages...):
De nombreux travaux ont montré que l'accumulation d'endommagement pouvait se traduire par : une perte de propriétés mécaniques (diminution de la rigidité élastique au cours d'une sollicitation de fatigue par exemple), une augmentation du frottement interne, une augmentation de l'émission acoustique, une variation de diverses caractéristiques du matériau (propriétés électriques, coefficient de Poisson...).
Ainsi, un suivi de l'évolution de ces différentes grandeurs en cours d'essai mécanique peut permettre l'élaboration de critères caractérisant " l'état de dégradation " du matériau dans des conditions de sollicitation fixées.
Notons qu'à cette liste non exhaustive s'ajoutent toutes les méthodes de visualisation en continu de l'initiation et de la propagation des dommages en cours d'essai. ainsi que des techniques très spécifiques, telles que le montage d'un essai mécanique dans l'enceinte même d'un microscope électronique à balayage.
Par ailleurs, de nombreux travaux utilisent la technique de réplique (PETITPAS, WEVERS 1986), mais cette dernière ne permet que la détection de défauts débouchants (faces

latérales des éprouvettes), et pose des problèmes de préparation de surface (polissage soigné pouvant masquer des endommagements ou nuire à leur observation).
Pour l'étude de l'endommagement des stratifiés (±45°), nous avons choisi de coupler des techniques d'émission acoustique et de mesure de propriétés électriques à une analyse systématique des échantillons par microscopie.

② Rupture brutale dès l'apparition du premier endommagement : Composites UD(90°) et matrice RTM6.
Dans ce cas, les techniques de suivi in situ ne présentent a priori que peu d'intérêt, le premier endommagement conduisant en effet à la rupture de l'éprouvette. Nous verrons d'ailleurs que les résultats expérimentaux corroborent cette hypothèse. Une caractérisation post mortem des éprouvettes (après sollicitation mécanique) a donc été réalisée à l'aide des techniques suivantes:

- Microscopie optique, M.E.B.
- Spectrométrie mécanique
- Nanoindentation

2. NANOINDENTATION

2.1. Généralités

Les techniques de microscopie utilisées au cours de cette étude (microscopie optique et M.E.B.) ne permettant qu'une analyse qualitative de l'endommagement, nous nous sommes tournés vers la nanoindentation pour tenter de quantifier l'endommagement se produisant au niveau de la matrice et des interfaces fibre-matrice, en mesurant le module d'Young, et en suivant son évolution selon le type de sollicitation subi par l'échantillon.

L'indentation est une technique simple dans son principe, permettant d'accéder aux propriétés mécaniques des matériaux. Un indenteur de forme variable, et suffisamment dur pour ne pas être déformé de façon irréversible par l'échantillon testé, est enfoncé dans le matériau par application d'une charge constante. L'empreinte laissée par l'indenteur est caractérisée, soit par la mesure de l'aire de contact (essais Brinell, Vickers, et Knoop), soit par celle de la profondeur de pénétration (Rockwell).

La nanodureté, ou nanoindentation, a été développée au début des années 1980. L'objectif était alors de pouvoir caractériser des couches minces, ou des matériaux traités en surface (implantation, revêtements...) pour lesquels les techniques d'indentation "traditionnelles" n'étaient pas applicables. L'utilisation de la nanoindentation est à présent plus répandue et utilisée pour déterminer très localement les propriétés mécaniques d'un matériau.

Les essais ont été réalisés sur un nanoindenteur " NANOINDENTEUR™ II ". Le principe de la technique, le schéma de l'appareillage, ainsi que les aspects théoriques du dépouillement des essais sont présentés en annexe 7.

2.2. Etude préliminaire

L'étude réalisée est axée sur la caractérisation de la matrice et sur l'évolution de ses propriétés en fonction de la sollicitation mécanique subie par l'éprouvette. Les échantillons sont soumis à des essais de flexion monotone et de fluage, à rupture ou stoppés à différents stades. Leurs propriétés mécaniques sont ensuite mesurées par nanoindentation.
La démarche adoptée aborde donc les trois points suivants :

① Matrice seule
② Matrice au sein du composite
③ Interface

Nous nous intéresserons donc au domaine des faibles charges / profondeur d'indentation puisque :

× les zones matricielles que nous cherchons à indenter au sein du composite font de quelques µm à quelques dizaines de µm de large (et la taille de l'empreinte laissée par l'indenteur est d'environ 7,4 fois la profondeur indentée),

× la largeur de l'interface étant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, sa caractérisation nécessite de réaliser un grand nombre d'indents "en ligne", avec le maillage le plus serré possible (KHAVANDI, 1996).

L'étude préliminaire réalisée est constituée des deux étapes suivantes. Nous ne donnerons ici que les principaux résultats, les précisions relatives aux différents points traités sont consignées dans les annexes 8 et 9.

① Nous avons dans un premier temps procédé à la caractérisation de la matrice RTM6 en mode dynamique, et en mode statique. Les difficultés expérimentales rencontrées (grande dispersion sur les valeurs de module mesurées, notamment aux faibles charges / profondeurs, écart avec les valeurs attendues) nous ont amenés à revoir les procédures de calibration et de traitement des données du NANOINDENTEUR™ II.
Les résultats obtenus ont permis d'établir des expressions mathématiques conduisant à des valeurs de modules, non seulement plus proches de celles obtenues expérimentalement par d'autres techniques (spectrométrie mécanique), mais également moins dispersées, pour le domaine des faibles charges / profondeurs qui nous intéresse. L'ensemble de ces éléments figure en annexe 8.

② Ceci fait, nous avons pu passer à la caractérisation de la matrice au sein du composite en modes dynamique et statique (Annexe 9).
Nous avons constaté, lors d'essais de nanoindentation sur composites, que :

× il était difficile de sélectionner avec précision la position des indents,
× la dispersion au niveau des forces et/ou déplacement était importante,
× les mesures de module présentaient des écart-types élevés.

A l'issue de ces résultats, nous avons donc renoncer à utiliser la nanoindentation comme moyen d'analyse des éventuelles modifications microstructurales pouvant se produire suite à l'application d'une sollicitation thermomécanique dans la matrice au sein du composite. Nous avons cependant tenté de caractériser l'interface. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

2.3. Caractérisation de l'interface

Il est bien connu que la rigidité et la résistance des fibres font l'essentiel des propriétés mécaniques d'un matériau composite. Cependant, les mécanismes de renforcement sont étroitement liés à l'adhésion fibre-matrice, puisque c'est à l'interface que doivent être assurés les transferts de charge d'un renfort à un autre. Ces interfaces jouent en outre un rôle d'autant plus important que les sollicitations mécaniques sont appliquées suivant des directions non parallèles aux fibres.

Initialement, l'objectif était de caractériser l'interface en mesurant la force de cohésion interfaciale, c'est-à-dire en indentant les fibres de carbone jusqu'à rupture de l'interface. Pour cela, il faut pouvoir sélectionner la position des indents avec une grande précision puisque le diamètre des fibres est de l'ordre de 7 μN. En pratique cependant, ces manipulations n'ont pu être réalisées en raison des problèmes liés à la dérive thermique et aux "approximations" dues au système optique permettant le choix de la "position cible" (Annexe 9).

Nous avons donc adopté une démarche expérimentale différente, inspirée des travaux de KHAVANDI (1996) : Des séries de 200 indents sont réalisées "en ligne" sur composite. Les fibres, la matrice et l'interface sont donc tour à tour traversées. Puisque l'objectif est de mettre en évidence l'interface (propriétés mécaniques différentes), il s'agit donc d'effectuer le maillage le plus fin possible (la largeur de l'interphase variant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres). Or, la distance minimale entre deux indents consécutifs est fixée par la taille de l'empreinte (que l'on estime à environ 7,4 fois la profondeur indentée).

2.3.1. Echantillon RTM UD(90°) non sollicité

La démarche expérimentale employée est la suivante : nous avons ainsi travaillé soit à déplacement imposé de 30 nm, soit à force imposée de 7 μm. Les indents sont espacés de 250 nm et disposés en ligne. 200 indents sont effectués. Le premier et le dernier sont réalisés dans des zones matricielles de grande dimension, à 1 μm de profondeur, afin de pouvoir aisément les repérer par microscopie optique. Nous pourrons ainsi connaître avec précision les positions des différents indents.

La figure IV-3 présente l'évolution du module en fonction de la distance au premier indent pour les deux types d'essai (déplacement ou force imposée).
Les 50 premiers indents, ainsi que les 50 derniers n'ont pas été considérés puisque se situant au sein de l'empreinte des "repères" (qui fait plus de 7 μm de côté).

Le module est normalisé : la valeur maximale obtenue pour les fibres est ramenée à 100.
L'imprécision sur le déplacement imposé est de près de 26% (écart calculé sur les 198 indents). Elle est de l'ordre de 5% lorsque l'on travaille en force imposée. Nous travaillerons donc désormais en force imposée.
Les "sauts" de module correspondent bien évidemment au passage des fibres à la matrice (Figure IV-4).

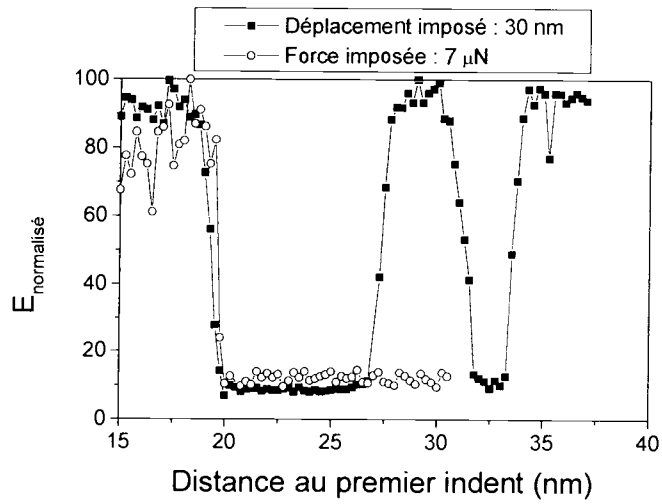


Figure IV-3 : Evolution du module d'Young en fonction de la distance au premier indent
Composite RTM UD(90°) non sollicité

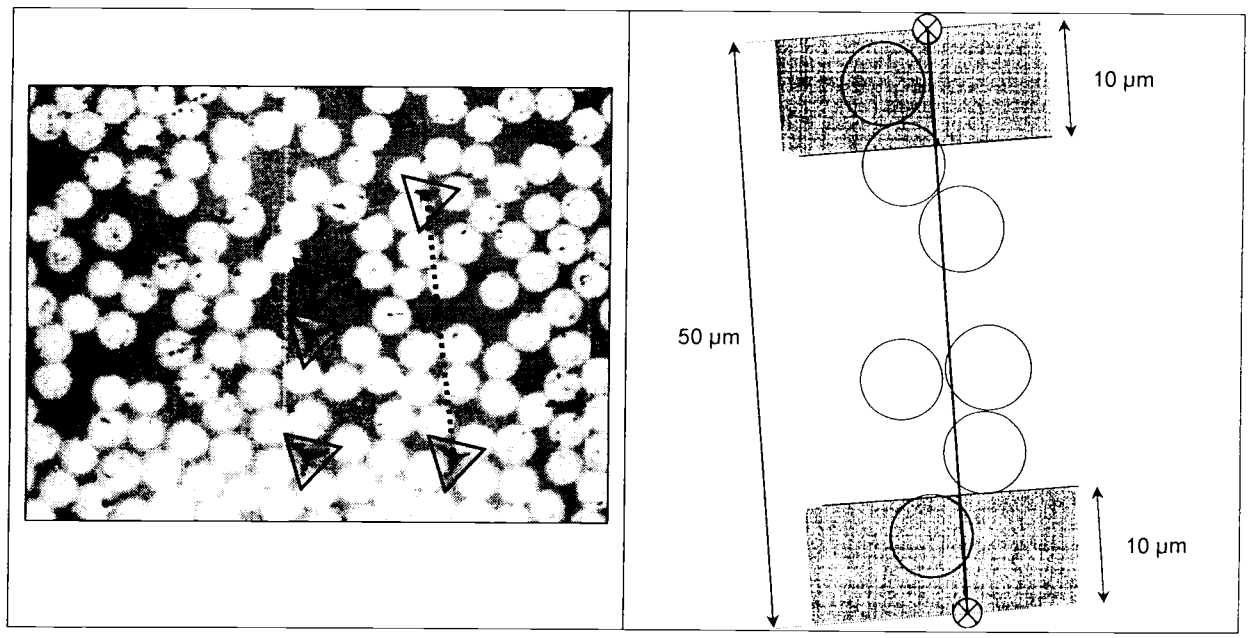


Figure IV-4 : Indentation "en ligne", profondeur imposée de 30 nm - Composites RTM UD

2.3.2. Echantillon RTM UD(90°) sollicité en fluage (85 MPa et 23°C)

La figure IV-5 superpose les modules obtenus sur échantillon RTM UD(90°) avant et après sollicitation de fluage à 85 MPa et 23°C. La courbe référence a été "calée" sur celle de l'échantillon sollicité afin de pouvoir comparer la hauteur des sauts de module. La force est imposée (7µN), 200 indents sont réalisés en ligne (le premier et le dernier sont effectués à 1 µm de profondeur imposée), et le module maximal est ramené à 100.
Pour mettre en évidence des phénomènes se produisant au niveau de l'interface, il faudrait se placer strictement dans les mêmes conditions pour pouvoir comparer les échantillons, c'est-à-dire dans le même "environnement" (arrangement des fibres autour des zones matricielles indentées). Or, la ligne d'indents réalisée dans le cas de l'échantillon sollicité en fluage traverse de nombreuses interfaces (Figure IV-6), les zones matricielles sont beaucoup plus limitées que pour l'échantillon référence.

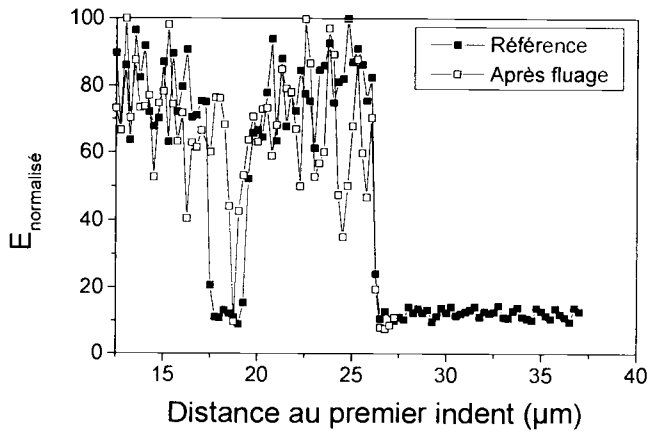


Figure IV-5 : Tentative de mise en évidence de modifications au niveau de l'interface suite à l'application d'une sollicitation de fluage - Composites RTM UD(90°)

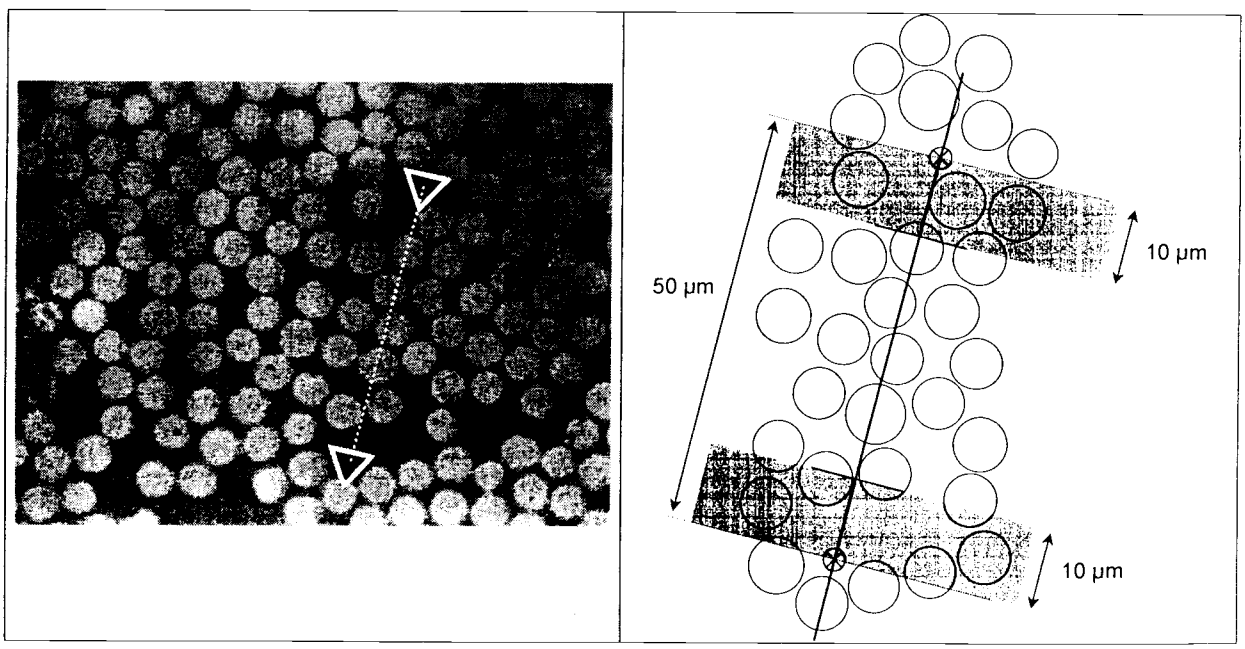


Figure IV-6 : Indentation "en ligne", force imposée de 7 µN
Composite RTM UD après sollicitation de fluage

2.3.3. Synthèse

Connaissant le manque de précision sur le positionnement des indents (Annexe 9), cette dernière remarque complique considérablement les manipulations.
Le NANOINDENTEUR™ II semble pour l'instant peu adapté au cas de matériaux hétérogènes tels que les composites étudiés (renforts et matrice de propriétés mécaniques très différentes).
Les résultats obtenus au cours de cette petite étude n'ont pu apporter d'informations en termes d'évolution structurale de la matrice ou de dégradations suite à l'application d'une sollicitation de fluage.

3. TECHNIQUES DE SUIVI D'ENDOMMAGEMENT

Parmi les techniques de contrôle couramment utilisées pour les matériaux composites, on trouve : les ultra sons, la radiographie X, la thermographie IR...Le principe de ces différentes techniques est rappelé de façon succincte en annexe 10.

Comme nous l'avons précisé en début de chapitre, les techniques de suivi in situ doivent permettre non seulement un suivi des processus de dégradation mis en jeu au cours d'un essai mécanique, mais également leur identification.
L'émission acoustique est fréquemment employée en tant qu'outil de détection en temps réel des défauts et endommagements. Bien que cette méthode puisse s'appliquer à une détection qualitative de l'initiation et de la propagation des dommages, elle ne peut apporter d'informations quantitatives quant à leur taille, leur vitesse de croissance, et leur forme géométrique.
Nous avons choisi de l'utiliser en parallèle avec une méthode de mesure de propriétés électriques. Ce type de technique s'appuie sur le fait que les fibres de carbone sont conductrices. La résistance électrique va donc dépendre du nombre de "chemins conducteurs" formés dans le matériau. Cette technique permet de détecter l'initiation et la propagation de dégradations au sein d'un composite soumis à l'application d'une sollicitation mécanique. Des mesures de capacité peuvent également être réalisées, dans la mesure où le matériau considéré présente un comportement globalement diélectrique (cas des composites à fibres de Verre).
Les résultats obtenus par ces deux méthodes seront confrontés à des expertises des échantillons par microscopie.

Quelque rappels bibliographiques concernant les techniques d'EA et de mesures de propriétés électriques sont données en annexes 11 et 12 respectivement. Nous donnerons ici les éléments utiles à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

3.1. Emission acoustique

La technique d'émission acoustique est une technique très prometteuse à laquelle on accorde de plus en plus d'attention, que ce soit pour le suivi de "l'intégrité" de structures en service, ou pour l'étude des mécanismes de rupture. Il existe deux types d'émission acoustique : une émission continue due à un nombre important de petits mécanismes très rapprochés dans le temps (déformation plastique des métaux par exemple), et une de type impulsionnel (par salves) de forte amplitude et de courte durée.
Dans les matériaux composites, les salves d'E.A. enregistrées sont attribuées soit à des endommagements, soit aux mécanismes de friction associés (Tableau IV-1).

Mécanismes d'endommagement	Mécanismes de friction associés
Rupture de fibres	Glissement relatif des fibres dans la matrice
Fissuration de la matrice	Frottements entre les surfaces de rupture de la matrice ou des fibres
Décohésion fibre – matrice	Friction entre surfaces délaminées
Délaminage	Frottement entre les surfaces endommagées

Tableau IV-1 : Sources d'E.A. dans un matériau composite (ROCHAT, 1991)

Les sources d'EA peuvent donc être multiples. La plupart des études de l'EA dans les matériaux composites sous chargement statique ou dynamique, s'attachent plus à mesurer des évolutions qualitatives en fonction du temps qu'à quantifier les phénomènes observés. On peut ainsi distinguer les différentes approches suivantes :

- Détection du temps d'apparition des premiers endommagements (VALENTIN 1986)
- Quantification des dégradations (HAMSTAD 1986, FAVRE 1989)
- Localisation des dégradations (utilisation de plusieurs capteurs, KARGER-KOCSIS 1993).
- Identification des mécanismes (analyse des signatures acoustiques, ROCHAT 1991).

Dans le cas des matériaux composites, les distributions d'amplitude des signaux d'EA ont été largement étudiées. C'est d'ailleurs ce paramètre que nous considèrerons dans l'exploitation des résultats expérimentaux.
La plupart des auteurs suggèrent que les fortes amplitudes sont associées aux ruptures de fibres, les moyennes, aux délaminages, et les faibles, aux ruptures matricielles (CEYSSON 1996, BENZEGGAGH 1995, 1994, KANDER 1994, MURTHY 1993, LE GUAY-BOUCQUEREL 1992, MINOSHIMA 1991). La figure IV-7 illustre ces résultats. De plus, différentes études réalisées sur composites modèles (visant notamment à caractériser le processus de fragmentation de fibres), confirment cette tendance (NETRAVALI 1989, DARBY 1994, FAVRE 1990).

D'autres auteurs suggèrent toutefois le contraire, compte tenu de surfaces de rupture importantes créées lors de la fissuration de la matrice. ROUBY et coll. (1984) par exemple, montrent que dans certains cas, les amplitudes provoquées par des délaminages peuvent

être supérieures ou égales à celles résultant de ruptures de fibres. Par ailleurs, FAVRE (1990) associent les salves de forte amplitude aux fissurations matricielles, et d'après BUNSELL et coll. (1983), les ruptures de fibres génèreraient des salves de faibles amplitudes.

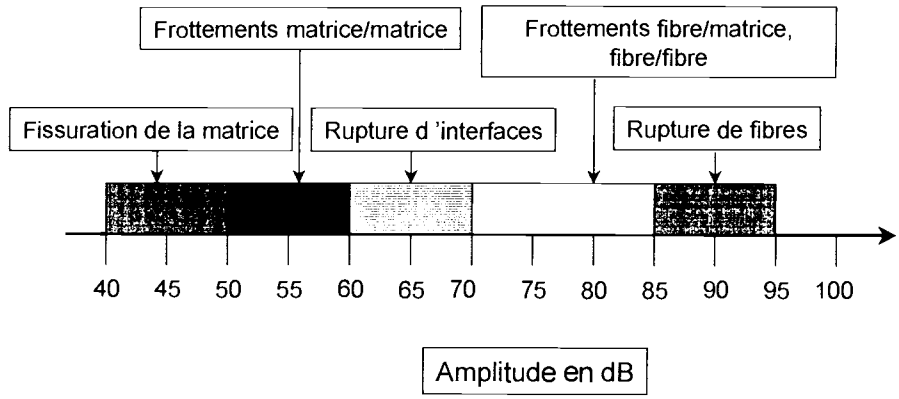


Figure IV-7 : Attribution des plages d'amplitude aux différents types d'endommagement (BENZEGGAGH, 1995)

Au travers des résultats présents dans la littérature, on constate globalement que l'identification par EA des mécanismes d'endommagement intervenant au sein d'une structure composite est un problème relativement complexe et sujet à controverse.
Les éléments bibliographiques recensés montrent cependant qu'il est possible d'établir une corrélation entre paramètres d'EA et mécanismes sources. Dans le cas des CFRP, on peut établir les relations "mécanismes sources / paramètres d'EA" suivantes (Tableau IV-2) :

	Amplitude	**Energie**	**Durée**
Ruptures de fibres	Elevée	Elevée	Courte
Décohésions fibre-matrice	Moyenne	Elevée / Moyenne	Longue
Délaminages	Moyenne	Moyenne	Longue
Fissures matricielles	Faible	Faible	Courte

Tableau IV-2 : Relations Mécanismes sources / Paramètres d'EA (CEYSSON, 1996)

3.2. Mesures des propriétés électriques de CFRP

Les matériaux composites qui font l'objet de notre étude sont constitués de fibres longues de carbone conductrices ($\rho \approx 2.10^{-5}$ Ω.m), renforçant une matrice polymérique isolante ($\rho \approx 10^{23}$ Ω.m). Ce type de composites présente par conséquent une forte anisotropie dans ses propriétés électriques, anisotropie qui est bien évidemment liée à l'orientation des fibres au sein de la matrice, mais également à la potentialité des contacts inter-fibres.
L'application de la mesure de propriétés électriques à la caractérisation de défauts est assez récente. A l'heure actuelle, on peut encore la considérer comme originale dans le sens où peu d'articles concernant ce sujet ont été publiés jusqu'à présent. Les laboratoires

concernés par ce thème de recherche restent peu nombreux. Parmi ces travaux, nous distinguerons les points suivants:

① Evaluation de défauts inhérents à la mise en œuvre des matériaux. MILEIKO et coll.(1991) quantifient le taux de porosités de composites à matrice céramique par mesures de résistance électrique.

② Détermination de longueurs de fissures (MORIYA 1990, PRABHAKARAN 1990, FISCHER 1993). Une "calibration" préliminaire (étalonnage de la variation de résistance selon longueur de fissure équivalente) est nécessaire.

③ Etude du vieillissement physique et climatique (humidité). POUILLES et coll. (1995) ont montré l'efficacité des mesures de propriétés diélectriques pour la compréhension des mécanismes de vieillissement physique. BOSMA et coll. quant à eux, évaluent la teneur en eau d'une résine époxyde et de composites verre-époxyde à partir de mesures de permittivité complexe. De nombreux autres travaux présentent des résultats similaires (WOO 1988, DOUKKALI 1990, ANSERMET 1994).

④ Mesures de propriétés diélectriques pour l'étude de l'influence de la forme, taille, etc... des particules conductrices utilisées dans l'élaboration de polymères chargés conducteurs (théorie de la percolation) (TRUONG, 1994).

⑤ **Détection et identification des endommagements intervenant au sein de composites soumis à diverses sollicitations mécaniques par mesures de propriétés électriques et diélectriques.**

C'est ce dernier point qui retiendra toute notre attention puisque concernant directement notre étude.

De nombreux articles ont été publiés à ce sujet par SCHULTE et coll. (SCHULTE 1989, 1990, 1993, 1995, WITTICH 1994). Les auteurs soumettent des CFRP à différentes sollicitations mécaniques (traction monotone et fatigue) et suivent l'évolution des propriétés électriques en appliquant un courant continu (I = 50 mA, mesures de résistance électrique) ou une tension alternative (U_0 = 10 mV et f = 1 MHz, mesures de capacité, facteur de perte). Les résultats obtenus permettent la mise en évidence des divers types d'endommagements suivants:

- × ruptures de fibres,
- × fissuration matricielle dans les plis transverses,
- × délaminages.

Afin d'avoir une vue globale des différents aspects du comportement électrique de ces matériaux hétérogènes, il convient de se référer à l'annexe 12 qui donne une description détaillée des mécanismes de conduction intervenant au sein de matériaux chargés conducteurs, ainsi qu'à l'article de CARMONA (1988) qui constitue une étude bibliographique très complète à ce sujet.

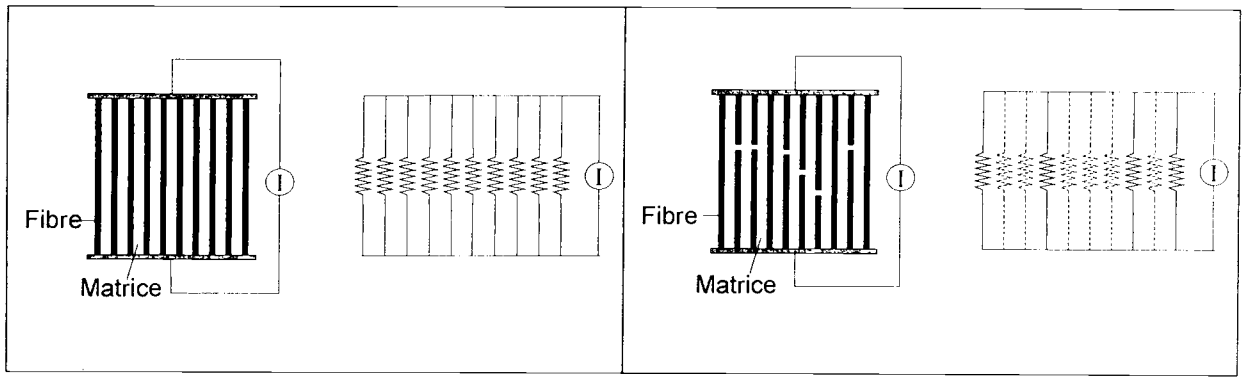
L'annexe 12 rappelle également les propriétés électriques des fibres de carbone, matrices polymériques et composites associés, et répertorie l'ensemble des paramètres expérimentaux influençant les mesures électriques.

De plus, on trouvera dans l'annexe 13, les aspects théoriques liés aux mesures de propriétés électriques en courant continu et alternatif respectivement. Nous nous bornerons ici à la description des mécanismes intervenant dans l'application des mesures de propriétés électriques au suivi d'endommagement.

3.2.1. Suivi d'endommagement en courant continu

× Composites UD

La résistance longitudinale (mesurée parallèlement aux fibres) augmente lorsque V_f (fraction volumique de fibres) diminue, c'est-à-dire que lorsque le nombre de fibres rompues augmente (diminution du nombre de chemins conducteurs), la résistance électrique augmente également (Figure IV-8.b).



(a) (b)

Figure IV-8 : Conductivité longitudinale dans un composite UD(0°) - Chemins conducteurs et schéma électrique équivalent
(a) non endommagé, (b) endommagé (ruptures de fibres)

× Dans le cas de composites UD(90°), stratifiés (±45°) et composites multidirectionnels, on peut mettre en évidence une conductivité perpendiculairement aux fibres (DAVIES 1974, GADJA 1978, KADDOUR 1994).

En effet, pour les composites industriels, on se situe toujours au delà du seuil de percolation, c'est-à-dire à des taux de fibres tels qu'il existe un chemin conducteur continu d'un bord à l'autre de l'échantillon : la conduction se fait alors, pour ces configurations d'éprouvettes, essentiellement par contacts inter-fibres, et ce dans les trois dimensions (Figures IV-9 et IV-10.a). Le courant circule donc dans tout le volume de l'échantillon.

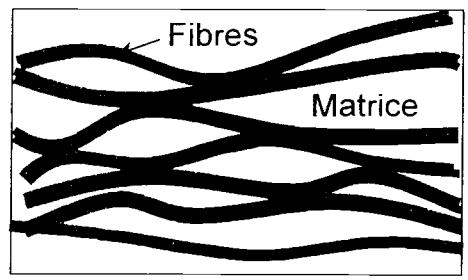
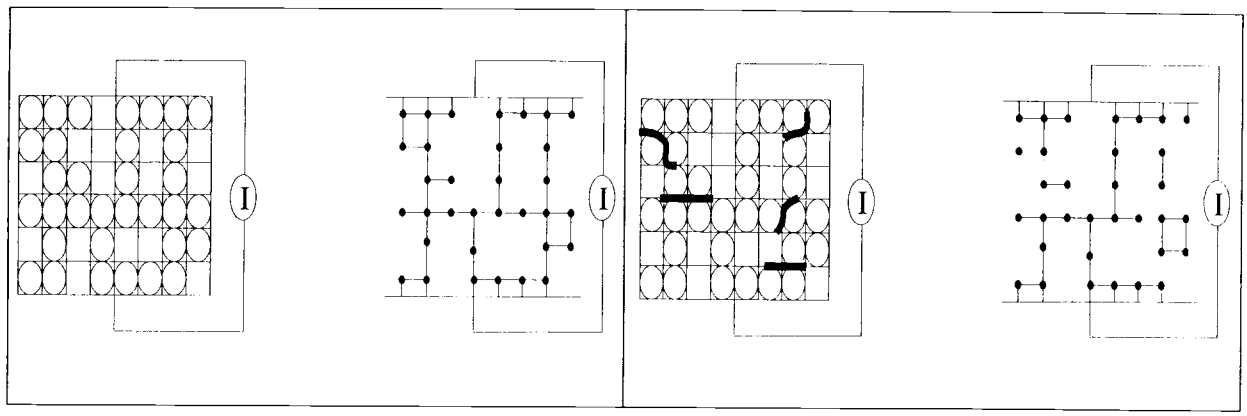


Figure IV-9 : Conductivité transverse dans un composite UD

CEYSSON et coll.(1996, 1995), SCHULTE (1989, 1994, 1995), KADDOUR (1994) montrent que les mesures de résistivité en courant continu permettent la mise en évidence de ruptures matricielles et de délaminages. Ces dégradations impliquent en effet une diminution du degré de contact inter-fibres donc une augmentation de résistance (Figure IV-10.b).



(a) (b)

Figure IV-10 : Conductivité transverse - Chemins conducteurs et schéma électrique équivalent (a) non endommagé, (b) endommagé (Ruptures matricielles et délaminages)

Ces divers éléments montrent que :

× la circulation du courant au sein des CFRP est un processus tridimensionnel complexe,

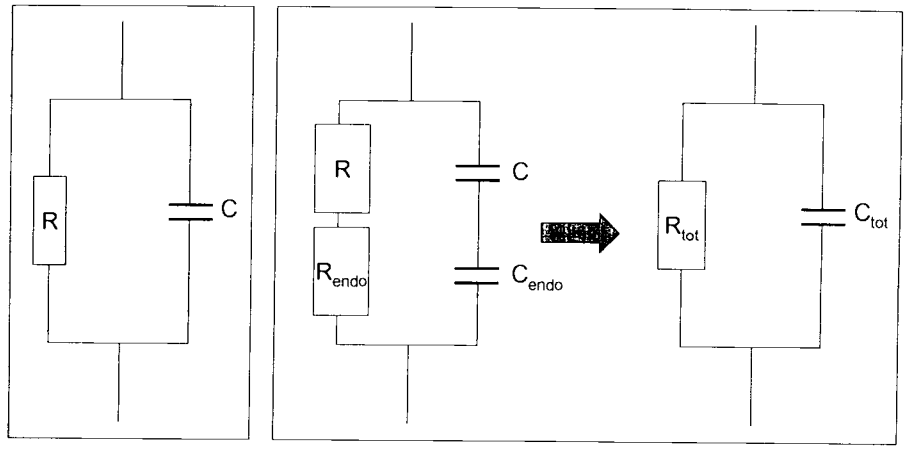
× les mesures de résistance électrique parallèlement aux fibres permettent la détection de ruptures de fibres,

× pour la détection des délaminages, il faut se placer dans une configuration "transverse", c'est-à-dire faire circuler le courant perpendiculairement aux fibres.

3.2.2. Mesures en courant alternatif

Les mesures de propriétés diélectriques (capacité, dissipation...) sont encore peu utilisées par rapport aux mesures de résistance pour le suivi d'endommagement, et ce malgré le fort potentiel qu'elles semblent présenter. Ceci est en partie dû au fait que la conductivité macroscopique des CFRP n'est a priori jamais nulle puisque, comme nous l'avons vu précédemment, nous nous situons à des taux de renforts toujours supérieurs au seuil de percolation. Seule la fine épaisseur de matrice en surface des échantillons est susceptible de conférer une composante capacitive à l'ensemble. Le danger est alors de détecter des effets de surface parasites (rupture de cette couche sous l'effet de la sollicitation appliquée) plutôt que l'endommagement global intervenant au sein du matériau.

D'une façon générale, le composite peut être modélisé par une association, en série ou en parallèle, de résistances (fibres) et de capacités (matrice).
CEYSSON et coll.(1996, 1995), SCHULTE et coll. (1994, 1995), KEMP (1994) détectent l'apparition de fissures matricielles et de délaminages par suivi de l'évolution de la résistance, de la capacité et du facteur de dissipation. L'apparition de ces endommagements peut être modélisée en ajoutant en série au schéma électrique équivalent du composite non endommagé (Figure IV-11.a - Annexe 13), des résistances et capacités supplémentaires (Figure IV-11.b).



(a) (b)

Figure IV-11 : Détection de l'endommagement par mesures en courant alternatif – Schéma électrique équivalent (a) non endommagé, (b) endommagé

3.2.3. Synthèse

Les mesures de propriétés électriques sur CFRP, en courant continu et alternatif, permettent la mise en évidence, non seulement de ruptures de fibres, mais également de fissures matricielles et de délaminages. Cependant, les phénomènes mis en jeu sont relativement complexes, et les paramètres pouvant interférer avec les mesures, nombreux (Annexe 12). Certaines précautions sont donc à prendre lors des manipulations et de l'exploitation des résultats.

4. ENDOMMAGEMENT EN FLEXION TROIS POINTS

4.1. Composites UD(90°) et matrice RTM6

Nous avons vu que la rupture des UD(90°) était brutale, pour les deux classes de composites étudiées. L'allure des courbes σ-ε est cependant très différente d'un matériau à l'autre : le comportement des composites RTM est quasiment linéaire à rupture (quelque soit la température d'essai), tandis qu'un phénomène de non linéarité est observé pour les APC-2 (d'autant plus prononcé que la température est élevée). Cette non linéarité avait été attribuée à la grande plasticité de la matrice thermoplastique (Chapitre II, §.3.2.).

Des mesures d'émission acoustique et de résistance électrique ont été réalisées lors d'essais de flexion monotone à 23°C pour les deux classes de composites et la matrice RTM6 : aucune variation de résistance électrique et aucune émission acoustique n'ont été enregistrées. Nous pouvons donc conclure que l'apparition du premier endommagement (fissuration matricielle au niveau de la face en traction) conduit instantanément à la rupture finale. CEYSSON (1996) arrive à des résultats similaires sur composites Carbone/Epoxyde UD(90°).

Par ailleurs, aucun endommagement n'est bien entendu visible lorsque l'on observe les faces latérales des éprouvettes par microscopie optique.

4.1.1. Matrice RTM6

Les surfaces de rupture d'éprouvettes sollicitées en flexion monotone à 23°C (matrice "état de livraison" et post-cuite) sont caractéristiques d'un comportement fragile (ce dernier étant légèrement plus marqué pour la matrice post-cuite).

4.1.2. Composites RTM UD(90°)

Des languettes de cisaillement sont mises en évidence (Figure IV-12) : elles sont dues à un cisaillement localisé de la matrice suite à l'apparition, sur la face en traction, d'une fissure macroscopique (CEYSSON, 1996). La rupture est matricielle, elle ne fait pas intervenir de ruptures de fibres. Par ailleurs, aucune modification des faciès de rupture (morphologie des languettes de cisaillement) n'est observée lorsque l'on fait varier la température d'essai.

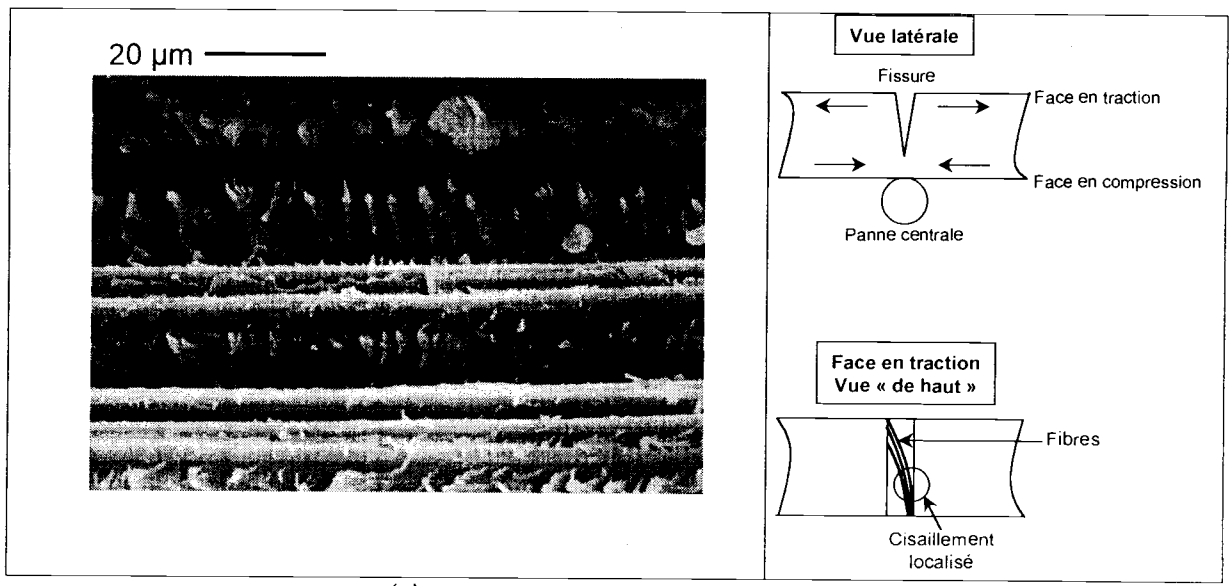


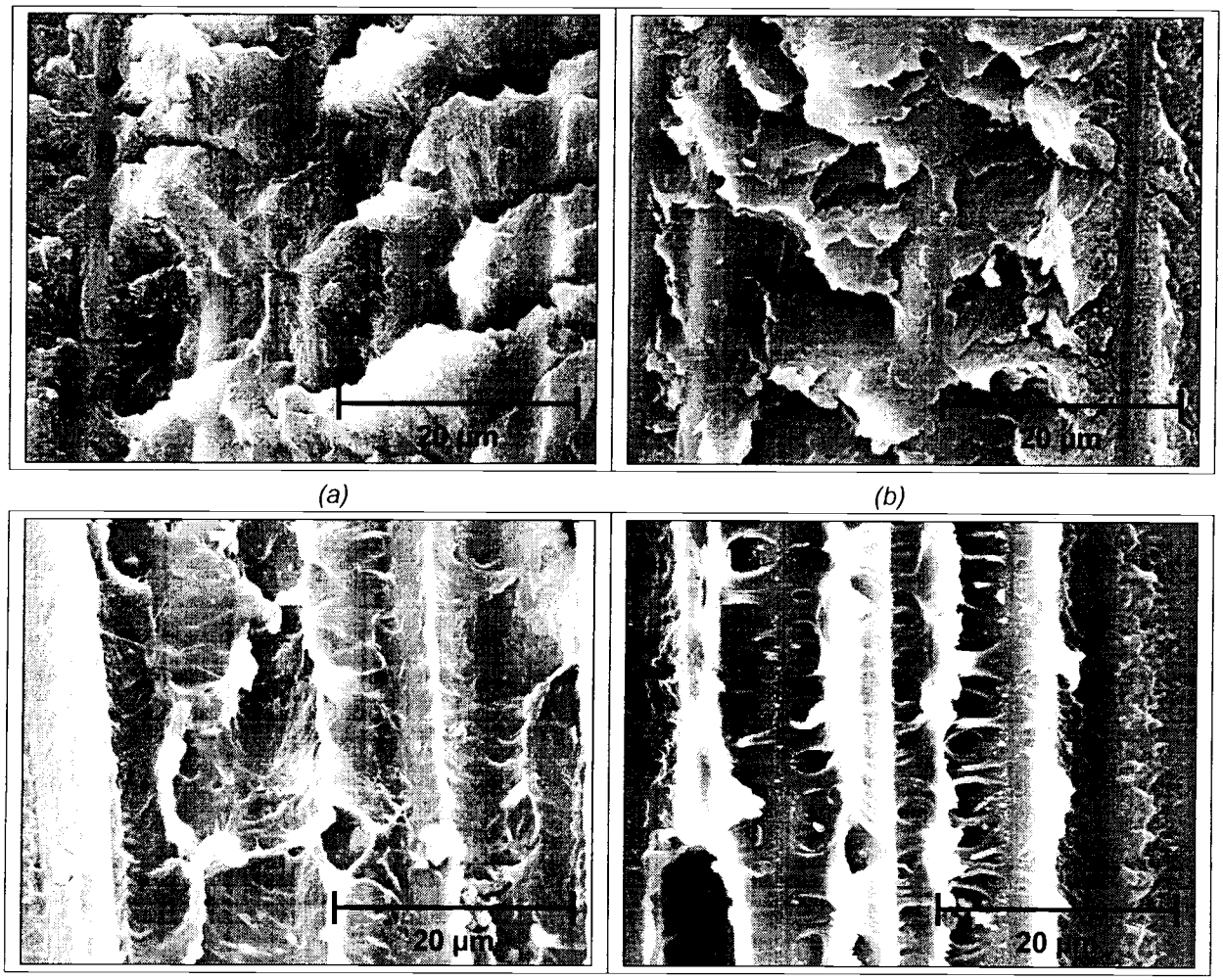
Figure IV-12 : Faciès de rupture observé en M.E.B. sur composites RTM UD(90°) et schématisation de la formation des languettes de cisaillement

Il est par conséquent difficile de trancher quant à l'évolution de l'interface fibre-matrice avec la température d'essai. Néanmoins, l'importante déformation de cisaillement subie à l'interface par la matrice (formation des languettes de cisaillement) suggère de bonnes propriétés interfaciales.

4.1.3. Composites APC-2

Les figures IV-13.a à IV-13.d présentent les fractographies obtenues par microscopie électronique à balayage à partir d'éprouvettes APC-2 UD(90°) rompues en flexion monotone à diverses températures. Contrairement aux composites RTM, on observe des différences

notables selon les températures d'essai considérées : la matrice PEEK présente un comportement d'autant plus ductile que la température est élevée. Pour 135 et 150°C en particulier, une importante déformation plastique est observée : la matrice est en effet sollicitée à une température proche de sa transition vitreuse. De nombreux travaux portant sur le PEEK (et composites associés) arrivent à des résultats similaires.



(a) *(b)*

(c) *(d)*

Figure IV-13 : Faciès de rupture - Flexion monotone sur APC-2 UD(90°)
(a) 23°C, (b) 90°C, (c) 135°C et (d) 150°C

4.2. Composites UD(0°)

Comme nous l'avons vu au chapitre II, l'essai de flexion trois points induit une surconcentration de contrainte localisée au droit de la panne centrale. Il en résulte une rupture aléatoire et prématurée des éprouvettes au niveau de la face en compression : un phénomène de microflambement des fibres est observé. La rupture est non seulement brutale mais également "violente" : pour les deux types de composites, les "morceaux" d'éprouvettes (généralement au nombre de deux, parfois trois) sont projetés.

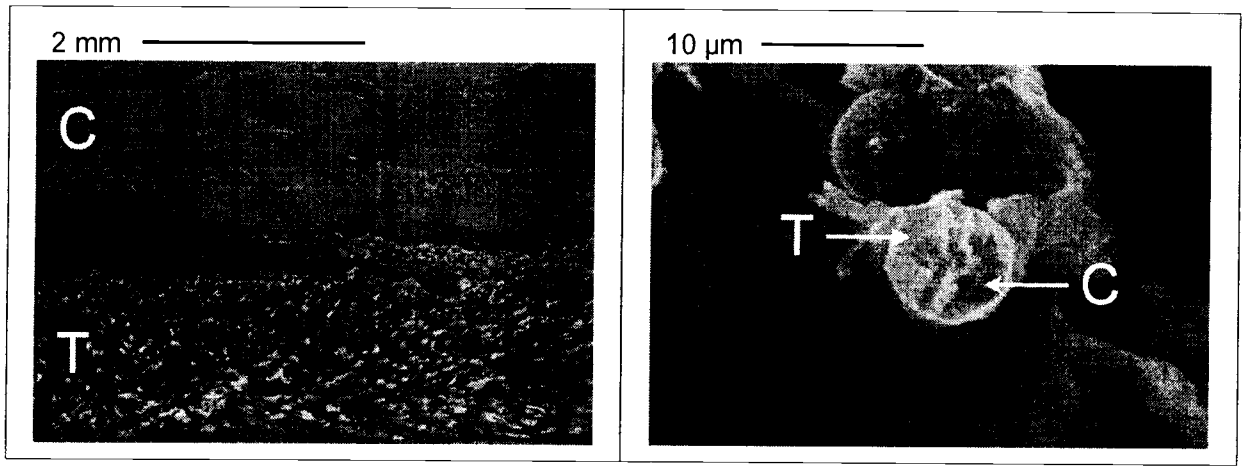
Aucun endommagement n'est visible par microscopie au niveau des faces latérales des éprouvettes.
En revanche, les faciès de rupture, obtenus par M.E.B. peuvent apporter de nombreuses informations sur les mécanismes de dégradations. Il existe une littérature abondante à ce sujet (CINA 1989, PURSLOW 1988, 1981) : ces différents travaux montrent qu'il est possible de remonter aux sources des dégradations et à la chronologie (ordre d'apparition) des évènements.

Les photographies relatives à chaque type de composites mettent clairement en évidence deux zones bien distinctes (Figure IV-14.a):

× une zone de rupture en traction (notée T), où l'on observe un défibrage,

× une zone de rupture en compression (notée C) relativement lisse, qui est associée à la rupture en compression (par microflambement des fibres).

La proportion relative de ces deux zones nous renseigne sur le type de rupture (initiation en traction ou compression) : dans le cas des matériaux étudiés, on voit que la zone en compression est systématiquement plus importante que celle en traction, donc que la rupture se produit effectivement en compression.
Si l'on effectue un grossissement de cette zone (Figure IV-14.b), on constate que chaque fibre présente une surface de rupture divisée en deux parties correspondant respectivement à des ruptures en traction et en compression. Ceci est caractéristique d'un microflambement des fibres. La ligne de séparation est parallèle à l'axe de microflambement et perpendiculaire à la direction de propagation de la rupture. Ainsi, la rupture s'amorce au niveau de la face en compression, se propage dans l'épaisseur jusqu'à l'axe neutre (contrainte de cisaillement maximale), puis la section "restante" de l'éprouvette rompt en traction conduisant à la rupture finale.



(a) (b)

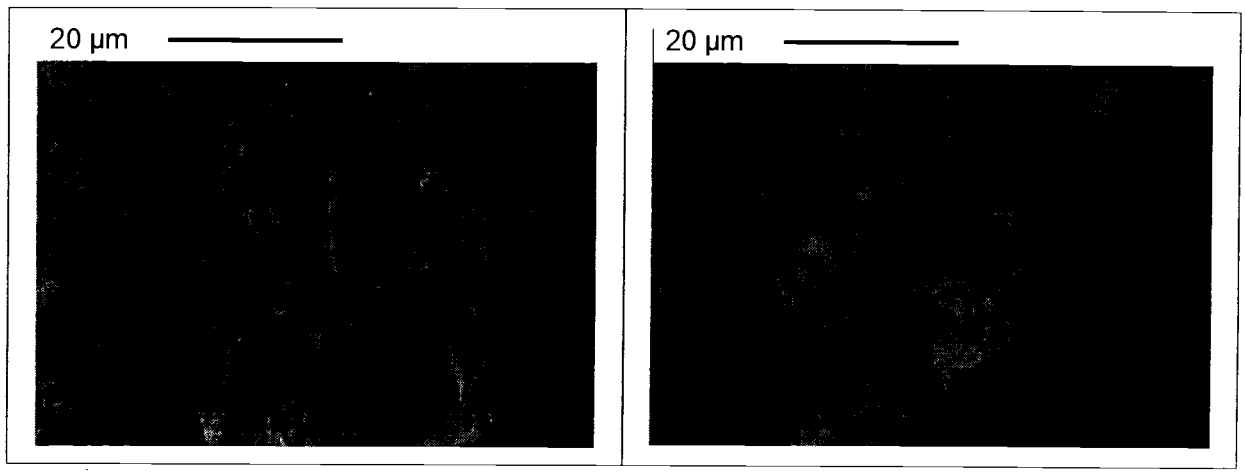
Figure IV-14 - Composites RTM UD(0°)

Faciès de rupture | *Grossissement de la zone en compression*

Il est en outre intéressant de comparer les surfaces de rupture obtenues pour les deux types de composites :

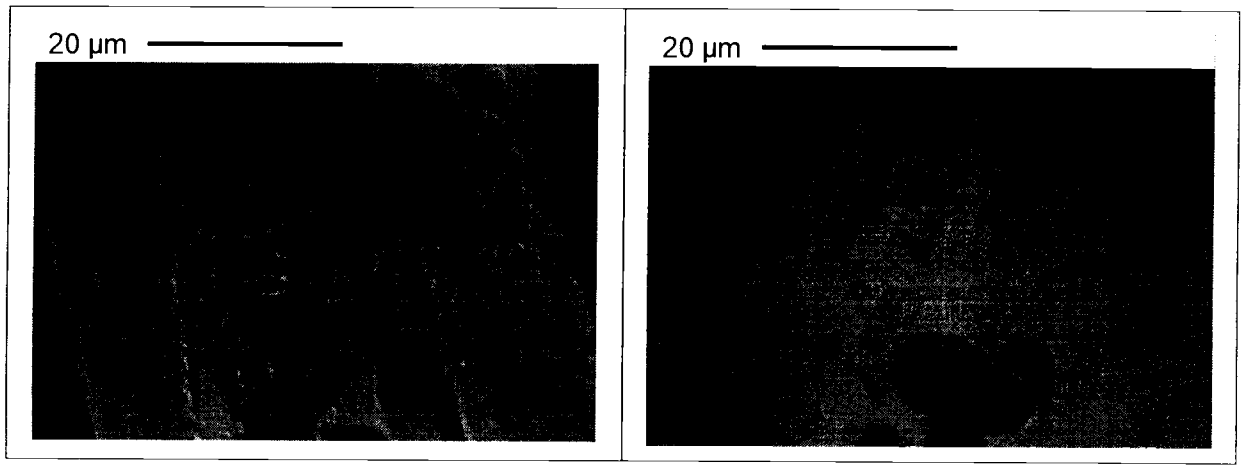
× Pour les APC-2, de nombreuses empreintes de fibres déchaussées sont visibles dans la zone de rupture en compression et la matrice PEEK présente une plasticité importante (Figure IV-15.a) contrairement à l'époxyde des composites RTM (Figure IV-15.b).

× Si l'on compare les surfaces latérales des fibres (zone de rupture en traction) au sein des composites APC-2 et RTM (Figures IV-16.a et b respectivement), on constate que la couche de matrice présente en surface est nettement plus déformée dans le cas des APC-2.



(a) (b)

Figure IV-15 : Zone de rupture en compression [flexion monotone à 23°C] - (a) APC-2, (b) RTM"



(a) (b)

Figure IV-16 : Zone de rupture en traction [flexion monotone à 23°C] - (a) APC-2, (b) RTM"

Des mesures de suivi d'endommagement en cours de flexion monotone à 23°C ont été réalisées par EA et mesures de résistance électrique. Le montage utilisé est représenté sur la figure suivante :

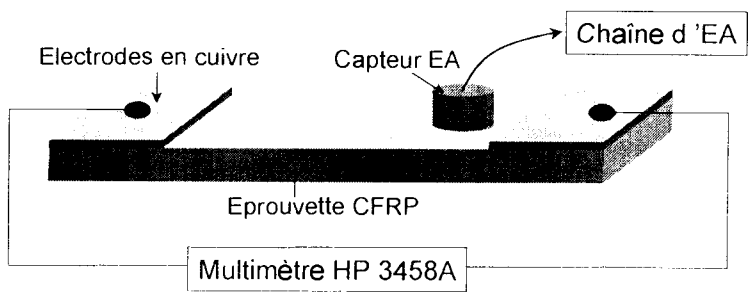
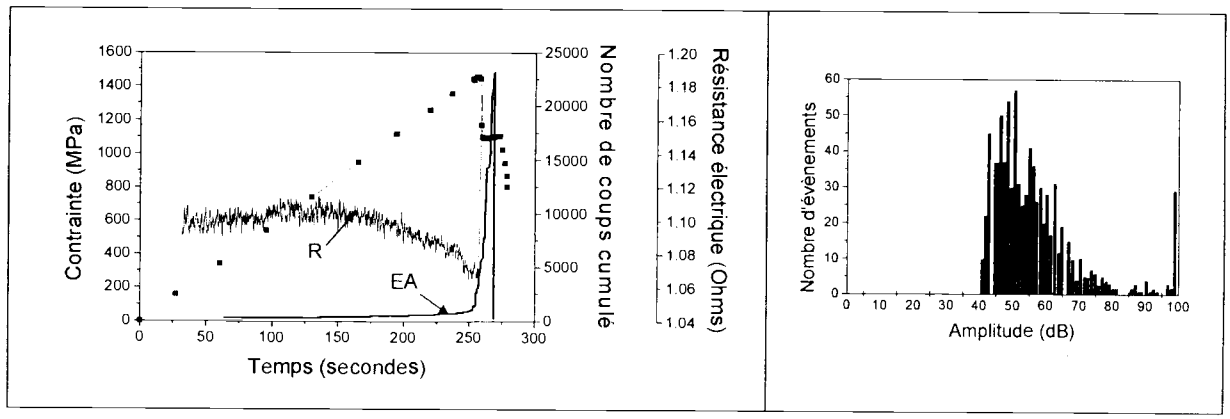


Figure IV-17 : Montage utilisé pour le suivi d'endommagement sur composites UD(0°)

La résistance électrique est mesurée à l'aide d'un multimètre HP 3458A. Le courant est introduit par l'intermédiaire de plaques de cuivre positionnées sur la face en traction de l'éprouvette et fixées à l'aide d'une colle époxyde / argent. L'échantillon est préalablement poli pour éliminer la couche de résine superficielle et assurer un meilleur contact électrique. L'intensité est fixée à une valeur très faible (de l'ordre de 10 mA) afin d'éviter un échauffement du composite. La précision sur les mesures de résistance est de l'ordre de 10 μΩ (CEYSSON, 1996).
La figure IV-18 donne à titre indicatif l'évolution de la résistance électrique et du nombre d'évènements d'EA au cours d'un essai de flexion monotone à 23°C sur APC-2.



(a) (b)

Figure IV-18 : Suivi d'endommagement sur APC-2 UD(0°) sollicité en flexion monotone
(a) Contrainte, résistance électrique et EA, (b) Distribution en amplitude des évènements EA

La résistance électrique longitudinale reste constante dans un premier temps. Une diminution sensible est ensuite observée : ce phénomène (reproductible) traduit une augmentation du degré de contact entre fibres adjacentes. On peut penser que des premières ruptures de fibres (en compression) impliquent une déformation très localisée de la matrice PEEK au niveau de la face en traction, qui tend à rapprocher les fibres et par conséquent, à faciliter le passage du courant.
La chute brutale de la contrainte correspond aux ruptures de fibres par paquets, ces dernières entraînant quasi instantanément la rupture totale de l'éprouvette. Ce n'est qu'à ce stade que l'on note une activité acoustique intense et une brusque augmentation de la résistance électrique.
Le suivi d'endommagement sur UD(0°) ne présente pas beaucoup d'intérêt étant donné le caractère brutal de la rupture des éprouvettes. Les variations (électriques et d'EA) enregistrées à ce moment sont par conséquent inexploitables en termes d'identification des processus de dégradation.

4.3. Stratifiés (±45°)

Des essais de mesures de variations de résistance électrique et d'EA ont été réalisés en cours d'essai mécanique à 23°C. Les faces latérales des éprouvettes sont polies et observées par microscopie optique à différents stades de l'essai. L'objectif est d'identifier les mécanismes d'endommagement et plus particulièrement leur ordre d'apparition.

4.3.1. Composites RTM (±45°)

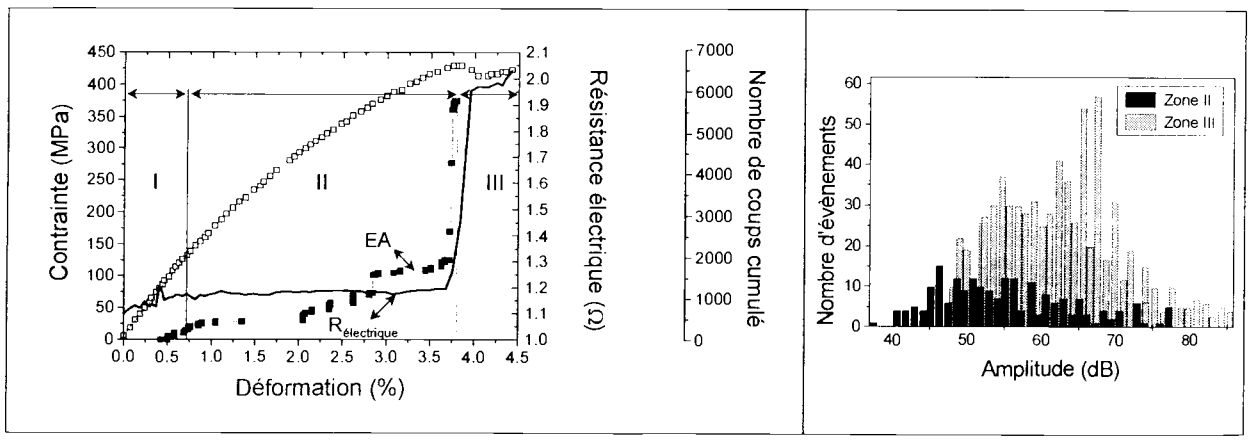
La résistance électrique est mesurée de la même manière que pour les APC-2 UD(0°) selon la figure IV-17.
La figure IV-19 superpose à la courbe contrainte-déformation de flexion monotone, les variations de résistance électrique ainsi que le nombre de coups cumulés d'EA.

Trois zones peuvent être distinguées sur la courbe σ–ε :
① La zone I est linéaire et observée pour les faibles valeurs de déformation : aucune variation de résistance électrique et aucun événement acoustique ne sont enregistrés.
② Au niveau de la zone II, on sort de la linéarité. La technique d'EA permet d'identifier le type de phénomène associé à l'apparition de la non linéarité. Deux hypothèses sont en effet envisageables :

× écoulement plastique de la matrice (pas d'EA),

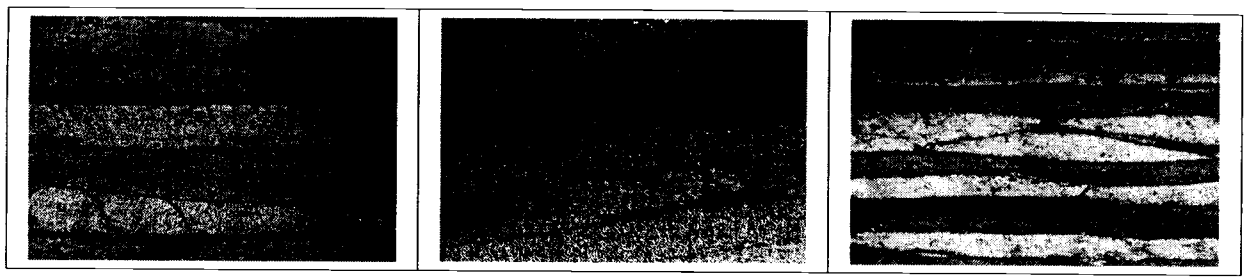
× apparition de dégradations (fissuration matricielle : évènements acoustiques de faible amplitude).

Aucune variation significative de résistance électrique n'est observée, mais une activité acoustique est détectée. L'analyse en amplitude relative à cette zone II montre une distribution centrée autour de 50 dB : cette ordre de grandeur correspond à la fissuration matricielle (et aux phénomènes de frottements qui lui sont associés).
Si l'essai est stoppé à ce niveau, les faces latérales des éprouvettes montrent une fissuration intra-laminaire transverse au niveau des plis de la face en traction (Figure IV-20.a). Quelques fissures interlaminaires sont également visibles.
③ Dans la zone III, une chute de contrainte "par sauts" est enregistrée. Nous constatons par microscopie optique la présence de nombreuses fissures intra- et interlaminaires (progression en "marche d'escalier" - Figure IV-20.b) et de délaminages étendus (Figure IV-20.c), qui deviennent visibles à l'œil nu si l'essai est conduit jusqu'à des niveaux élevés de déformation. La résistance électrique augmente brutalement et les évènements acoustiques présentent une amplitude centrée autour de valeurs globalement plus élevées que celles relevées en zone II.



(a) (b)

Figure IV-19 : Suivi d'endommagement sur RTM (±45°) sollicité en flexion monotone
(a) Contrainte, résistance électrique et EA, (b) Distribution en amplitude des évènements EA



(a) (b) (c)

Figure IV-20 : (a) et (b) Fissuration intra- et interlaminaire, (c) Délaminages Composites RTM (±45°)

L'observation des faces latérales d'éprouvettes après essai de flexion monotone en température met en évidence les mêmes mécanismes de dégradation qu'à 23°C.

4.3.2. Composites APC-2 (±45°)

La même démarche est suivie. Il est cependant à noter que la résistance électrique est cette fois-ci mesurée dans la totalité du volume de l'éprouvette (Figure IV-21) : des mors (cuivre) en U sont disposés à chaque extrémité et fixés à l'aide d'une colle époxyde chargée à l'argent (les surfaces de contact ayant été préalablement polies afin d'éliminer la couche de polymère superficielle).

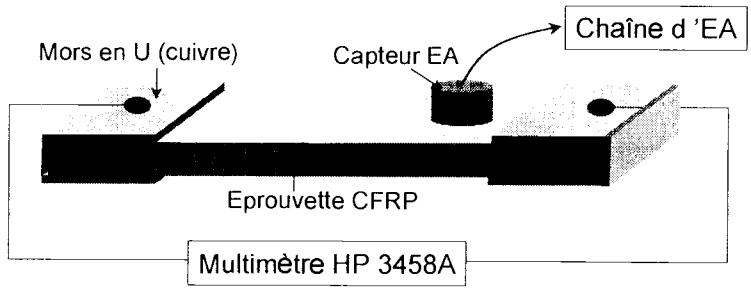


Figure IV-21 : Montage utilisé pour le suivi d'endommagement sur composites APC-2 (±45°)

La figure IV-22 superpose l'évolution de l'EA et de la résistance électrique à la courbe contrainte-déformation de flexion monotone.
Trois zones peuvent être mises en évidence sur la courbe σ-ε. Elles font cependant visiblement intervenir des phénomènes différents de ceux identifiés dans le cas des composites RTM :

① La zone I est linéaire. Elle est observée aux faibles déformations. Lorsque l'essai est stoppé à ce niveau, l'observation des faces latérales des éprouvettes ne montre aucune dégradation (pas de fissuration matricielle). Aucune activité acoustique n'est enregistrée. En revanche, la résistance électrique augmente de façon quasi linéaire.

② La zone II marque le début de la non linéarité et l'apparition d'évènements acoustiques. La résistance continue d'augmenter de la même manière qu'en zone I, avec une légère accélération du processus. L'amplitude des évènements EA est centrée autour de 45-50 dB (c'est-à-dire caractéristique de fissurations matricielles).

Quelques fissures intra-laminaires sont visibles par microscopie optique : elles sont peu nombreuses, étroites, et localisées au niveau de la face en traction, dans la zone centrale de l'éprouvette. Leur détection est délicate : lorsque l'on décharge l'éprouvette, on constate qu'elle présente une déformation permanente mais l'observation des faces latérales ne montre aucune dégradation, les fissures s'étant vraisemblablement "refermées". Un petit montage a donc été réalisé afin de pouvoir imposer à l'éprouvette une déformation inférieure ou égale à celle qu'elle subissait au moment de l'arrêt de l'essai, pour ensuite l'observer au microscope. C'est de cette manière que la fissuration intra-laminaire a pu être mise en évidence.

③ La zone III correspond au moment où l'on atteint une valeur de contrainte maximale : l'éprouvette commence ensuite à glisser entre les appuis latéraux. Les mesures de résistance électrique et d'EA ont été stoppées à ce niveau, les variations enregistrées n'étant à ce moment plus caractéristiques de l'apparition de dégradations au sein du matériau, mais de phénomènes parasites (décollement des électrodes, EA provoquées par le glissement de l'éprouvette).

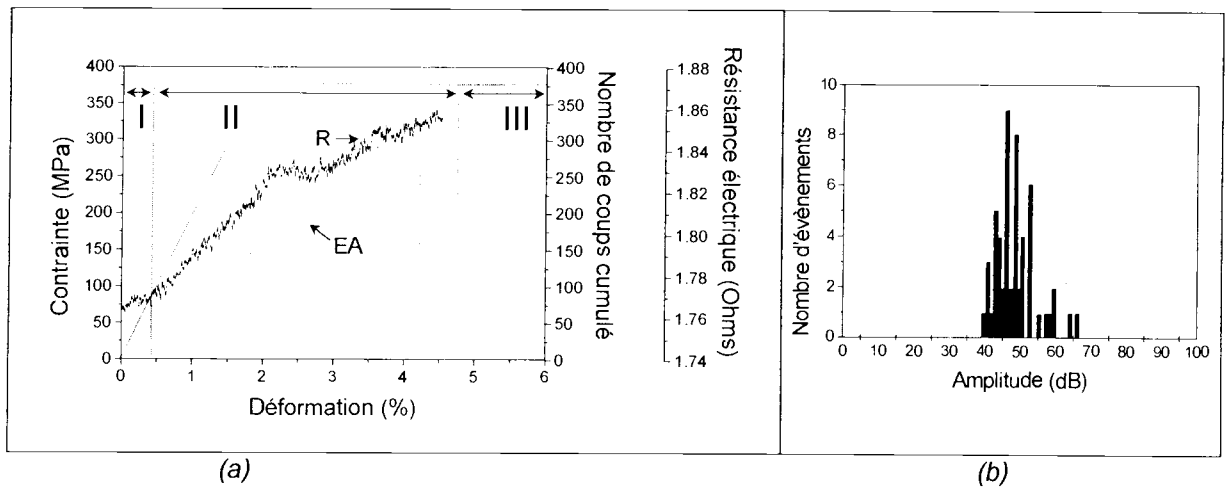


Figure IV-22 : Suivi d'endommagement sur APC-2 (±45°) sollicité en flexion monotone
(a) Contrainte, résistance électrique et EA, (b) Distribution en amplitude des évènements EA

Soulignons enfin que, lorsque l'essai est conduit jusqu'à de fortes valeurs de déformation, l'observation des faces latérales des éprouvettes montre une multi-fissuration intra-laminaire, avec une progression "en escalier" (il est alors inutile de déformer à nouveau l'éprouvette pour l'observation par microscopie), mais ne présente jamais de délaminages contrairement à ce que nous avons mis en évidence pour les composites RTM.
Par ailleurs, par observation (microscopie optique) des faces latérales des éprouvettes après essai en température, on constate (sur éprouvette déformée à l'aide du montage prévu à cet effet) que :

× A 90°C, quelques fissurations intralaminaires, rares et difficilement décelables (pour les raisons évoquées plus haut) sont présentes dans les plis en traction,

× A 135 et 150°C, aucun endommagement n'est détecté.

4.4. Conclusions

L'étude de l'endommagement en flexion monotone des composites RTM et APC-2 a permis la mise en évidence des points suivants :

① La température ne semble pas avoir d'effet sur la morphologie de la matrice au sein des composites RTM UD(90°). Pour les APC-2 en revanche, un changement de comportement est observé dès 90°C (bien que la différence entre cette température et 23°C soit peu importante). Aux hautes températures (135 et 150°C), la matrice PEEK montre un caractère ductile marqué. La non-linéarité prononcée des courbes $\sigma-\varepsilon$ de flexion monotone obtenues sur APC-2 UD(90°) est donc à attribuer à l'aptitude accrue à la déformation plastique de la matrice thermoplastique lorsque la température d'essai est augmentée.

② Les composites UD(0°) rompent en compression du fait de la présence de surcontraintes locales au droit de la panne centrale de l'essai de flexion trois points. Les fractographies obtenues par microscopie électronique à balayage apportent de nombreuses informations quant à l'initiation et à la propagation des dégradations.
En outre, de grandes différences de comportement sont observées entre les deux types de matrice.

③ Les modes d'endommagement identifiés pour les composites RTM ($\pm$45°) sont : la fissuration matricielle (intra- et interlaminaire) et le délaminage.
Pour les APC-2, seule la fissuration matricielle est observée : aucun délaminage n'est mis en évidence sur les éprouvettes testées, quelque soit la température considérée. Pour les températures les plus élevées (135 et 150°C), aucun endommagement n'a été décelé par microscopie optique.

④ Les techniques d'EA et de mesures de résistance électrique ont permis la caractérisation de trois types de dégradations principalement rencontrés dans les composites (fissuration matricielle, délaminage et rupture de fibres), les résultats ayant été confrontés avec succès à l'observation des éprouvettes par microscopie optique. Les travaux de CEYSSON (1996) avaient validé la fiabilité et la complémentarité de ces méthodes pour le suivi d'endommagement de composites carbone - époxyde en cours d'essai mécanique.

5. ENDOMMAGEMENT EN FLUAGE

5.1. Composites UD(90°) et matrice RTM6

Les premières observations effectuées à l'issue de l'étude du fluage des composites RTM et APC-2 UD(90°) mettaient en évidence un comportement très différent des deux types de composites: l'aptitude à la déformation des APC-2 est en effet nettement supérieure à celle

des RTM. De plus, pour les composites APC-2 UD(90°), une zone de fluage accéléré était observé aux niveaux de sollicitation thermomécanique élevés. Ceci s'explique aisément en considérant la différence de structure des deux types de matériaux, conférant aux thermoplastiques une ductilité bien supérieure (notamment à partir de 135°C).

Les composites RTM rompent de façon brutale. Lorsque l'essai est stoppé avant que la rupture n'intervienne, les éprouvettes ne présentent pas (ou très peu) de déformation permanente.
Pour les APC-2 en revanche, les éprouvettes peuvent présenter une flèche non négligeable après décharge.

L'analyse de l'endommagement après sollicitation de fluage aux quatre températures est réalisée par observation des faciès de rupture (M.E.B.) et caractérisation "post-mortem" des éprouvettes par spectrométrie mécanique. De nombreux travaux démontrent en effet que cette technique peut permettre une quantification des modifications structurales au sein de composites UD(90°).

5.1.1. Observations par microscopie électronique à balayage

La matrice RTM6 présente toujours des faciès de rupture du type fragile (qu'elle soit post-cuite ou non).
Pour les composites RTM, nous pouvons faire les mêmes remarques qu'en flexion monotone : des languettes de cisaillement sont mises en évidence, et les conditions thermomécaniques semblent n'avoir aucune influence sur leur morphologie.
De même, pour les APC-2, on ne note pas de différences entre les éprouvettes sollicitées dans diverses conditions thermomécaniques si ce n'est ce que nous avons déjà mis en évidence lors de l'observation des faciès de rupture de flexion monotone (§.4.1.1.3.) à savoir la plus grande déformation plastique de la matrice PEEK quand la température d'essai augmente (notamment à partir de 135°C).
Nous avons par ailleurs tenté de mettre en évidence la structure sphérolitique de la matrice PEEK par attaque chimique des zones amorphes, l'objectif étant de suivre d'éventuelles variations microstructurales en fonction des conditions de sollicitation. Nous ne sommes cependant pas arrivés à des résultats probants, l'attaque n'étant vraisemblablement pas "optimale" comme nous l'avons souligné au chapitre II.

5.1.2. Spectrométrie mécanique

L'évolution des propriétés dynamiques suite à un endommagement a déjà été étudiée sur composites à matrice organique renforcée par des fibres de verre (GIBSON 1976, SCHIAVON 1987, 1989), et de carbone (ADAMS, 1973). Ces différents travaux mettent en évidence une augmentation de la dissipation d'énergie au sein du matériau (représentée par le facteur de perte tan δ) avec le niveau d'endommagement lors d'essais de fatigue. ADAMS (1973) note en outre que le niveau d'amortissement reste élevé lors du retour à l'état initial, et attribue ce phénomène à la présence d'endommagements irréversibles.

PERRET (1988) s'intéresse à l'influence de l'endommagement sur les différentes relaxations mécaniques dynamiques de composites UD Carbone / Epoxyde et démontre l'intérêt des mesures dynamiques pour la détection et la quantification des dégradations. De la même manière, de nombreux travaux sur polymères prédéformés (QUINSON 1995, LE GUAY-BOUCQUEREL 1992, PEREZ 1989) montrent que la déformation a pour effet d'augmenter tan δ, mais uniquement dans un certain domaine de température : ainsi, pour les époxydes, il semblerait que la relaxation sous-vitreuse ne soit pas affectée par la déformation.
Il est par conséquent établi que le coefficient de frottement interne tan δ peut servir d'indicateur d'endommagement.

Précisions concernant le protocole expérimental

Des essais isochrones (fréquence fixée à 1 Hz) ont été réalisés pour des vitesses de montée en température de 2 °/min, sur des échantillons préalablement soumis à une sollicitation de fluage. Les spectres obtenus sont comparés aux spectres de référence.

× Lors de la caractérisation de nos matériaux (Chapitre II - §.2.1.), nous avions mis en évidence la reproductibilité des résultats pour des échantillons issus d'une même plaque et par là même, souligné l'existence de différences "structurales" entre différentes plaques d'un même matériau. Les essais que nous comparerons ici sont par conséquent obtenus à partir d'éprouvettes découpées dans une même plaque (l'échantillon référence également).
× Découpe des échantillons

Pour les échantillons non rompus après fluage, l'éprouvette est découpée dans la zone centrale (Figure IV-24.a), cette dernière étant en effet logiquement la plus endommagée puisque la plus sollicitée (concentration de contraintes sous la panne centrale en flexion trois points).

Les échantillons rompus lors de l'essai mécanique sont découpés comme schématisé sur la figure IV-24.b. On peut alors s'attendre à ce que les phénomènes liés à l'endommagement soient beaucoup moins prononcés que pour le cas précédent, la zone considérée étant a priori moins endommagée et non représentative de "l'état d'endommagement maximal" de l'éprouvette. Ces considérations devront être prises en compte lors de l'interprétation des résultats.

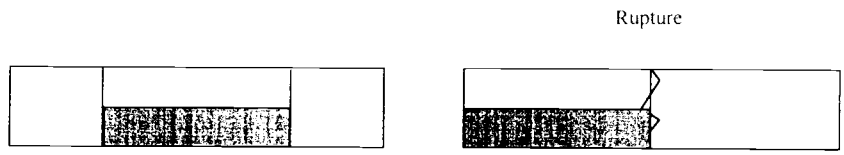


Figure IV-24 : Découpe des éprouvettes pour la caractérisation "post-mortem" par spectrométrie mécanique

5.1.2.1. Matrice RTM6

Les figures IV-25 et IV-26 présentent les spectres obtenus sur RTM6 sollicitée en fluage pour diverses valeurs de la contrainte appliquée et des températures de 23 et 135°C. A 23°C, nous nous affranchissons des phénomènes liés à l'effet de la température (post-

réticulation et dégradation thermique), et pouvons par conséquent considérer que les variations relevées sur les spectres sont uniquement attribuables à la sollicitation mécanique.

Remarque : A 23 °C, les éprouvettes n'ayant pas rompu pour les durées de sollicitation considérées, la zone centrale est découpée pour l'analyse par spectrométrie mécanique (Figure IV-24.a). A 135°C en revanche, les éprouvettes sont découpées selon le schéma de la figure IV-24.b.

Les résultats obtenus nous permettent de faire les remarques suivantes :

× à 23°C, le pic de transition principale tend à s'élargir lorsque l'on compare les échantillons sollicités à la référence. Ceci reflète un élargissement de la distribution des temps caractéristiques des entités relaxantes. On note également une légère translation du pic vers les plus basses températures.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de CEYSSON (1996), LE GUAY-BOUCQUEREL (1992) et PEREZ (1989), qui attribuent ce phénomène à une augmentation de la concentration de micro défauts au sein de la matrice impliquant une augmentation de mobilité moléculaire.

Par ailleurs, nous constatons que le niveau "global" du tan δ est supérieur pour les échantillons préalablement sollicités en fluage.

× à 135°C, on note peu de variations des spectres obtenus avant / après sollicitation mécanique. Un léger décalage du pic vers les hautes températures semble toutefois se dessiner lorsque l'on compare la référence aux échantillons sollicités. L'effet de la température doit être considéré : nous avons donc reporté sur les courbes les durées des essais de fluage subies par les différentes éprouvettes.

Compte tenu des résultats obtenus au chapitre III (§.4.2.1. - Mise en évidence d'une post-cuisson en cours d'essai de fluage), nous pouvons dire que la température est entièrement responsable des variations relevées sur les spectres.

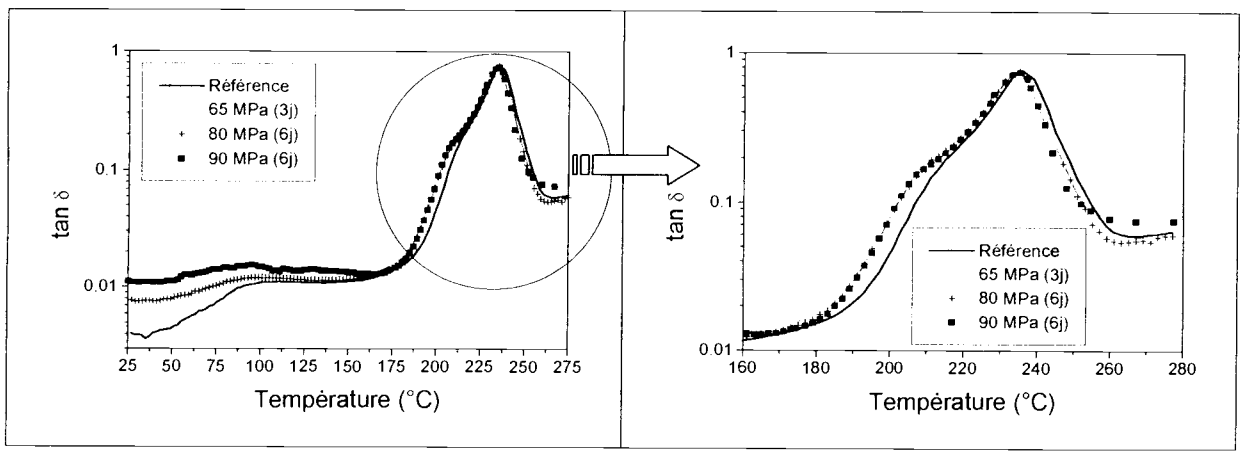


Figure IV-25 : Caractérisation par spectrométrie mécanique de la matrice RTM6 après sollicitation de fluage à 23°C

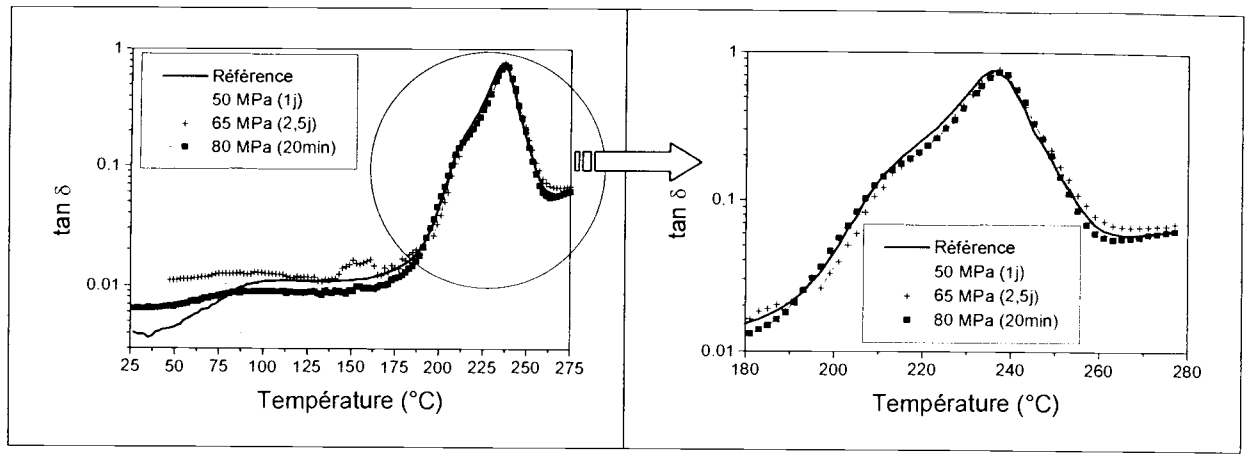


Figure IV-26 : Caractérisation par spectrométrie mécanique de la matrice RTM6 après sollicitation de fluage à 135°C

5.1.2.2. Composites RTM UD(90°)

Les échantillons comparés par spectrométrie mécanique ont été découpés selon le schéma de la figure IV-24.b. Les éprouvettes considérées ont été sollicitées à 23°C (Figure IV-27) et pour deux valeurs de la contrainte appliquée.

On constate, au niveau de la transition α:

- une diminution de la largeur du pic et une légère augmentation de son amplitude,
- un faible décalage du pic vers les hautes températures.

Les courbes relatives à 75 et 85 MPa sont quasiment superposables. Ces observations sont caractéristiques d'une limitation de la mobilité moléculaire. La tendance est opposée à ce que nous avions noté sur matrice RTM6, et également aux résultats obtenus par CEYSSON (1996) et LE GUAY-BOUCQUEREL (1992).

Il semble donc que des effets d'interface soient à considérer : nous pouvons supposer que la limitation de la mobilité moléculaire révélée par les spectres obtenus après sollicitation de fluage est à attribuer à une modification de l'interface fibre-matrice. Ce point reste cependant à préciser.

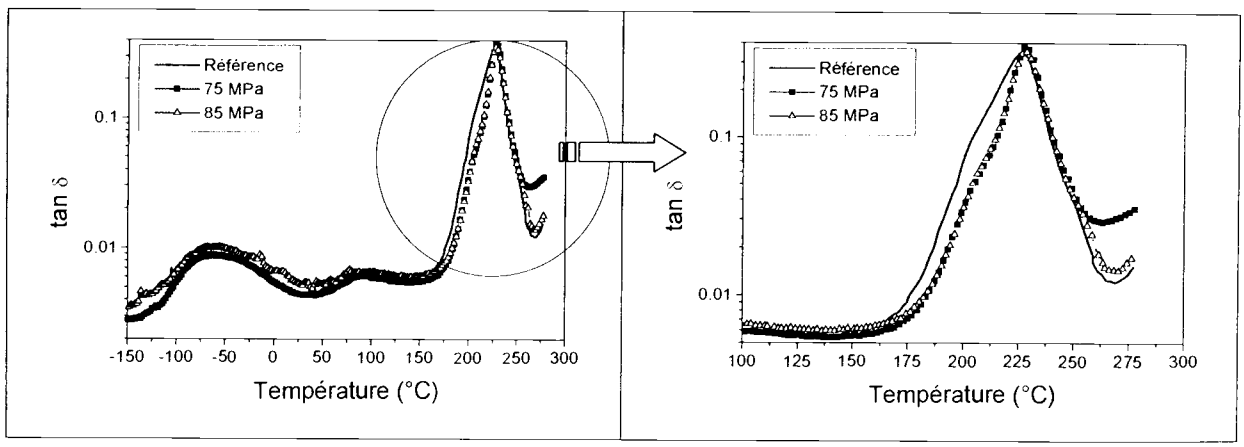


Figure IV-27 : Caractérisation par spectrométrie mécanique de composites RTM UD(90°) après sollicitation de fluage à 23°C

La même démarche est suivie pour des éprouvettes sollicitées à 150°C (Figure IV-28). Elles sont également découpées selon la figure IV-24.b. Les durées de sollicitation sont variables: les essais de fluage ont été conduits à rupture pour chaque niveau de contrainte. Sachant qu'un temps court passé à 150°C implique une post-réticulation de la matrice, tandis que les temps longs vont entraîner un processus de dégradation thermique, il est nécessaire de considérer ce paramètre.
Dans le cas présent, les durées de sollicitation sont de l'ordre de :

- un mois pour 50 MPa,
- quelques centaines à un millier de secondes pour 70 MPa,
- quelques dizaines de secondes pour 80 MPa.

Pour 50 MPa, on constate une diminution significative de la température Tα : on passe de 225°C (référence) à 220°C. Ceci est caractéristique d'une dégradation thermique du matériau.

Pour 70 et 80 MPa, la température Tα mesurée est identique à celle de la référence. On note dans les deux cas une diminution de la largeur du pic. Nous pouvons par conséquent supposer que la post-réticulation est responsable de cette variation (vu les intervalles de temps considérés).

Enfin, de même que pour les éprouvettes testées à 23°C, on note des niveaux de tan δ pour la transition β d'autant plus élevés que la contrainte appliquée est grande.

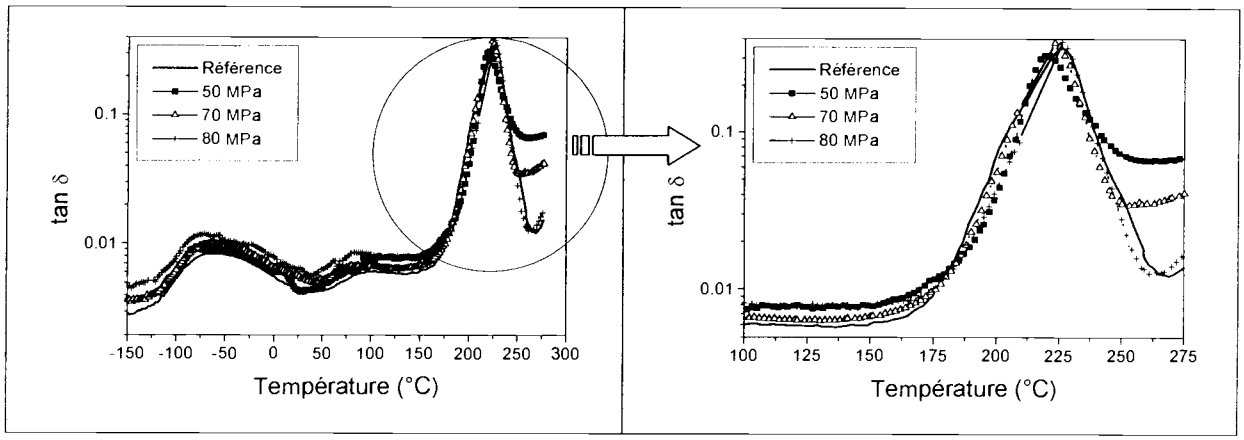


Figure IV-28 : Caractérisation par spectrométrie mécanique de composites RTM UD(90°) après sollicitation de fluage à 150°C

5.1.2.3. Composites APC-2 UD(90°)

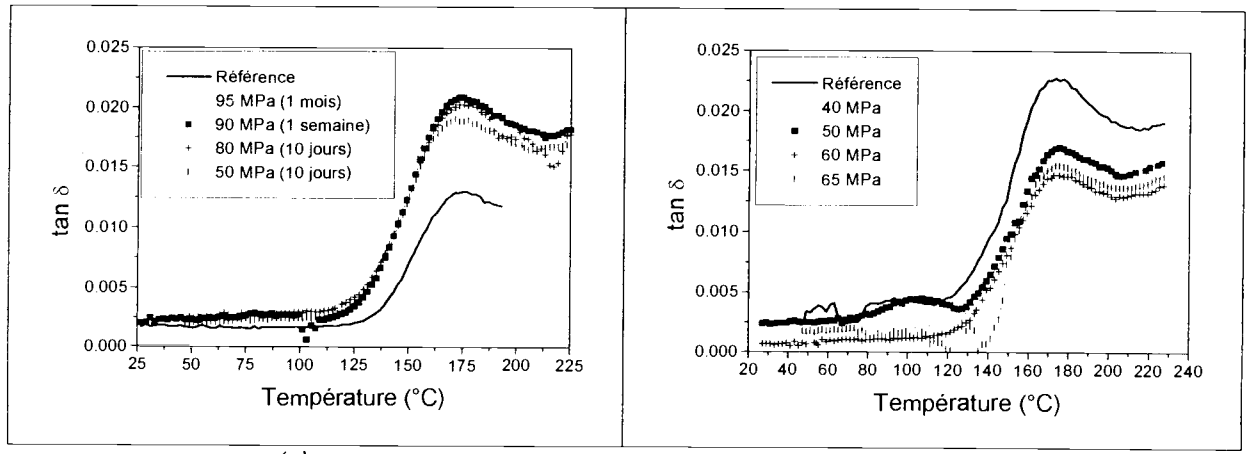
Les échantillons sollicités à 23°C (Figure IV-29.a) ont été découpés dans la zone centrale selon la figure IV-24.a. Les durées d'essai relatives à chacun sont précisées.
Les éprouvettes testées à 150°C (Figure IV-29.b) ont toutes été découpés selon la figure IV-24.b. La durée de sollicitation est d'une semaine pour chacune d'entre elles.

- A 23°C, on remarque que les courbes de tan δ se trouvent à un niveau nettement supérieur lorsque l'on compare les échantillons sollicités en fluage à la référence. De plus, le pic de transition β est nettement plus large et s'amorce à plus basse température pour les

échantillons sollicités. Ceci traduit une augmentation de la mobilité moléculaire. Ces variations sont vraisemblablement dues à la présence de dégradations au sein du composite (affaiblissement de la zone interfaciale après sollicitation (PLOEHN 1996), augmentation de la concentration en microdéfauts au sein de la matrice).

× A 150°C, on constate une diminution de l'amplitude de la transition principale si l'on compare l'échantillon référence aux éprouvettes sollicitées en fluage. Ce phénomène a déjà été mis en évidence (Chapitre III, §.4.4.) et attribué au vieillissement physique de la matrice PEEK sous l'effet de la température.

Soulignons enfin la grande disparité de propriétés détectée entre éprouvettes issues de plaques différentes (comparaison des références sur les courbes IV-29.a et b.).



(a) (b)

Figure IV-29 : Caractérisation par spectrométrie mécanique des composites APC-2 après sollicitation de fluage à (a) 23°C, (b) 150°C

5.1.3. Synthèse

L'analyse de l'endommagement par spectrométrie mécanique après essai de fluage nous a permis de dégager les points suivants :

1. Pour la matrice RTM6 sollicitée à 23°C, un élargissement du pic de transition principale est mis en évidence et attribué à une augmentation de la concentration en microdéfauts.

Pour les échantillons sollicités en température (135°C), les variations détectées n'apportent pas d'informations en termes d'endommagement compte tenu de l'intervention de phénomènes liés à l'effet de la température.

2. Les résultats obtenus sur composites RTM UD(90°) sollicités à 23°C montrent une tendance inverse à celle observée sur RTM6 : une modification de l'interface fibre-matrice pourrait être responsable des variations enregistrées.

Les mêmes observations sont constatées pour les échantillons sollicités en température : elles sont attribuées à l'effet de la température qui implique une dégradation thermique pour des temps longs de sollicitation, une post-cuisson pour les temps plus courts.

3. Pour les composites APC-2 UD(90°) sollicités à 23°C, une nette augmentation de l'amplitude et de la largeur du pic de transition β est observée. Ces résultats traduisent une augmentation de mobilité moléculaire attribuée, comme pour la RTM6, à une augmentation de la concentration en microdéfauts, ou à un affaiblissement de la zone interfaciale.
Pour une température de fluage de 150°C, les variations enregistrées sur les spectres reflètent un vieillissement physique des éprouvettes sous l'effet de la température.

4. Enfin, les évolutions des spectres obtenus après fluage à 23°C sur composites RTM et APC-2 UD(90°) suivent des tendances contraires. Nous pouvons supposer que l'augmentation de mobilité moléculaire enregistrée après fluage est détectable sur composites APC-2 et non sur RTM en raison de la plus grande aptitude à la déformation plastique de la matrice PEEK.

5.2. Stratifiés (±45°)

Nous n'avons pas pu appliquer la technique de spectrométrie mécanique à la caractérisation de l'endommagement des composites (±45°) en raison des fortes déformations permanentes présentées par les éprouvettes en fin d'essai de fluage.
Le nombre restreint d'essais de suivi d'endommagement réalisés par EA acoustique et mesures de propriétés électriques ne nous permet en outre pas d'énoncer des résultats fiables quant aux mécanismes d'endommagement et à leur propagation.
Pour les deux classes de composites, nous avons donc expertisé les éprouvettes (microscopie optique) après sollicitation de fluage appliquée pendant des durées variables et pour les diverses conditions thermomécaniques considérées dans cette étude.

5.2.1. Composites RTM

Les résultats obtenus par microscopie optique nous permettent de tracer une carte d'endommagement pour le domaine d'expérimentation considéré (Figure IV-30). Les contraintes appliquées sont exprimées en pourcentage de la contrainte ultime à la température considérée, $\sigma_{u,T}$ et les durées de sollicitation sont inférieures ou égales à une semaine. Trois zones peuvent être distinguées :

× Une zone pour laquelle aucun endommagement n'est observé. Ce cas se rencontre pour des conditions de sollicitation peu sévères.

× Une zone pour laquelle on détecte des micro-endommagements : fissuration matricielle. Elle concerne des niveaux de sollicitations thermomécaniques "moyens".

× Une zone où des dégradations macroscopiques sont observées (délaminages étendus).

Mécanismes d'endommagement et ordre d'apparition

Les observations effectuées par microscopie optique pour différentes conditions de sollicitations et des durées d'essai variables ont montré que le premier endommagement détectable est la fissuration matricielle intralaminaire. Cette dernière semble s'initier au droit de la panne centrale, au niveau de la face en traction.
On constate ensuite l'apparition de fissurations interlaminaires : la progression de la fissuration matricielle se fait "en escalier" (de la même manière qu'au cours d'essais de flexion monotone) et ne reste plus confinée au droit de la panne centrale, mais "s'étend" de part et d'autre. Elle est cependant toujours uniquement présente au sein des plis en traction. Ce couplage des fissurations intralaminaires entraîne l'apparition de délaminages plus ou moins étendus (généralement à mi-distance entre panne centrale et appuis latéraux) qui conduisent rapidement à la "ruine" de l'éprouvette, cette dernière accusant alors des niveaux de déformations importants. Une zone III est souvent observée sur les courbes de fluage. Ces résultats sont en accord avec ceux de CEYSSON (1996) qui montre à l'aide des techniques d'EA et de mesures de propriétés électriques que les dégradations macroscopiques sont entièrement responsables de l'accélération du fluage.

Globalement, on peut ainsi scinder le domaine d'expérimentation en quatre zones (Figure IV-30):

① **Très hauts niveaux de sollicitation thermomécanique** : de nombreuses fissurations matricielles ainsi que des délaminages apparaissent dès la mise en charge au sein de l'éprouvette. Dans ce cas, la déformation instantanée est constituée d'une composante élastique réversible, d'une composante plastique (déformation locale de la matrice) et d'une composante liée à l'endommagement.
L'apparition de nouvelles fissurations matricielles et la coalescence des différents types d'endommagements (micro- et macroscopiques) conduit rapidement à une zone de fluage accéléré.

② **Forts niveaux de sollicitation** : des fissurations matricielles sont induites par la mise en charge, mais aucun endommagement macroscopique n'est présent à ce stade de l'essai. Selon les conditions thermomécaniques considérées, de nouvelles fissures apparaissent et coalescent plus ou moins rapidement, pour donner enfin naissance à des délaminages et par conséquent à une zone de fluage accéléré.

③ **Niveaux de sollicitation intermédiaires** : aucune dégradation n'est provoquée par la mise en charge. Seules sont détectées des fissurations matricielles (au bout de quelques jours à 135 et 150°C, trois semaines à un mois pour 23 et 90°C). Aucun délaminage n'est observé pour des durées d'essai d'un mois.

④ **Faibles niveaux de sollicitation** : Aucun endommagement n'est détecté pour des durées de sollicitation de l'ordre de un mois.

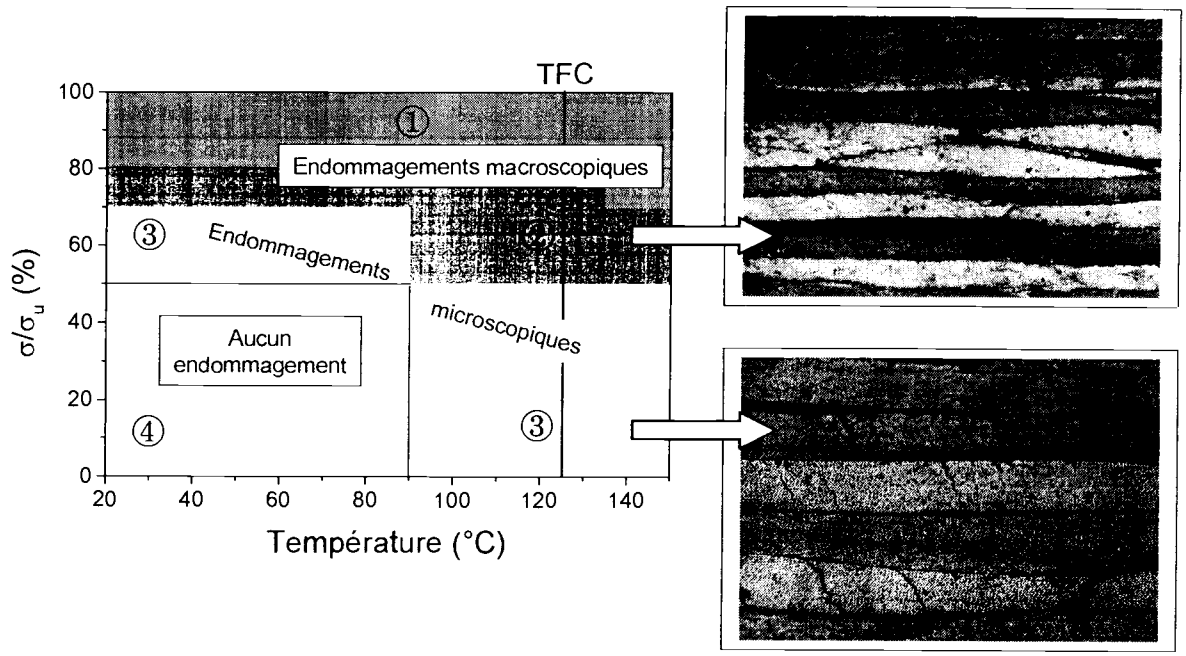


Figure IV-30 : Carte d'endommagement sous sollicitation de fluage - Composites RTM (±45°)

5.2.2. Composites APC-2

Pour cette classe de matériau, nous avons déjà souligné que la visualisation des dégradations apparaissant au sein des composites suite à l'application d'une sollicitation mécanique était rendue délicate en raison d'un phénomène important de recouvrance de la déformation dès que l'on décharge l'éprouvette. Par exemple, si l'on sollicite une éprouvette en fluage à 23°C et pour une contrainte supérieure à 90% de la contrainte ultime, la vitesse de fluage mesurée est importante : l'éprouvette arrive en moins d'une dizaine de minutes en "butée" du montage et accuse des niveaux de déformations importants. Elle est aussitôt déchargée, observée par microscopie optique puis laissée sous l'objectif et observée à nouveau une dizaine d'heures plus tard.
En comparant les deux photographies obtenues, nous constatons que :

× le "cadrage" n'est plus le même, en raison du "retour" de l'éprouvette vers une position moins déformée,

× certaines fissures se sont refermées et ne sont plus visibles.

De même que pour l'étude de l'endommagement en flexion monotone, nous avons donc observé les faces latérales des éprouvettes par microscopie optique (après polissage "poussé" - pâte diamantée 1 µm) tout en imposant une déformation à l'échantillon, afin de "réouvrir" des fissures éventuellement refermées. Compte tenu des difficultés pratiques liés à ce type de manipulations (problèmes de planéité), les résultats énoncés dans ce paragraphe sont à considérer avec la plus grande prudence.

Comme pour la flexion monotone, un seul et unique type de dégradation est mis en évidence sur éprouvette après sollicitation de fluage, quelque soit les conditions thermomécaniques : la fissuration matricielle. Les fissurations intra-laminaires sont les plus

fréquemment observées. La fissuration interlaminaire est beaucoup plus rare et ne concerne que les niveaux de sollicitation mécanique très sévères.

Plus précisément :

① A 23 °C, une multifissuration intralaminaire et quelques fissures interlaminaires (progression "en escalier") sont observées pour des niveaux "extrêmes" de contrainte appliquée (> 90% σ_u).

② A 90°C, seules quelques fissurations intralaminaires sont mises en évidence pour les niveaux de contraintes les plus élevés (> 90% σ_u).

③ A 135 et 150°C, aucun endommagement n'est observé, quelque soit la contrainte appliquée et même pour les éprouvettes présentant une zone de fluage tertiaire.

Pour toutes les conditions thermomécaniques considérées dans cette étude, nous avons également observé les éprouvettes par microscopie électronique à balayage : aucune information supplémentaire n'est apportée.

Contrairement aux composites RTM, les APC-2 présentent une grande aptitude à la déformation, cette dernière étant accrue lorsque la température d'essai augmente. Nous avons d'ailleurs montré au cours du chapitre II (§.3.3.) que la déformation à rupture de la matrice PEEK était bien plus grande que celle de l'époxyde, et ce quelque soit la température considérée (comparaison des composites UD(90°)).
La fissuration va donc se produire bien plus tard dans le cas d'une matrice thermoplastique puisque précédée d'un important phénomène de plasticité. Ce phénomène est en outre d'autant plus marqué que la température est élevée.
Ceci explique également que les fissurations matricielles soient beaucoup moins nombreuses que dans le cas des composites RTM, et qu'aucun délaminage ne soit observé, les éprouvettes arrivant vraisemblablement en "butée" du montage bien avant d'atteindre des niveaux de déformations tels que ces dégradations apparaissent.

Les observations effectuées n'apportent donc pas suffisamment d'éléments pour une identification et une bonne compréhension des mécanismes d'endommagements mis en jeu au sein des APC-2 (±45°).

5.2.3. Synthèse

L'étude de l'endommagement suite à l'application d'une sollicitation de fluage a conduit à l'élaboration d'une carte d'endommagement pour les composites RTM (±45°). Elle décrit de façon globale les mécanismes de dégradations rencontrés selon les conditions de sollicitation thermomécanique considérées.
Cette carte permet également de prévoir l'allure des courbes de fluage, celle-ci étant en effet directement liée à l'endommagement :

× Pour les zones ① et ②, un phénomène de fluage accéléré sera observé. Dans certains cas de sollicitations particulièrement sévères pour lesquelles des endommagements macroscopiques apparaissent dès la mise en charge, le fluage stationnaire sera quasi inexistant.

× Pour les zones ③ et ④, les courbes de fluage présentent un stade transitoire suivi d'un fluage stationnaire. Notons que pour des durées d'application de la charge bien supérieures à celles considérées dans cette étude, un fluage accéléré peut bien entendu apparaître suite à la coalescence de microendommagements.

En ce qui concerne les stratifiés APC-2 (±45°), l'étude conduite jusqu'à présent n'a pas permis l'élaboration d'une carte d'endommagement, les dégradations étant plus difficiles à détecter que pour les composites RTM. Néanmoins, une fissuration matricielle a été mise en évidence. Ce phénomène se rencontre beaucoup plus rarement que dans les RTM : les fissures sont de façon générale moins nombreuses et plus étroites. Par ailleurs, aucun délaminage n'a été observé. Nous avons attribué ces observations au fait que la matrice PEEK était bien plus ductile que l'époxyde des RTM, donc limitait le mécanisme de fissuration matricielle et retardait vraisemblablement l'apparition de délaminages.

6. CONCLUSION

Les diverses techniques utilisées dans ce chapitre pour la caractérisation de l'endommagement ont conduit à une description précise des mécanismes intervenant pour des sollicitations monotone ou de fluage.

1. La matrice RTM6 et les composites RTM UD(90°) rompent de façon brutale, dès l'apparition des premiers endommagements (fissures matricielles). De bonnes propriétés interfaciales sont par ailleurs sont révélées, pour les composites RTM UD(90°), par la présence de languettes de cisaillement aux espaces inter-fibres (faciès de rupture, M.E.B.).
   De plus, l'étude réalisée en spectrométrie mécanique a mis en évidence une augmentation de micro défauts au sein de la matrice RTM6 après sollicitation de fluage. Dans le cas des RTM UD(90°), une tendance contraire est observée : nous l'avons attribuée à un effet d'interface.

2. Les fractographies (M.E.B.) réalisées sur APC-2 UD(90°) ont montré une modification importante du comportement de la matrice PEEK avec la température d'essai : on constate une ductilité prononcée à partir de 135°C.
   Les variations enregistrées par spectrométrie mécanique avant / après sollicitation de fluage révèlent la présence de dégradations au sein de la matrice PEEK après sollicitation mécanique (augmentation de la mobilité moléculaire). Les hypothèses d'une augmentation de la concentration de micro défauts et d'un affaiblissement de la zone interfaciale ont été envisagées.

3. Les mécanismes d'endommagement des stratifiés RTM (±45°) ont été identifiés avec précision grâce aux techniques d'émission acoustique et de mesures de variations de propriétés électriques en cours d'essai de flexion monotone à 23°C. Les résultats, confrontés aux observations des faces latérales des éprouvettes par microscopie optique

ont permis de détecter des fissures matricielles et des délaminages. L'enchaînement des mécanismes d'endommagement est le même, que l'on se place dans des conditions de sollicitation monotone ou de fluage : une fissuration matricielle intralaminaire apparaît, et progresse "en escalier" (fissuration interlaminaire) pour finalement conduire à la formation de délaminages étendus.
Ces diverses observations permettent l'élaboration d'une carte d'endommagement pour le domaine d'expérimentation considéré en fluage : les mécanismes intervenant pour diverses conditions de sollicitation sont identifiés avec précision. Cette carte permet également de prévoir l'allure des courbes de fluage. Enfin, elle synthétise l'ensemble des éléments nécessaires à une modélisation adaptée du comportement à long terme. Ceci fait l'objet du chapitre suivant.

4. Dans le cas des APC-2 (±45°), l'étude menée par suivi in situ d'endommagement (en flexion monotone à 23°C) a permis la détection de fissures matricielles. Les observations par microscopie optique ont confirmé ce résultat. Ces mêmes dégradations ont été identifiées après sollicitation de fluage pour certaines conditions thermomécaniques. De plus, et dans les deux cas de sollicitation, aucun délaminage n'a été observé (contrairement aux RTM (±45°)). Ceci a été attribué à la plus grande ductilité de la matrice PEEK qui, de par une plasticité prononcée, va impliquer un "retard" dans l'apparition des processus de fissuration. Les niveaux de déformation atteints au cours des différents essais mécaniques ne sont vraisemblablement pas suffisants pour que l'on observe un délaminage.
Cependant, les difficultés liées à la visualisation des endommagements ont gêné à l'élaboration d'une carte d'endommagement fiable. A ce stade de l'étude, nous manquons donc d'éléments pour envisager une modélisation rigoureuse du comportement à long terme des APC-2 (±45°), notamment pour des températures d'essai de 135 et 150°C où de grandes incertitudes subsistent.

CHAPITRE V

Modélisation

1. PRINCIPAUX MODELES 141

1.1. APPROCHES PHÉNOMÉNOLOGIQUES 142
1.1.1. Modélisation du comportement linéaire 142
1.1.1.1. Théorie des stratifiés et loi des mélanges 142
1.1.1.2. Principe de superposition de BOLTZMAN 145
1.1.1.3. Modèles rhéologiques 146
1.1.2. Modélisation du comportement non linéaire 146
1.1.2.1. Modèles rhéologiques 146
1.1.2.2. Loi puissance de FINDLEY 147
1.1.1.3. Théorie de SHAPERY 147
1.1.1.4. Principes de superposition (PSTT, PSTTC) et modélisation 148
1.2. MODÈLE MICROMÉCANIQUE DE PEREZ 149

1.3. SYNTHÈSE 149

2. PREVISION DU COMPORTEMENT A LONG TERME 150

2.1. PRINCIPE DE SUPERPOSITION TEMPS - TEMPÉRATURE - CONTRAINTE 150
2.1.1. Matrice RTM6 150
2.1.2. Composites RTM UD(90°) 153
2.1.3. Stratifiés (±45°) 155
2.1.4. Synthèse 156

2.2. APPROCHE MICROSTRUCTURALE - Comportement en fluage des matériaux RTM 157
2.2.1. Définition et détermination des paramètres 157
2.2.2. Cas des stratifiés (±45°) 161
2.2.3. Prévision du comportement à long terme 162

3. CONCLUSION 164

Introduction

L'utilisation de structures composites dans des domaines comme la construction aéronautique, le génie civil... est souvent limitée par le manque de compréhension de leur comportement sur du long terme. Les durées de vie en service pour de telles applications se chiffrent en effet souvent en dizaines d'années, durées pendant lesquelles les pièces sont généralement soumises à différentes conditions de chargement mécanique et environnementale. Dans ce contexte, la nécessité d'une caractérisation accélérée du comportement en fluage et d'une modélisation fiable du comportement à long terme apparaît comme une priorité.

La méthodologie expérimentale suivie lors de cette étude, les résultats qu'elle a permis d'obtenir, ainsi que les précautions à prendre lors de l'utilisation de ces derniers ont été examinés en détail au cours des chapitres précédents.

Au cours de ce chapitre, nous rappelerons quelques éléments bibliographiques concernant les différents modèles couramment utilisés et les possibilités qu'ils offrent en termes "d'intégration" des paramètres expérimentaux. Deux d'entre eux seront ensuite choisis pour des raisons que nous expliciterons. La validation de ces modèles par comparaison des prévisions avec les résultats expérimentaux obtenus sur essais "longs" sera effectuée.
Enfin, nous discuterons des deux approches choisies, notamment en termes de fiabilité et de simplicité d'utilisation, et conclurons sur les modifications à apporter à la méthodologie expérimentale pour accroître son efficacité.

Le cas des composites APC-2 ne sera pas abordé dans ce chapitre. En effet, les résultats obtenus jusqu'à présent sur ces matériaux, en termes d'apparition et de propagation d'endommagement, ne sont pas suffisamment précis pour délimiter le domaine de sollicitation thermomécanique à considérer pour la modélisation, cette dernière n'intégrant pas l'aspect endommagement. En outre, l'étude de la matrice PEEK "seule" n'a pas été réalisée.

1. PRINCIPAUX MODELES

La prévision du comportement à long terme de structures composites fait l'objet d'une littérature abondante. Certaines études (KONDO 1994, PERREUX 1994) mettent en œuvre des méthodes numériques (type éléments finis) reposant un formalisme mathématique complexe. Nous avons cependant choisi de focaliser notre attention sur des modèles "phénoménologiques", plus simples à manipuler et donnant une description plus "physique" que mathématique du comportement.
L'excellente synthèse de SCOTT et coll. (1995) répertorie de façon très complète les modèles couramment utilisés. Néanmoins, les auteurs n'abordent, dans leur article, que l'aspect phénoménologique du comportement viscoélastique. Nous avons également recensé de nombreux travaux concernant la modélisation du comportement à long terme par son aspect "microstructural".

1.1. Approches phénoménologiques

Parmi les théories "macromécaniques" de la viscoélasticité, les plus fréquemment rencontrées sont : les modèles phénoménologiques (rhéologie et principe de superposition de Boltzman), les modèles de Findley et Schapery, et les classiques lois des mélanges.

1.1.1. Modélisation du comportement linéaire

1.1.1.1. Théorie des stratifiés et loi des mélanges

De nombreux articles concernent la prédiction des propriétés finales d'un composite à partir de celles de ses constituants de base et de leur répartition dans le volume du matériau. Divers modèles sont élaborés pour la description du comportement élastique. Leur extension au cas viscoélastique repose sur le "Principe de Correspondance" (HASHIN, 1970).

Composites UD (0°)

Le comportement mécanique d'un matériau composite constitué de fibres longues renforçant une matrice polymérique dépend bien évidemment de l'angle que fait la sollicitation par rapport à la direction des fibres. La loi des mélanges suppose la continuité des contraintes (ou des déformations) à l'interface fibre-matrice (hypothèse d'une interface parfaite). Ainsi, le module du composite sera uniquement fonction des modules des constituants (fibres et matrice) et de leurs fractions volumiques respectives.

Pour le modèle parallèle de VOIGT (Figure V-1), le module longitudinal d'un composite UD(0°) , E_l, est donné par la relation :

$$E_l = E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m \qquad \text{(V.1)}$$

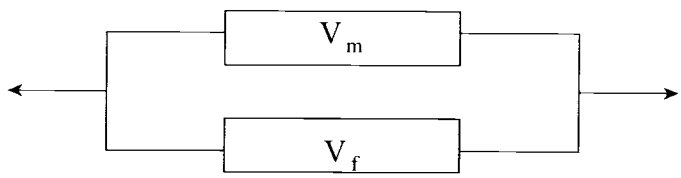


Figure V-1 : Modèle parallèle de Voigt

Son application aux composites étudiés donne les résultats suivants :

	E_l calc. (GPa)	E_l exp. (GPa)	V_f (%)	E_f (GPa)	E_m (GPa)
RTM UD(0°)	**143 ± 3**	109,3	0,60 ± 0,2	240 (*)	2,9 (*)
APC-2 UD(0°)	**139,5 ± 4,5**	101,8	0,60 ± 0,2	230 (**)	3,6 (**)

Tableau V-1 : Calcul du module longitudinal par un modèle de Voigt
(*) Données fournisseur, (**) KENNY 1995, VAUTEY 1993

× Composites RTM UD(0°): La valeur calculée est largement supérieure à celle obtenue expérimentalement. Nous pouvons attribuer cet écart, non seulement à l'hypothèse de Voigt (interface parfaite) et aux problèmes de mésalignement des fibres au sein des composites industriels, mais surtout au fait que la valeur expérimentale est obtenue en flexion trois points. Nous avons en effet souligné (Chapitre II) que ce type d'essai conduisait la plupart du temps à une sous estimation des grandeurs mécaniques mesurées de par les sur-contraintes localisées engendrées au droit de la panne centrale. Ceci implique une rupture prématurée des éprouvettes (en compression, i.e. mode de rupture non intrinsèque aux CFRP UD (0°)).

× Composites APC-2 UD(0°) : Les mêmes raisons que celles données pour les RTM peuvent expliquer l'écart observé entre valeurs calculées et expérimentales.

Composites UD(90°)

Lorsque le composite est sollicité perpendiculairement aux fibres, la matrice agit pour une partie en parallèle (fraction volumique V_{mp}), et pour l'autre, en série (fraction volumique V_{ms}). Les modèles "série-parallèle" (Figure V-2) supposent que la contrainte est constante dans chacune des phases. Un paramètre ajustable permet de fixer la répartition entre matrice en série et matrice en parallèle. KHAVANDI (1997) remplace ce paramètre par une équi-répartition de la matrice autour des fibres, c'est-à-dire :

$$V_{mp} = 1 - \sqrt{V_f} \qquad \text{(V.2)}$$

et $$V_{ms} = \sqrt{V_f} \cdot \left(1 - \sqrt{V_f}\right) \qquad \text{(V.3)}$$

Le module transversal est alors donné par :

$$E_t = E_m \cdot \frac{E_m \cdot \sqrt{V_f} \cdot \left(1 - \sqrt{V_f}\right) + E_f \cdot \left(1 - \sqrt{V_f} + V_f\right)}{E_m \cdot \sqrt{V_f} + E_f \cdot \left(1 - \sqrt{V_f}\right)} \qquad \text{(V.4)}$$

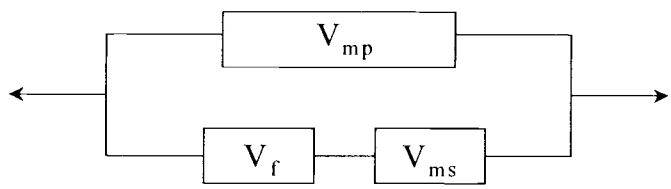


Figure V.2 : Modèle "série-parallèle" (KHAVANDI, 1997)

Les valeurs obtenues par application de cette relation au cas de nos composites transverses sont consignées dans le tableau V-2.

× Pour les RTM UD(90°) : Le modèle "série-parallèle" donne donc une bonne approximation du module transversal de nos composites, bien que la valeur obtenue soit légèrement supérieure à celle déterminée expérimentalement.

Soulignons par ailleurs que la valeur calculée par le modèle simple de REUSS est très inférieure à celle obtenue expérimentalement : bien que le rôle de la matrice soit prépondérant pour les propriétés transverses, l'interface fibre-matrice semble également avoir une influence non négligeable.

× Pour les APC-2 UD(90°), on obtient une valeur légèrement supérieure à la valeur expérimentale. Le modèle de REUSS donne une valeur beaucoup plus faible pour le module transversal, ce qui tend à confirmer le rôle prépondérant de l'interface au sein des composites APC-2.

	E_t calc. (GPa)	E_t Reuss (GPa)	E_t exp. (GPa)	V_f (%)	E_f (GPa)	E_m (GPa)
RTM UD(90°)	**10,3 ± 0,6**	7,1 ± 0,3	8,9	0,60 ± 0,2	240 (*)	2,9 (*)
APC-2 UD(90°)	**12,5 ± 0,7**	8,8 ± 0,4	10,3	0,60 ± 0,2	230 (**)	3,6 (**)

Tableau V-2 : Calcul du module transversal par un modèle "série-parallèle"
(*) Données fournisseur, (**) KENNY 1995, VAUTEY 1993

Stratifiés (±45°)

Le principe de correspondance (HASHIN, 1970) implique que les méthodes d'analyse des problèmes élastiques peuvent être utilisées pour trouver les solutions des transformées de Laplace des équations viscoélastiques (ZAÏDI, 1982).
Une autre méthode (appelée "quasi-élastique"), plus simple mais qui ne s'applique qu'aux problèmes quasi-statiques, consiste à approcher la solution viscoélastique par une solution élastique où toutes les constantes élastiques sont remplacées par les modules et complaisances viscoélastiques correspondants.
La théorie classique des stratifiés peut ainsi être étendue à l'étude du comportement en fonction du temps. Dans cette approche, les contributions de base au fluage sont évaluées ou obtenues expérimentalement. Le comportement en fluage pour des conditions "off-axis" est ainsi défini grâce à des relations de transformation similaires à celles classiquement utilisées dans la détermination des propriétés élastiques. On suppose alors l'égalité des vitesses de fluage dans chaque pli du stratifié.

Ce type d'analyse est relativement simple lorsque la distribution de contrainte au sein du composite reste constante pendant la durée de fluage. Si ce n'est pas le cas, c'est-à-dire si la distribution de contrainte varie (transfert de contrainte entre fibres et matrice, différence des vitesses de fluage entre deux plis adjacents), l'analyse devient complexe et requière une réévaluation en continu de l'état de contrainte "réel" au sein du matériau pour assurer la compatibilité des déformations (SCOTT, 1995). Cette approche, très globale, fait l'objet de divers travaux concernant l'étude de stratifiés (LILHOLT 1988, DILLARD 1989, ZHANG et ZAO 1989, 1990).

Si l'on applique le principe de correspondance pour le calcul des modules de cisaillement G_{lt} à partir des données expérimentales de spectrométrie mécanique et par application du modèle de REUSS, on arrive (pour les deux classes de composites) à des valeurs très

inférieures à ce que l'on mesure classiquement (environ 2,9 GPa pour les deux matériaux). Nous avons donc préféré considérer les valeurs de la littérature (KENNY, 1995). Les autres caractéristiques du pli unidirectionnel sont connues par l'expérience (Tableau V-3) et le coefficient de Poisson est pris égal à 0,3.

	RTM	APC-2
E_l (GPa)	109,3	101,8
E_t (GPa)	8,9	10,3
G_{lt} (GPa)	5	5,5

Tableau V-3 : Caractéristiques du pli unidirectionnel

Le module longitudinal des stratifiés (±45°) est ensuite calculé par un modèle de stratifié classique. On obtient les valeurs suivantes :

	$E_{(\pm 45°)}$ calc. (GPa)	$E_{(\pm 45°)}$ exp. (GPa)
RTM (±45°)	15,7	20
APC-2 (±45°)	17,35	14,7

Tableau V-4 : Calcul du module longitudinal des stratifiés (± 45°) par la théorie des stratifiés

Pour les APC-2 (± 45°), la valeur expérimentale est inférieure à celle donnée par la théorie des stratifiés. Cet écart peut être expliqué par le type d'essai mécanique considéré (flexion trois points) qui tend à sous-estimer la valeur du module en raison de la présence d'une composante de cisaillement non négligeable (Chapitre II).

En revanche, on constate pour les RTM (± 45°), que la valeur calculée est largement inférieure à la valeur expérimentale. Ce résultat est contraire à la tendance attendue et peut être expliqué en considérant que l'interface fibre-matrice est particulièrement rigide.
Ce point a déjà été évoqué au paragraphe précédent consacré aux UD(90°). Les résultats obtenus en flexion trois points à température ambiante sur RTM UD(90°) et matrice RTM6 (Chapitre II) vont dans le même sens : on mesure des valeurs de 122 et 107 MPa pour la matrice RTM6 et le composite UD(90°) respectivement. Ces deux valeurs étant relativement proches, on peut penser qu'elle traduisent une bonne qualité de l'interface fibre-matrice. La plasticité de la matrice va donc intervenir pour une part importante dans le processus de rupture des composites UD(90°). Cette hypothèse a d'ailleurs été confortée par l'observation de languettes de cisaillement (M.E.B.) qui traduisent une importante déformation en cisaillement de la matrice aux espaces interfibres (Chapitre IV, §.4.1.).

1.1.1.2. Principe de superposition de BOLTZMAN

Le principe de superposition de Boltzman est simple et très utile à l'étude des polymères. Il suppose que la réponse d'un matériau à une sollicitation donnée est indépendante de l'histoire mécanique antérieure. Il établit que la somme des déformations dépendantes du

temps résultant de l'application de diverses contraintes successives est égale à la déformation résultant de l'application de la somme de ces contraintes. Son expression mathématique est la suivante :

$$\varepsilon(t) = D_0 \cdot \sigma + \int_0^t D_t(t-\tau) \cdot \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} \cdot d\tau \qquad \text{(V.5)}$$

avec: D_o, *complaisance initiale*
$D_t(t)$, *composante dépendante du temps de la complaisance de fluage*
σ, *contrainte appliquée*

Son application n'est valable que dans le cas de la viscoélasticité linéaire.
Certains auteurs ont modifié l'équation générale de ce principe en incorporant, par exemple, un facteur de glissement pour considérer les effets de la température.

LEADERMAN (1943), FINDLEY et LAI (1976) ont également développé des "principes de superposition modifiés" (PSM) pour considérer le comportement viscoélastique non-linéaire.

1.1.1.3. Modèles rhéologiques

Les principaux modèles rhéologiques utilisés pour la représentation du comportement viscoélastique de polymères et composites sont donnés en annexe 2.

Différents travaux montrent que le modèle de Burgers à quatre éléments permet une bonne modélisation du comportement en fluage (JOYE 1993, PINDERA 1990, ALTHOF 1982). Il permet de retrouver les trois composantes de la déformation (Annexe 2) : élastique, viscoélastique et viscoplastique (les deux premières étant entièrement recouvrables). Le comportement viscoélastique est prépondérant pour les temps courts, tandis qu'aux temps plus longs, la composante viscoplastique devient majoritaire.
Des méthodes analytiques basées sur la description du comportement des composites à matrice polymère par une combinaison appropriée d'éléments de Voigt et de Maxwell sont également souvent utilisées (PAPANICOLAOU, 1980).

Ces différents modèles rhéologiques présentent l'avantage d'une grande simplicité d'utilisation. Nous avons cependant vu au chapitre III que le comportement des CFRP (à l'exception des UD(0°)) était non linéaire sur du long terme pour des conditions classiques de sollicitation. Il faut alors considérer des approches différentes.

1.1.2. Modélisation du comportement non linéaire

1.1.2.1. Modèles rhéologiques

De nombreux auteurs reprennent les modèles rhéologiques cités précédemment et intègrent la non linéarité en considérant que les paramètres dépendent des conditions de sollicitation (CEYSSON 1996, BRULLER 1987).

1.1.2.2. Loi puissance de FINDLEY

Cette loi empirique, développée par FINDLEY (1967) est une des plus largement utilisées pour la description du comportement en fluage de matériaux composites (ZUREICK 1995, WOO 1994, ZHU 1994, MOTTRAM 1993, DILLARD 1989, 1987). Sous la forme la plus générale, elle s'écrit de la façon suivante :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \varepsilon_t \cdot t^n \qquad \text{(V.6)}$$

avec: $\varepsilon(t)$, *déformation totale*

ε_0, *déformation élastique initiale fonction de la contrainte et de la température*

ε_t, *coefficient dépendant de la contrainte et de la température*

n, *constante du matériau indépendante de la contrainte et de la température*

t, *temps après mise en charge*

Les termes dépendant de la contrainte appliquée (ε_0, ε_t) sont souvent exprimés sous forme hyperbolique, et peuvent être étendus à des séries polynomiales de la contrainte.
Une autre forme également très utilisée de cette loi s'écrit (YEN 1989, GUEDRA-DEGEORGES 1991) :

$$\varepsilon(\sigma,T,t) = \sigma\left[D_0(\sigma,T) + D_t(\sigma,T)\cdot t^n\right] \qquad \text{(V.7)}$$

avec: $\varepsilon(t)$, *déformation de fluage totale*

T, *température*

σ, *contrainte appliquée*

D_0, *complaisance instantanée de fluage, fonction non linéaire de la contrainte et de la température*

D_t, *amplitude de la complaisance de fluage transitoire, fonction non linéaire de la contrainte et de la température*

n, *coefficient indépendant du temps, de la contrainte et de la température*

On trouve dans la littérature, de nombreux exemples d'application de cette loi à la modélisation du fluage de composites (BANK et MOSSALAM 1990, YEN 1985, HOLMES 1980).

1.1.2.3. Théorie de SHAPERY

L'équation de SHAPERY est une équation constitutive viscoélastique non-linéaire dérivée des principes fondamentaux de la thermodynamique des systèmes irréversibles. Elle est utilisée pour l'étude de composites unidirectionnels (Annexe 14).
Des essais de fluage et de recouvrance sont nécessaires à la détermination expérimentale des paramètres entrant dans la constitution de ce modèle. Certains auteurs utilisent des méthodes graphiques (GUEDRA-DESGEORGES, 1991), d'autres des méthodes numériques (AUGL 1987, 1985, BRINSON 1986).
Ce modèle est couramment utilisé pour la modélisation du fluage de composites Carbone/Epoxyde (BRINSON 1986, 1984) et Carbone/PEEK (BRÜLLER 1995, CARDON 1989, 1988).

Certains auteurs (ZHANG et XIANG 1992, SUN 1993) ont étendu son utilisation à la modélisation de la viscoplasticité et de l'endommagement en incorporant un terme supplémentaire dans l'équation constitutive.

1.1.2.4. Principes de superposition (PSTT, PSTTC) et modélisation

Tous les principes de superposition couramment employés pour la description du comportement en fluage de composites reposent sur le fait que la température, la contrainte, l'humidité... ont un effet accélérant sur le fluage. L'objectif est alors de pouvoir prévoir le comportement à long terme à partir d'essais courts (Chapitre III, §.3.).
Le PSTT s'énonce de la façon suivante : On suppose que le matériau présente un comportement thermo-rhéologique simple, c'est-à-dire que lorsque la température varie d'un niveau T_0 à un niveau T_1, la distribution des temps de relaxation se "décale" simplement le long de l'échelle de temps tout en gardant la même forme. Augmenter la température revient donc à multiplier l'échelle de temps par un facteur a_T . La complaisance de fluage mesurée au bout d'un temps t, à une température T, peut être reliée à la complaisance de fluage mesurée à une température de référence T_0 par la relation :

$$D(T_0, t) = D\left(T, \frac{t}{a_T}\right) \qquad \text{(V.8)}$$

avec a_T, facteur de glissement horizontal

Le PSTTC combine les effets accélérants de la contrainte et de la température (BRINSON, 1986, 1982, 1980, 1978) et permet la prévision du comportement à long terme pour une sollicitation thermomécanique donnée (σ_1, T_1) à partir d'essais réalisés pour (σ, T). Ce principe stipule que les caractéristiques du matériau pour un état thermomécanique donné et un temps fixé sont les mêmes pour un état thermomécanique différent si l'on fait varier le temps de façon appropriée. On peut donc relier la complaisance de fluage, mesurée au bout d'un temps t et pour (σ_1, T_1) à la complaisance pour une sollicitation thermomécanique de référence (σ, T) :

$$D(t, T_1, \sigma_1) = D(t / a_T.a_\sigma, T, \sigma) \qquad \text{(V.9)}$$

Avec : a_T, facteur d'équivalence temps-température
a_σ, facteur d'équivalence temps-contrainte.

A une augmentation de temps correspond donc une augmentation de température et/ou de contrainte, et inversement. L'application de ces principes suppose donc l'unicité de l'évolution structurale du matériau, de l'échelle moléculaire au nivau mésoscopique de l'endommagement.

Cette méthode d'extrapolation est largement utilisée et conduit généralement à des bons résultats. On trouve de nombreux exemples d'application dans la littérature. Certains couplent l'extrapolation des résultats par application des PSTT et PSTTC à une modélisation type FINDLEY (BRINSON, MORRIS et YEOW, DILLARD 1987, YEN 1985, GRAMOLL

1990). D'autres suivent le même type de démarche en préférant le modèle de SCHAPERY à celui de FINDLEY (BRINSON 1985, 1986).

1.2. Modèle micromécanique de PEREZ

Les modèles micromécaniques s'attachent à relier les phénomènes de mobilité moléculaire aux grandeurs macroscopiques déterminées expérimentalement. L'objectif est de mieux comprendre les phénomènes à l'origine de la déformation plastique macroscopique dans les matériaux amorphes en considérant les phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire. L'analyse des propriétés mécaniques est par conséquent étroitement liée à la microstructure du matériau. L'ensemble de ces modèles fait l'objet de nombreuses publications. Les travaux de LADOUCE (1995) et QUINSON (1995) en offrent une synthèse très complète.

Le modèle de PEREZ relie les propriétés macroscopiques aux mouvements moléculaires et considère le polymère amorphe comme un empilement de monomères contenant des zones de désordre (PEREZ, 1989, 1992). L'évolution de ces défauts sous l'action d'une contrainte de cisaillement conduit à une expression de la complaisance de cisaillement. Il permet une bonne modélisation du fluage de composites Carbone/Epoxyde (RETOURNE-ROCHAT, 1991).

1.3. Synthèse

Rappel des principaux résultats obtenus en fluage

Les chapitres III (§.4.) et IV nous ont apporté des informations capitales quant aux phénomènes à prendre en compte pour la modélisation (post - réticulation, dégradation thermique et vieillissement physique en cours de fluage, plasticité et apparition d'endommagements micro- et macroscopiques).

Le tracé des courbes isochrones à partir des données brutes de fluage, ainsi que celui des vitesses (en zone II) en fonction de la contrainte appliquée ont montré que les matériaux étudiés étaient sollicités dans le domaine non linéaire quelques soient les conditions de sollicitation thermomécanique considérées.

Par ailleurs, pour les composites RTM UD(90°) et les quatre températures considérées, les courbes expérimentales de fluage montraient un comportement classique, avec une zone de fluage transitoire suivie d'une zone de fluage stationnaire. Pour cette configuration d'éprouvette, le fluage tertiaire n'apparaît pas.
En revanche, pour les stratifiés RTM (±45°), le fluage accéléré est observé pour les hauts niveaux de sollicitation thermomécaniques. Nous avons montré qu'il correspondait à un endommagement micro- ou macroscopique des éprouvettes. Pour les composites APC-2 (±45°), le fluage tertiaire est également observé mais une description précise des mécanismes de dégradations intervenant dans cette zone n'a pu être donnée, notammment pour les températures de 135 et 150°C.

Les composites APC-2 UD (90°) et la matrice RTM6 présentent également un fluage tertiaire pour des conditions sévères de sollicitation. L'intervalle de temps concerné est cependant très réduit : la rupture des éprouvettes survient peu après le passage de la zone II à la zone III.

Nous avons vu que la prévision du comportement à long terme de matériaux composites pouvait faire appel à différents types de méthodes, les plus répandues étant phénoménologiques (§.1.). Dans cette étude, une approche basée sur le principe de superposition temps-température-contrainte, sera appliquée au cas de la matrice RTM6 et des composites RTM. Elle sera complétée par une analyse selon le modèle microstructural de PEREZ.

Notons d'ores et déjà que pour ces matériaux, et notamment pour les stratifiés (±45°), certains résultats obtenus dans des conditions thermomécaniques que nous préciserons ne peuvent être utilisés pour la modélisation.

2. PREVISION DU COMPORTEMENT A LONG TERME

2.1. Principe de superposition Temps - Température - Contrainte

Plusieurs essais ont été conduits pour les conditions thermomécaniques fixées au chapitre III. A l'aide de ces différents essais une courbe maîtresse est construite selon la méthodologie décrite au paragraphe 1.1.2.4.

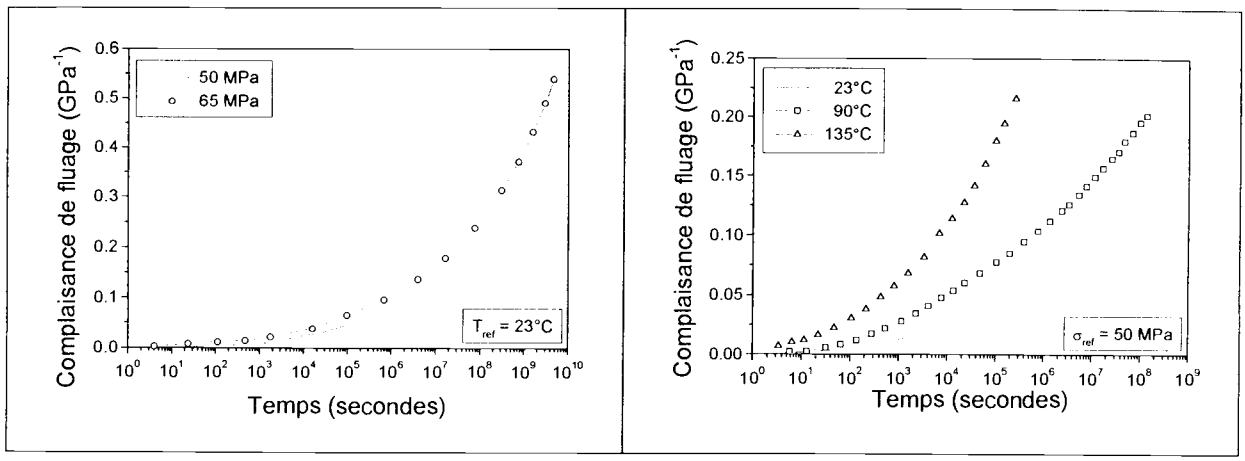
Rappelons que les températures de 135 et 150°C font intervenir des phénomènes de post-réticulation et de dégradation thermique en cours d'essai de fluage (Chapitre III, §.4.3.). Ces phénomènes n'impliquent cependant pas de modification de l'allure des courbes expérimentales pour la configuration transverse. Nous pouvons donc utiliser les résultats de fluage obtenus à ces températures pour la construction des courbes maîtresses.

En pratique cependant, les essais réalisés à 150°C présentent souvent des durées trop courtes pour permettre une détermination précise des coefficients a_σ : nous ne considèrerons donc pas ce niveau de température.

2.1.1. Matrice RTM6

Les figures V-3.a et V-3.b présentent les courbes maîtresses respectivement obtenues pour:

- une température de référence (23°C) et deux valeurs de la contrainte appliquée,
- une contrainte de référence (50 MPa) et les trois températures (23, 90 et 135°C).



(a) (b)

Figure V-3 : Courbes maîtresses obtenues pour (a) T_{ref} = 23°C, (b) σ_{ref} = 50 MPa - Matrice RTM6

La courbe maîtresse à 150°C et 50 MPa n'a pas été tracée en raison des très faibles durées des essais conduits à cette température.

La courbe maitresse globale (50 MPa et 23°C) est représentée sur la figure suivante. Nous lui avons superposé une courbe expérimentale obtenue pour des temps "longs" dans cette configuration thermomécanique. On note un bon accord entre la courbe prévue par le PSTTC et les points expérimentaux.

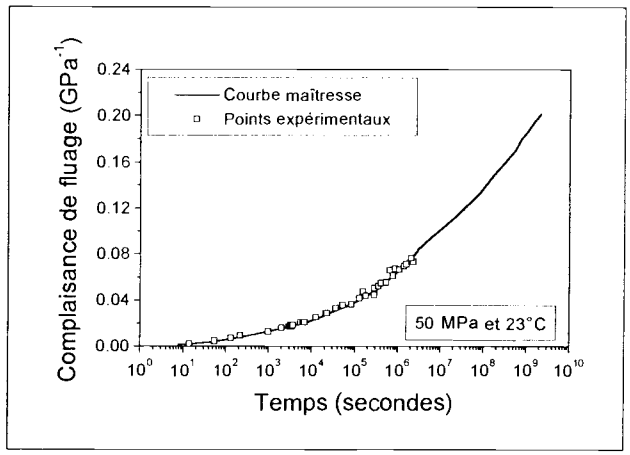


Figure V-4 : Courbe maîtresse obtenue par le PSTTC pour 23°C et 50 MPa - Matrice RTM6

Facteurs d'équivalence Temps-Température et Temps-Contrainte

× Dans le domaine de transition vitreuse, les facteurs a_T suivent une loi du type W.L.F. En revanche, à l'état vitreux (ce qui est le cas ici), ils suivent une loi d'Arrhénius :

$$\log(a_T) = \frac{\Delta H}{2{,}303R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) \qquad \text{(V.10)}$$

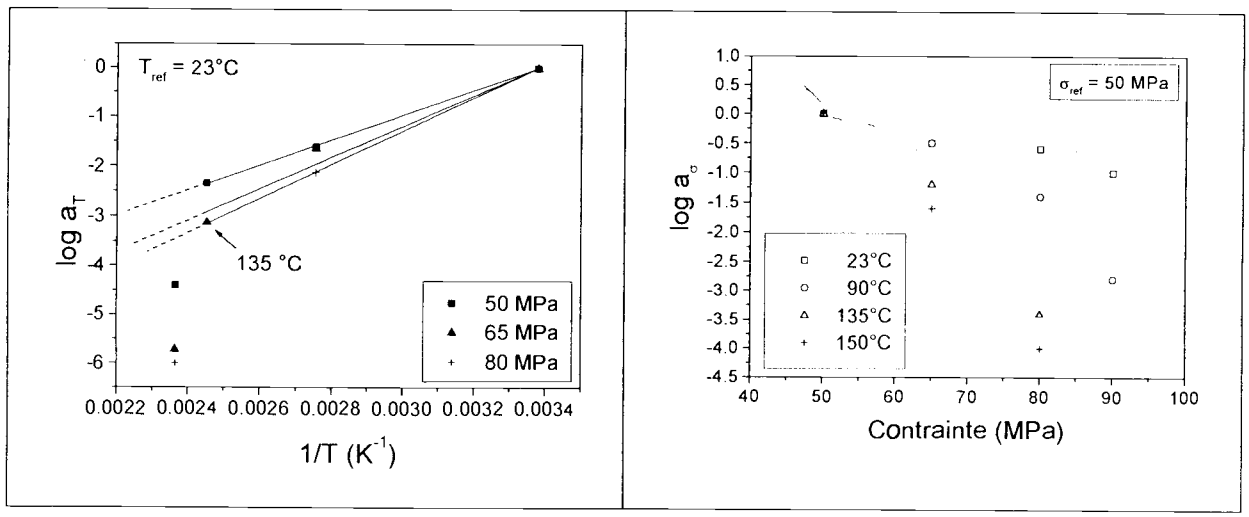
Avec : ΔH, énergie d'activation (kJ/mol)
R, constante des gaz parfaits ($8,32.10^{-3}$ kJ/mol.K)
T, température de l'essai (K)
T_{ref}, température de référence (K)

× Le facteur d'équivalence Temps-Contrainte a_σ varie linéairement avec la contrainte appliquée (BRINSON, 1984) :

$$\log(a_\sigma) = A - B\sigma \qquad \text{(V.11)}$$

Avec : A et B constantes, et σ contrainte appliquée.

Ainsi le tracé des courbes log a_T = f(1/T) pour différents niveaux de contrainte (Figure V-5.a), et de log a_σ= f(σ) pour différentes températures (Figure V-5.b) permet de déterminer les paramètres intervenant dans les relations V.10 et V.11.
Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux V-5 et V.6.



(a) *(b)*

Figure V-5 : Facteurs d'équivalence (a) a_T, (b) a_σ- Matrice RTM6

σ (MPa)	**50**	**65**	**80**
ΔH (kJ/mol)	50 ± 0	60 ± 4	65 (*)

Tableau V.5 : Energies d'activation (Relation V.10) - Matrice RTM6
(*) Uniquement 2 points pour le calcul de ΔH

	A	**B**
23°C	1,1 ± 0,3	0,023 ± 0,004
90°C	3,6 ± 1	0,067 ± 0,015
135°C	5,8 ± 1,3	0,113 ± 0,019
150°C	6,8 ± 1	0,133 ± 0,015

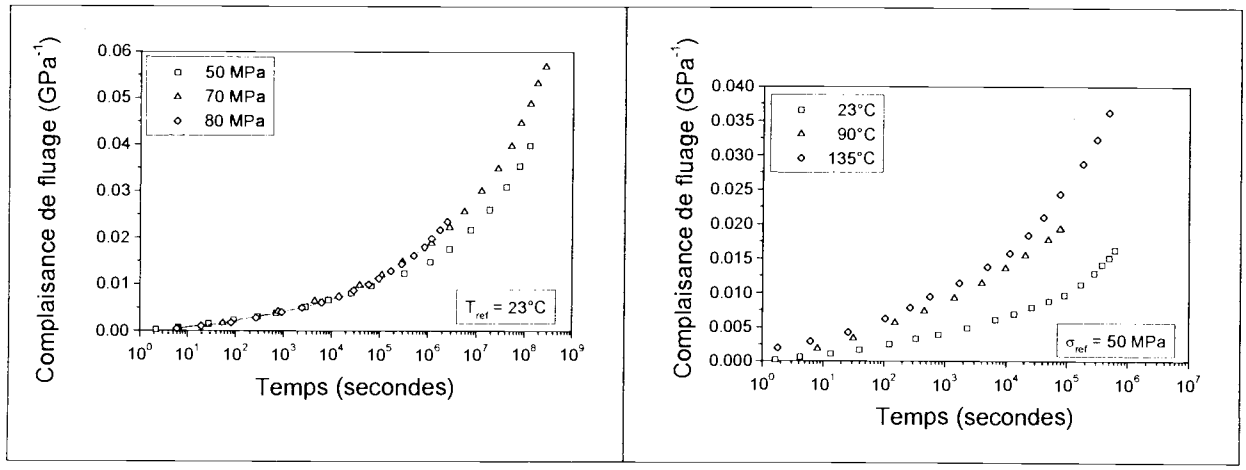
Tableau V.6 : Constantes A et B de la relation V.11 - Matrice RTM6

Nous pouvons remarquer que la relation d'Arrhénius ne s'applique visiblement pas dans tout le domaine de température considéré : pour 150°C, il faudrait vraisemblablement appliquer une équation de type WLF, cette température se situant peu avant la zone de transition principale α (Chapitre II, §.2.1.1.).

Par ailleurs, nous constatons une forte dépendance des facteurs a_T et a_σ avec la température et la contrainte appliquée, ces deux paramètres ayant un effet synergique.

2.1.2. Composites RTM UD(90°)

Nous avons suivi la même démarche que pour la matrice RTM6. Les courbes maîtresses obtenues pour la même configuration thermomécanique de référence (23°C et 50 MPa) sont données sur les figures suivantes :



(a) (b)

Figure V-6 : Courbes maîtresses obtenues pour (a) Tref = 23°C, (b) sref = 50 MPa Composites RTM UD(90°)

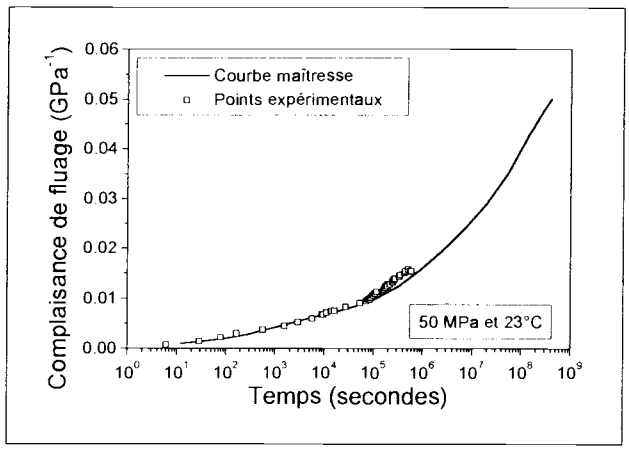


Figure V-7 : Courbe maîtresse obtenue par le PSTTC pour 23°C et 50 MPa Composites RTM UD(90°)

Comme pour la RTM6, la courbe maîtresse à 150°C et 50 MPa n'a pas été tracée en raison des très faibles durées des essais conduits à cette température.
Nous avons calculé les coefficients des relations V.10 et V.11 (Figure V.8): les valeurs obtenues sont consignées dans les tableaux suivants.

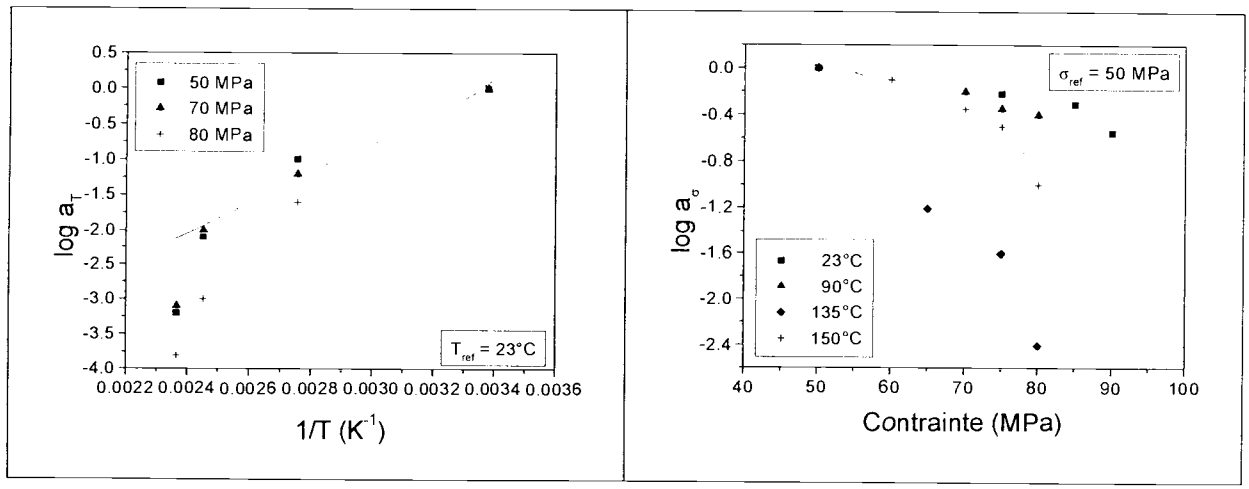
σ (MPa)	50	70	80
ΔH (kJ/mol)	49 ± 6	48 ± 5	64 ± 5

Tableau V.7 : Energies d'activation (Relation V.10) - Composites RTM UD(90°)

	A	B
23°C	0,64 ± 0,18	0,012 ± 0,002
90°C	0,64 ± 0,18	0,012 ± 0,002
135°C	3,7 ± 0,7	0,07 ± 0,01

Tableau V.8 : Constantes A et B de la relation V.11 - Composites RTM UD(90°)

Nous constatons que l'effet de la contrainte (log a_σ) est indépendant de la température lorsque l'on passe de 23 à 90°C (Figure V-8.b) : pour ces deux températures, la relation entre log a_σ et la contrainte appliquée est une droite unique.
Cette observation n'est plus valable quand on passe à 135°C : l'effet synergique de la contrainte et de la température devient alors flagrant.



(a) (b)

Figure V-8 : Facteurs d'équivalence (a) a_T, (b) a_σ- Composites RTM UD(90°)

Ici encore, l'évolution de a_T tend à s'éloigner d'une loi d'Arrhénius pour 150°C. Ce phénomène est moins marqué que dans le cas de la matrice RTM6, vraisemblablement en raison de l'effet rigidificateur des fibres.

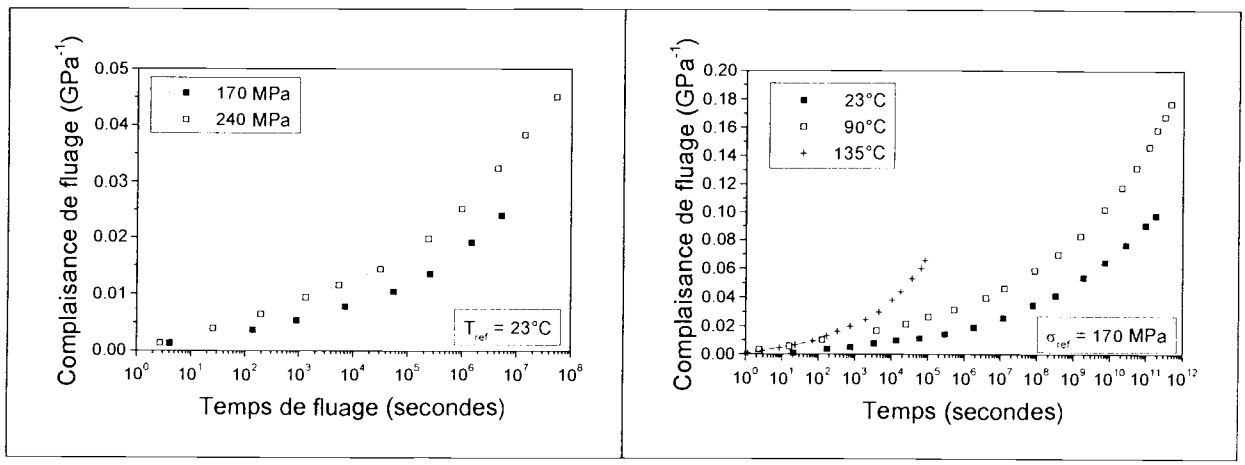
2.1.3. Stratifiés (±45°)

Nous avons constaté lors de l'étude du comportement en fluage que l'apparition de dégradations modifiait l'allure des courbes expérimentales. Pour appliquer le PSTTC, nous avons donc éliminé les essais réalisés dans les conditions thermomécaniques pour lesquelles l'apparition de dégradations avait été observé (Chapitre IV, carte d'endommagement). Les conditions de sollicitation thermomécanique prises en compte pour la modélisation sont les suivantes :

- × $\sigma \leq 300$ MPa, 23°C
- × $\sigma \leq 240$ MPa, 90°C
- × $\sigma \leq 170$ MPa, 135°C

La température de 150°C ne sera pas considérée.

Les courbes maîtresses ainsi obtenues sont représentées sur les figures V-9 et V-10.



(a) (b)

Figure V-9 : Courbes maîtresses obtenues pour (a) T_{ref} = 23°C, (b) σ_{ref} = 170 MPa
Composites RTM (±45°)

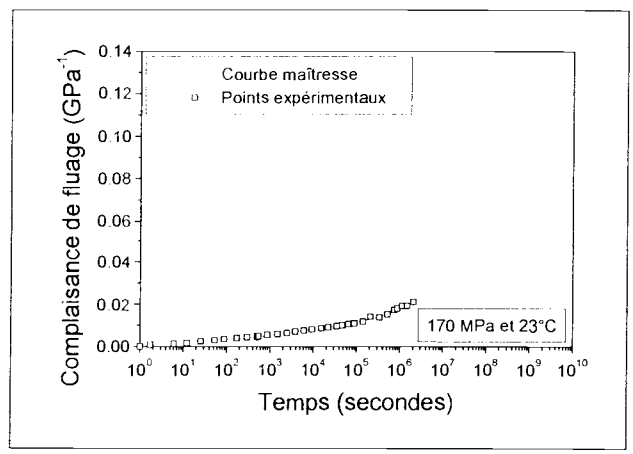
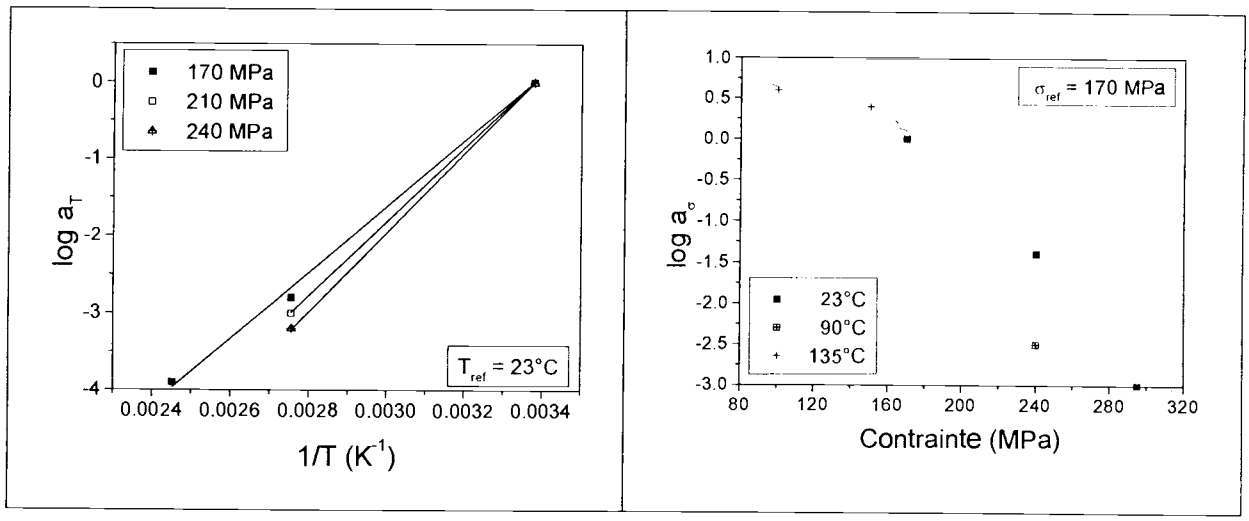


Figure V-10 : Courbe maîtresse obtenue par le PSTTC pour 23°C et 170 MPa
Composites RTM (±45°)

L'évolution des facteurs de translation a_T et a_σ est donnée sur la figure V-11.



(a) (b)

Figure V-11 : Facteurs d'équivalence (a) a_T, (b) $a\sigma$ - Composites RTM (±45°)

Les valeurs calculées pour les paramètres des équations V.10 et V.11 sont données dans les tableaux suivants :

	A	B
23°C	4,8 ± 0,6	0,027 ± 0,002
90°C	9,5 (*)	0,054 (*)
135°C	1,61 ± 0,24	0,009 ± 0,001

Tableau V.9 : Constantes A et B de la relation V.11 Composites RTM (±45°)
(*) Uniquement 2 points pour le calcul de A et B

σ (MPa)	**170**	**240**
ΔH (kJ/mol)	49 ± 6	48 (*)

Tableau V.10 : Energies d'activation (Relation V.10) - Composites RTM (±45°)
(*) Uniquement 2 points pour le calcul de ΔH

2.1.4. Synthèse

La construction de courbes maîtresses à partir des courbes de fluage (configuration thermomécanique de référence fixée à 50 MPa et 23°C) est en bon accord avec les points expérimentaux. Néanmoins, l'usage de cette technique purement graphique introduit, malgré sa simplicité de principe et la cohérence des résultats obtenus, une incertitude importante sur les valeurs des coefficients de translation.

2.2. Approche microstructurale du comportement en fluage des matériaux RTM

2.2.1. Définition et détermination des paramètres

Comme nous l'avons vu précédemment le comportement mécanique d'un composite sollicité perpendiculairement aux fibres est essentiellement contrôlé par le comportement de la matrice. Un modèle établi pour les polymères doit donc pouvoir décrire le fluage d'un tel matériau.

Le modèle de Perez utilisé pour rendre compte du comportement dynamique sous sollicitations cycliques (Annexe 15) de matériaux polymères est d'abord un modèle de fluage où la complaisance anélastique $J_{an}(t)$ dépendante du temps est donnée par l'expression :

$$J_{an}(t) = A_n\left(1 - \exp - \left(\frac{t}{\tau_m}\right)^k\right) + A_{vp}\left(\frac{t}{\tau_m}\right)^h \qquad (V.12)$$

où : A_n *est la déformation anélastique maximale sous la contrainte appliquée,*

k et h des paramètres reliés aux corrélations entre déplacements locaux,

$A_{vp} = A_n h^{-1} k^{h/k}$ *un paramètre réglant le taux de déformation viscoplastique*

τ_m *est un temps caractéristique. Ce temps est donné par la relation suivante :*

$$\tau_m = \left(\tau_\beta k t_0^{k-1}\right)^{1/k} \qquad (V.13)$$

τ_β *est le temps de relaxation associé au processus* β *supposé dans cette théorie être à la base de l'ensemble du comportement non élastique de la matrice*

t_0 *est un paramètre d'échelle qui rend compte de la distance (en fréquence ou en température) entre la relaxation* β *et la relaxation* α.

A basse température, le mécanisme élémentaire de la déformation est fortement assisté par la contrainte appliquée et τ_β est donc fonction à la fois de la température et de la contrainte (PEREZ, 1992). Dans l'hypothèse d'une barrière de potentiel parabolique, il vient :

$$\tau_\beta = \tau_{0\beta} \exp\left(\frac{U_\beta}{kT}\left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^{3/2}\right) \qquad (V.14)$$

où σ est la contrainte appliquée et σ_0 la contrainte permettant le franchissement à 0°K de la barrière de potentiel entre deux configurations sans activation thermique. La contrainte σ_0 est de l'ordre de $G_0/2\pi$, G_0 étant le module à 0°K.

Les données nécessaires à l'exploitation du modèle sont pour la plupart accessibles par spectrométrie mécanique (Tableau V-11).

× L'énergie d'activation apparente U_β et le temps de relaxation associé au processus β, $\tau_{0\beta}$ sont estimés à partir d'essais menés sous sollicitations dynamiques en fréquence.

× Le module, G_0 à 0°K est donné par extrapolation du modèle de Cole-Cole dans la zone de transition β

× Les paramètres h et k, sont déterminés à partir du tracé de Cole-Cole dans le domaine de la transition α.

× τ_0 est obtenu dans l'hypothèse où la viscosité de la matrice à la température de transition vitreuse est de l'ordre de 10^{12} Pas (PEREZ, 1990).

Il serait nécessaire, en toute rigueur, d'effectuer un calcul pas à pas de l'expression (V.12) pour tenir compte de l'évolution de la concentration en défauts de la matrice avec la déformation. Néanmoins, dans ce travail, les températures d'essai restant bien inférieures à la température de transition vitreuse (de l'ordre de 210°C), et les déformations anélastiques globales ne dépassant pas 10^{-2}, la concentration en défauts est donc supposée stable et les paramètres h et k seront considérés comme constants (SALVIA, 1998). Ce point sera d'ailleurs vérifié par l'expérience.

La figure V-12 représente le tracé de Cole-Cole pour la matrice RTM6. L'allure des courbes expérimentales montre clairement que c'est un modèle biparabolique limité qui convient le mieux à la description du comportement qui peut donc être représenté par la relation :

$$G^*(i\omega) = G_r + \frac{G_l - G_r}{1 + (i\omega\tau)^{-k} + C\,(i\omega\tau)^{-h}} \qquad (V.15)$$

Le modèle de Pérez (1992) permet d'attribuer une signification physique à chacun des paramètres de cette équation.

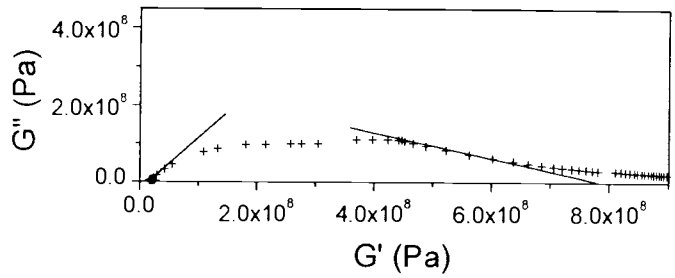


Figure 12 : Diagramme de Cole-Cole et détermination des paramètres h et k - Matrice RTM6

Le Tableau V-11 regroupe les valeurs des paramètres h, k et des modules instantané (G_l) et relaxé (G_r). Le paramètre k garde une valeur constante en passant de la matrice pure au composite. Cependant, il faut noter que la présence de la relaxation ω rend délicate la détermination de ce paramètre.

	k	h	G_r (MPa)	G_l (MPa)
Matrice RTM6	0,20	0,47	26	100
RTM UD(90°)	0,20	0,42	200	1600

Tableau V-11 : Paramètres du modèle biparabolique limité

En négligeant en première approximation la contribution viscoplastique et pour les temps courts, il vient :

$$J_{an}(t) \approx A_n \left(\frac{t}{\tau_{in}}\right)^k \qquad (V.16)$$

dont la représentation dans le plan logJ, logt est une droite de pente k.

Il est intéressant de remarquer que cette pente et la cinétique du fluage qui lui est associée dépendent directement des effets de corrélation hiérarchiques qui gouvernent l'extension des micro-domaines cisaillés. L'accroissement de ces effets de corrélation entraînerait donc une diminution de la vitesse de fluage par la diminution du paramètre k (SALVIA, 1998).

La Figure V-13 donne les résultats obtenus sur le composite transverse aux quatre niveaux de température et pour différents niveaux de contrainte dans le plan logJ - logt. Le comportement en fluage du composite UD90° peut être effectivement dans la majorité du domaine de temps décrit par une droite dans le plan logJ - logt.

Pour certaines courbes la partie linéaire est précédée d'une zone d'accommodation plus ou moins étendue où le fluage est plus rapide. Ce phénomène peut être attribué à des difficultés de mise en charge. Les zones linéaires, en revanche, sont dans leur ensemble parallèles avec une pente k de 0,20.
La valeur de ce paramètre k est équivalente à celle déterminée par spectrométrie mécanique et utilisation d'un modèle biparabolique limité (Tableau V-11). L'hypothèse évoquée plus haut paraît donc raisonnable.

Cette hypothèse est encore confirmée par l'examen du comportement de la matrice sollicitée dans des conditions similaires de température et de contrainte (Figure V-14). L'évolution de la complaisance J(t) peut également être représentée par une droite de pente 0,20 dans le plan log(J) - log(t).

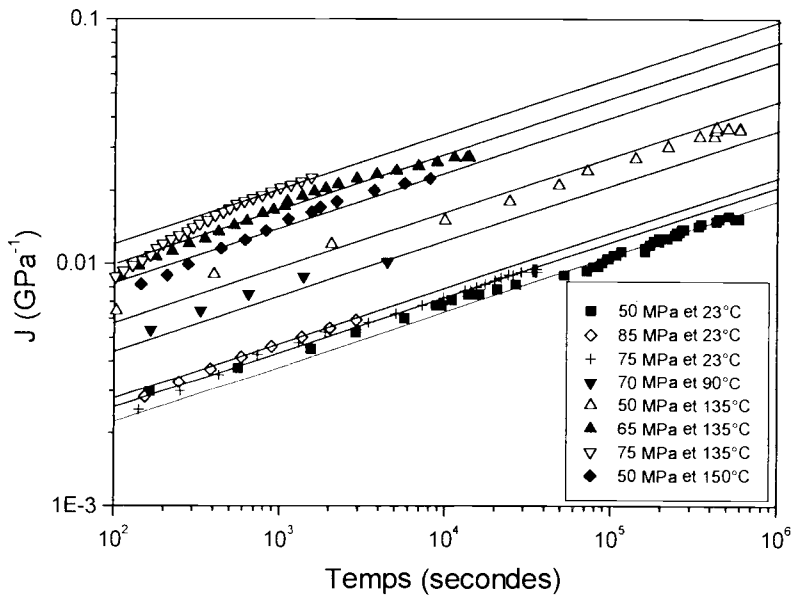


Figure V-13 : Diagramme Complaisance / Temps - Composites RTM UD(90°)

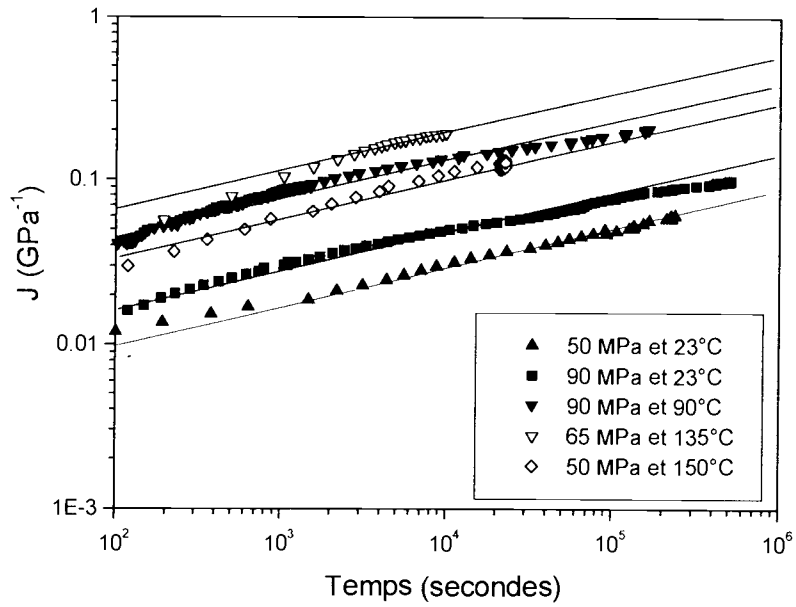


Figure V-14 : Diagramme Complaisance / Temps - Matrice RTM6

Le comportement en fluage de la matrice contrôle donc intégralement celui du composite. On peut écrire à partir des résultats expérimentaux à 23°C et 50 MPa :

$$J_{an}^{c}(t) = 0{,}25 \cdot J_{an}^{m}(t) \qquad \text{(V.17)}$$

où J_{an}^{c} et J_{an}^{m} sont respectivement les complaisances anélastiques du composite UD(90°) et de la matrice.

Connaissant le comportement au fluage de la matrice nous devrions, en principe, être en mesure de prévoir le comportement du composite à l'aide d'un modèle de type Schaeffer (1964). La complaisance est alors donnée par l'expression :

$$J_c = J_m \frac{(v_f(1-v_{mp})^{-1}(J_f - J_m) + J_m) + J_m}{v_{mp} v_f (1-v_{mp})^{-1}(J_f - J_m) + J_m} \qquad \text{(V.17)}$$

En première approximation, cette expression peut s'appliquer à une situation de fluage en remplaçant J_m par J_m (t) complaisance de la matrice fonction du temps. Cette expression se simplifie en remarquant que la complaisance des fibres, J_f est petite devant celle de la matrice J_m . L'expression V.17, où on ne conserve que la partie anélastique de la complaisance devient alors (SALVIA, 1998):

$$J_{an}^{c}(t) = J_{an}^{m}(t) \frac{(1 - v_f(1-v_{mp})^{-1})}{(1 - v_{mp} v_f (1-v_{mp})^{-1})} \qquad \text{(V.18)}$$

Avec un fraction volumique V_f =0,6 de fibres de 7 µm de diamètre disposées régulièrement suivant un réseau hexagonal, il vient : $J^c_{an}(t) = 0,361\ J^m_{an}(t)$

La présence du renfort diminue donc davantage l'amplitude de la complaisance anélastique que ne le prévoit le modèle. Cet écart peut s'expliquer en remarquant que la présence des fibres perturbe considérablement le champ de contrainte et de déformation qui ne peut vraisemblablement être appréhendé que par une approche plus complexe de type éléments finis couplée à une loi de déformation locale (PEIJS, 1996).
Nous prendrons en compte cette complexité ainsi que l'inhomogénéité des contraintes associées à l'essai de flexion trois points par un ajustement du paramètre A_n sur les courbes expérimentales à partir de résultats obtenus au bout d'une semaine (on s'affranchit de la zone de mise en charge et on reste dans le domaine viscoélastique).
L'identification de A_n conduit à des valeurs qui paraissent ne pas dépendre du niveau de contrainte appliquée mais semblent évoluer comme l'inverse de la température ainsi que le prévoit le modèle. Cependant des études complémentaires sont nécessaires pour préciser ce point.

2.2.2. Cas des stratifiés (±45°)

La même démarche est appliquée au cas des stratifiés (±45°). Comme pour le PSTTC, nous ne considérons que les niveaux de sollicitation thermomécanique pour lesquels aucun endommagement n'est décelé (§.2.1.3.). Dans ces conditions, le comportement en fluage du composite (±45°) peut également être décrit par une droite dans le plan logJ - logt, toujours avec une pente de 0,20 (Figure V-15).
Le paramètre h, déterminé par spectrométrie mécanique et tracé d'un diagramme de Cole-Cole est de 0,31.

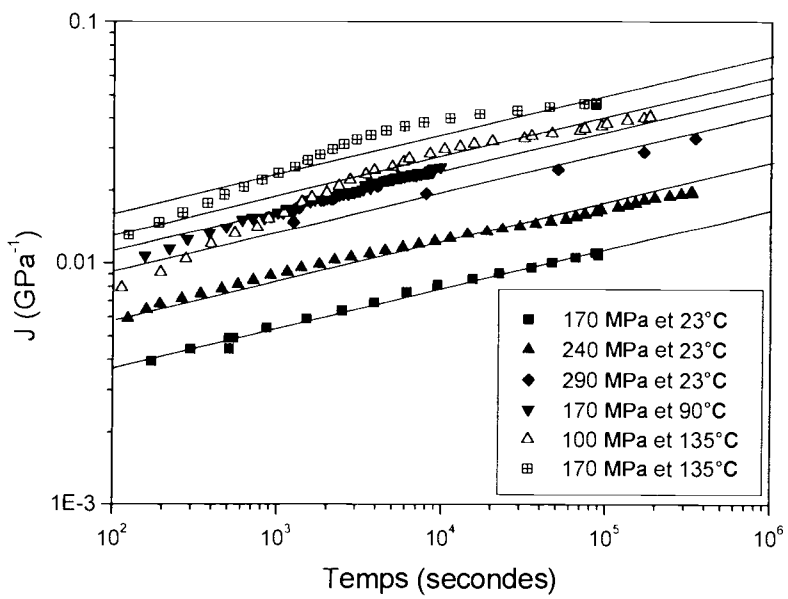


Figure V-15 : Diagramme Complaisance / Temps - Composites RTM (±45°)

2.2.3. Prévision du comportement à long terme

A titre d'exemple nous avons calculé la complaisance anélastique jusqu'à 10^7 minutes dans les conditions où ont été tracées les courbes de prévision basées sur les approches précédentes (23°C et 50 MPa pour la matrice et les UD(90°), 170 MPa pour les stratifiés (±45°)).

La comparaison (Figures V-16 à 18) entre les différentes méthodes montre que ce modèle physique établi à partir des donnés du Tableau V-12 (et pour lequel l'identification du paramètre ajustable An a été effectuée à partir de résultats obtenus au bout d'une semaine), se situe dans la zone d'erreur de la courbe maîtresse tracée dans le cadre du modèle phénoménologique, du moins pour ce qui concerne le cas de la matrice RTM6 et des UD(90°).

Il paraît ainsi constituer une approche assez sûre pour l'extrapolation aux temps longs (6 à 10 ans) et ne demande en principe que des essais limités à une semaine.

Pour les stratifiés (±45°), on note au delà de 10^6 secondes, une déviation du modèle par rapport à la courbe prévue par le PSTTC. Cet écart traduit une sur estimation de la viscoplasticité et peut s'expliquer par une rotation des fibres en cours d'essai de fluage. Il faut de plus souligner que ces deux approches ne permettent en aucun cas de prévoir l'endommagement.

	k	h	Uβ (J)	σ/σ0	τ0β (s)	τ0 (s)	An (GPa^{-1})
RTM6	0,2	0,47	$9{,}8006e^{-20}$	0,084	$3{,}4066e^{-16}$	$9{,}9956e^{-13}$	1,50
UD(90°)	0,2	0,42	$9{,}8006e^{-20}$	0,084	$3{,}4066e^{-16}$	$9{,}9956e^{-13}$	0,37
(±45°)	0,2	0,31	$9{,}8006e^{-20}$	0,287	$3{,}4066e^{-16}$	$9{,}9956e^{-13}$	0,0004

Tableau V-12 : Paramètres du modèle de PEREZ pour la matrice RTM6 et les composites RTM

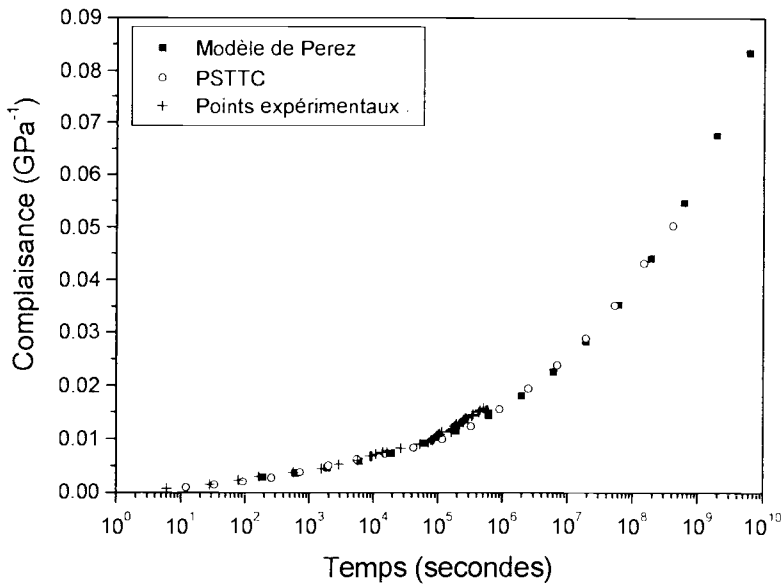


Figure V-16 : Complaisance en fonction du temps - Comparaison du PSTTC et du modèle de PEREZ Composites RTM UD(90°)

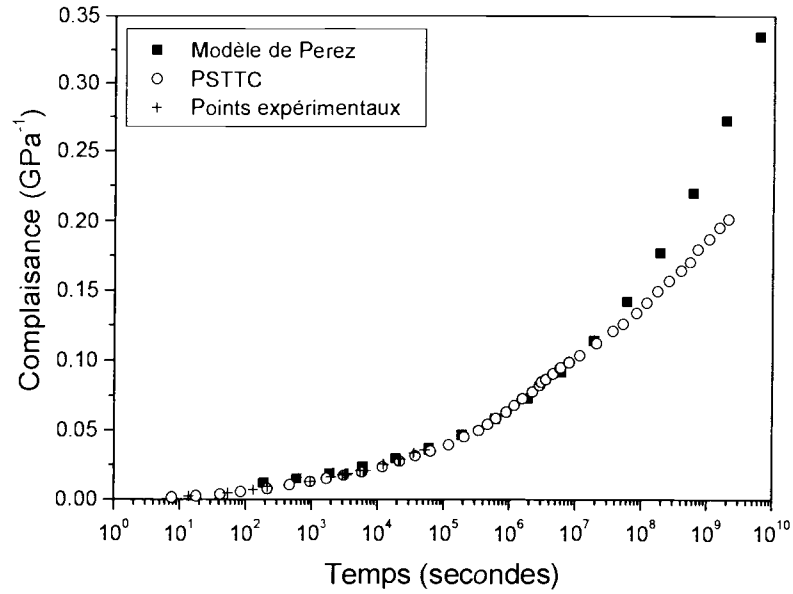


Figure V-17 : Complaisance en fonction du temps - Comparaison du PSTTC et du modèle de PEREZ Matrice RTM6

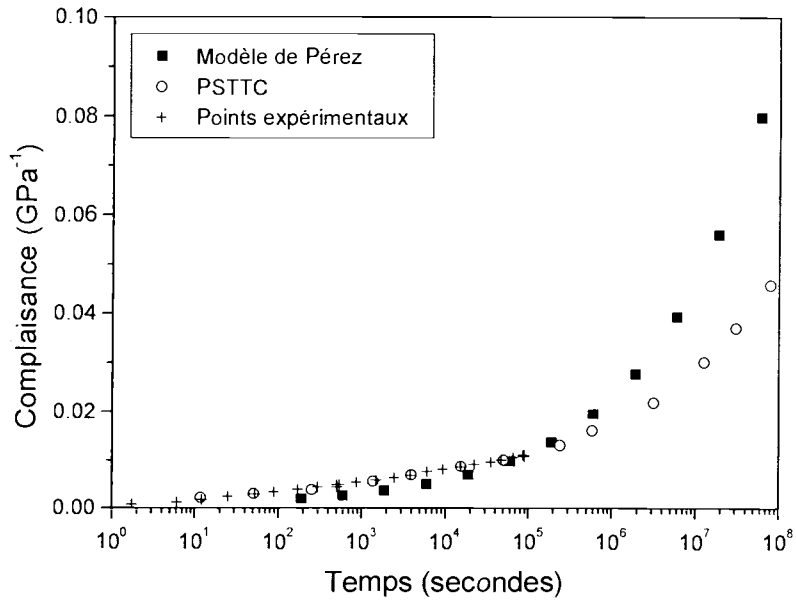


Figure V-18 : Complaisance en fonction du temps - Comparaison du PSTTC et du modèle de PEREZ Composites RTM (±45°)

3. CONCLUSION

Les deux approches choisies pour la modélisation du comportement à long terme des matériaux RTM donnent globalement un bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur essais longs.

Dans le cas composites (UD 90°), nous avons vu que la rupture apparaissait brutalement et que la quasi totalité de la déformation à rupture pouvait par conséquent être attribuée à l'écoulement viscoélastique et viscoplastique de la matrice.
Le principe de superposition Temps-Température-Contrainte a été appliqué à cette configuration d'éprouvette ainsi qu'à la matrice RTM6, et cette approche phénoménologique a été complété par une analyse microstructurale. Cette dernière permet la prise en compte des phénomènes de mobilité moléculaire et leurs conséquences sur le comportement viscoélastique et viscoplastique des polymères amorphes.
Par ailleurs, l'analyse des résultats montre l'importance du coefficient k (associé dans le modèle de Perez (1992) aux effets de corrélation réglant l'extension des "microdomaines cisaillés"). Le comportement macroscopique à long terme est donc directement relié à cette caractéristique fondamentale du polymère. Cependant, ces extrapolations ne tiennent bien évidemment pas compte d'une éventuelle rupture matricielle qui est la seule à se déformer dans le cas des UD(90°). Ces approches pourraient par conséquent être améliorées par l'utilisation d'un modèle de déformation et de rupture de la matrice.

En ce qui concerne les stratifiés, l'étude a été limitée au cas où aucun endommagement n'apparaissait au sein du matériau. La prise en compte de ce paramètre passe donc par l'utilisation couplée d'une approche microstructurale, comme celle que nous venons de détailler qui s'attacherait à décrire les phénomènes de viscoélasticité et de viscoplasticité, et d'une autre, mésoscopique, décrivant l'endommagement.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La connaissance de la durabilité de pièces de structure composites est essentielle à la généralisation de leur utilisation dans des secteurs de pointe tels que l'aéronautique et spatiale. Plus particulièrement, l'étude de leur comportement en fluage devient primordiale lorsqu'elles sont soumises en service à de hauts niveaux de contrainte et des conditions de sollicitation environnementales (température, humidité...) sévères. Or, cet aspect est encore loin d'être maîtrisé en raison du développent récent de ces matériaux et du manque de retour d'informations sur du long terme que cela implique.

Pour palier à ce manque, des méthodes de caractérisation accélérée du comportement en fluage ont été adoptées. Ces dernières reposent sur le fait que certains paramètres expérimentaux ont un effet accélérant sur le fluage des matériaux composites à matrice organique et permettent par conséquent de fournir des données pour la prévision du comportement à long terme à partir d'essais réalisés en laboratoire sur du court terme. La problématique réside alors dans les limites de l'extrapolation des résultats obtenus en conditions accélérées aux conditions réelles d'utilisation.

Il est alors évident que la définition du domaine d'expérimentation est une étape essentielle à l'obtention de résultats exploitables pour une modélisation ultérieure.

Deux classes de matériaux sont considérées dans ce travail. La première concerne des composites à matrice thermodurcissable élaborés par une méthode relativement récente d'injection de résine dans un tissu de fibres de carbone (Resin Transfer Moulding). La seconde (APC-2) fait intervenir un autre type de matrice polymérique : le PEEK, thermoplastique semi-cristallin. Les composites à matrice thermoplastique sont encore peu utilisés pour des applications hautes performances comparativement à leurs homologues à matrice thermodurcissable. En effet, les difficultés liées à leur élaboration ont pendant longtemps constitué une gêne à une utilisation plus généralisée.
A l'heure actuelle, il devient primordial de progresser dans la connaissance de leur comportement mécanique, et notamment sur du long terme, afin d'améliorer la tolérance aux dommages des composites à matrice organique.

Au delà d'une comparaison entre les deux types de composites, cette étude se propose de caractériser les mécanismes de dégradations intervenant dans le cas d'une matrice ductile, cas des thermoplastiques, par rapport au comportement plus fragile des thermodurcissables. Le domaine d'expérimentation défini à l'issue de l'étude préliminaire du chapitre II devait par conséquent englober les deux classes de composites.

L'essai mécanique considéré est la flexion trois points, qui présente l'avantage d'une grande simplicité de mise en œuvre. Néanmoins, les modes de sollicitation des éprouvettes pour cette configuration d'essai sont bien plus complexes que ceux intervenant dans des essais de traction par exemple. L'importance du rôle du rapport L/h vis-à-vis des mécanismes d'endommagement et de rupture a par conséquent été soigneusement évalué afin de cerner avec précision les modes de sollicitation prépondérants pour les conditions d'essai choisies.

Nous nous sommes donc placés dans des conditions où la matrice au sein des composites unidirectionnels est majoritairement sollicitée en traction-compression, tandis que pour les stratifiés (±45°), une importante contribution du cisaillement est à considérer.

Une fois les conditions opératoires pour les essais mécaniques fixées, nous nous sommes consacrés à la description du comportement thermomécanique des composites RTM et APC-2 et de la matrice RTM6. Les températures caractéristiques de ces différents systèmes ont été déterminées par spectrométrie mécanique et analyse thermomécanique statique. Ces deux techniques, d'une grande simplicité de mise en œuvre ont apporté de nombreuses informations.

Par spectrométrie mécanique, nous avons non seulement pu situer les zones de transition principale (passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique), mais également caractérisé l'état microstructural de la matrice au sein des composites. Il s'est avéré que la matrice RTM6 et les composites RTM présentaient un phénomène de sous-réticulation, d'ailleurs plus marqué dans le cas des composites que pour la matrice "seule". Ceci suggère donc, pour la suite de l'étude, une possible évolution structurale des matériaux en cours d'essai de fluage conduits à "hautes températures". En effet, une partie des réactifs constituant la matrice thermodurcissable n'a visiblement pas participé à la réaction de réticulation et est par conséquent susceptible de réagir ultérieurement.
Une caractérisation similaire conduite sur APC-2 (la matrice PEEK "seule" n'étant pas considérée dans cette étude) met en évidence une cristallinité non négligeable de la matrice thermoplastique révélée par la faible amplitude de la transition principale (de l'ordre de 35% selon les données fournisseur et la littérature).

L'analyse thermomécanique statique complète ces résultats en donnant accès aux températures de fléchissement sous charge constante, qui définissent la température à partir de laquelle les phénomènes de relaxation intervenant au sein de la matrice entraînent une diminution des propriétés mécaniques macroscopiques.

A l'issue de cette étape de caractérisation thermique, nous sommes donc en mesure de fixer quatre niveaux de température (dont la température ambiante) adaptés à une caractérisation accélérée du comportement en fluage. Ces températures ont ainsi été fixées à 23, 90, 135 et 150°C. Les deux plus hauts niveaux semblent vraisemblablement élevés pour les composites APC-2 puisque la zone de transition vitreuse de la matrice PEEK se situe aux environs de 165°C. Ceci a d'ailleurs été confirmé par l'expérience, à différents stades de l'étude. Néanmoins, par souci de comparaison des deux classes de composites en termes de comportement mécanique, nous avons conservé des températures identiques pour les deux matériaux.

Une caractérisation mécanique en flexion trois points monotone est alors conduite : il s'agit de déterminer les niveaux de contrainte à appliquer lors d'essais de fluage, et bien entendu de pouvoir les situer par rapport aux contraintes ultimes de chaque matériau. Les résultats permettent ainsi de fixer un domaine de contrainte appliquée pour les essais de fluage (globalement entre 20-25% et 90% de la contrainte ultime pour chaque température) : le domaine d'expérimentation pour la caractérisation du comportement est à présent défini, et à

ce stade de l'étude, nous pouvons déjà constater de grandes différences de comportement selon le type de matrice considéré. La caractérisation mécanique en température révèle en effet le caractère ductile de la matrice PEEK, ce dernier étant bien évidemment d'autant plus marqué que la température d'essai est élevée. Ceci se traduit notamment par une non linéarité prononcée des courbes contrainte-déformation obtenues en température (dès 90°C) sur APC-2 UD(90°).

L'étape suivante dans la méthodologie adoptée concerne l'étude du comportement en fluage à proprement parler. La plupart des essais ont été conduits, comme nous venons de le voir, dans des conditions de sollicitation thermomécanique relativement sévères, et permettent de mettre en évidence les points suivants :

× Le comportement est non linéaire, pour tous les matériaux considérés et même pour les plus faibles niveaux de sollicitation. Ce phénomène est bien entendu d'autant plus marqué que le temps sous charge, la contrainte et / ou la température augmentent.

× L'ajout de fibres ainsi que leur orientation par rapport à l'axe de sollicitation jouent un rôle primordial vis-à-vis du fluage. Plus particulièrement, les stratifiés (±45°) montrent les niveaux de déformation et de vitesses de fluage les plus élevés puisque les hauts niveaux de contrainte appliqués génèrent d'importantes contraintes de cisaillement aux interfaces fibre-matrice et pli-pli.

× Le taux de réticulation de la matrice RTM6 a également une influence importante vis-à-vis de la tenue en fluage : on constate que, plus la matrice est réticulée, plus l'aptitude au fluage est réduite.

× Le fluage est bien entendu thermomécaniquement activé : augmenter la contrainte et / ou la température a un effet accélérant.

On constate par ailleurs une différence dans l'allure des courbes expérimentales selon les conditions thermomécaniques considérées et l'orientation des fibres : pour les plus hauts niveaux de sollicitation thermomécaniques, un fluage accéléré est observé pour les stratifiés RTM et APC-2 (±45°) et attribué à une phase d'endommagement des matériaux. Ce point met en évidence la nécessité d'une connaissance approfondie des mécanismes de dégradations mis en jeu puisqu'ils impliquent visiblement une modification des courbes expérimentales donc traduisent la présence de phénomènes différents de ceux intervenant pour de plus faibles niveaux de sollicitation.
Si la globalité des résultats expérimentaux doit servir à une modélisation du comportement à long terme, il est primordial de cerner ces mécanismes et d'établir le passage d'un type de comportement (non linéarité, viscoplasticité) à un autre (apparition d'endommagement).
Le fluage tertiaire est également observé, mais dans une moindre mesure pour la matrice RTM6 et les composites APC-2 UD(90°), bien qu'il soit rapidement suivi (dans un laps de temps de quelques secondes) par la rupture finale des éprouvettes.

Outre ces constatations relativement classiques, les courbes expérimentales obtenues sur composites RTM et APC-2 révèlent une diminution sensible des vitesses de fluage révélant une "rigidification" des matériaux en cours d'essai. Cette observation nous a conduit à considérer l'éventualité d'une évolution structurale de la matrice au sein des composites sous l'effet de la température.

Pour les composites RTM et la matrice RTM6, l'analyse par spectrométrie mécanique d'échantillons préalablement soumis à des maintiens isothermes de durées variables aux températures de 135 et 150°C a mis en évidence l'intervention de deux phénomènes d'effets opposés : une réticulation supplémentaire et une dégradation thermique de la matrice thermodurcissable sous l'effet de la température. Nous avons par ailleurs montré que la post-réticulation était favorisée aux temps courts (de l'ordre d'un jour), tandis que la dégradation thermique devenait prépondérante aux temps longs (de l'ordre d'une semaine). La diminution des vitesses de fluage en cours d'essai est donc due à une réticulation de la matrice en cours d'essai.
Une démarche similaire appliquée au cas des composites APC-2 conduit à la mise en évidence d'un phénomène de vieillissement physique de la matrice PEEK (notamment pour 150°C), ce qui n'est guère étonnant puisque les niveaux de température considérés pour l'étude du fluage sont relativement proches de la zone de transition vitreuse. Ceci confirme d'ailleurs que le domaine d'expérimentation choisi englobe des températures légèrement trop élevées pour les composites APC-2. Ceci dit, de nombreuses approches phénoménologiques pour la prévision du comportement à long terme de composites à matrice organique offrent la possibilité d'intégrer le vieillissement physique.

L'analyse de l'endommagement, dont nous avons souligné l'importance plus haut, est ensuite abordée par l'utilisation de deux types de méthodes :

× Le premier groupe de méthodes concerne le suivi de dégradations en cours d'essai mécanique. Elle s'applique au cas de stratifiés (±45°) dont le mode d' endommagement est progressif. Les techniques d'émission acoustique et de mesures de résistance électrique, couplées à l'observation des éprouvettes (par microscopie optique) aux différents stades de l'essai mécanique ont montré leur fiabilité et leur complémentarité en termes de détection, d'identification et de suivi d'endommagement.
Les mécanismes de fissurations matricielles, délaminages et ruptures de fibres ont ainsi pu être identifiés en cours d'essai de flexion monotone à température ambiante.

× Le second groupe de méthodes s'attache à la caractérisation "post-mortem" de l'état de dégradation des matériaux après sollicitation mécanique.
Cette caractérisation est réalisée par spectrométrie mécanique et observation des faciès de rupture par microscopie électronique à balayage.
Une analyse par nanoindentation des modifications pouvant se produire suite à l'application d'une sollicitation dans la matrice au sein des composites et à l'interface fibre-matrice a également été tentée. L'étude réalisée n'a cependant pas permis l'obtention de résultats concluants.
En revanche, l'étude conduite en spectrométrie mécanique a montré que cette technique constituait un outil précieux à l'analyse des dégradations.

Nous constatons que l'enchaînement des mécanismes intervenant dans le cas des RTM (±45°) pour une sollicitation monotone (fissuration intralaminaire, interlaminaire, délaminages) est identique en fluage.

Cependant, le délaminage qui se produit au sein de RTM(±45°) soumis à une sollicitation monotone ou en fluage (pour des conditions thermomécaniques sévères), n'apparaît jamais au sein des APC-2 (±45°) pour lesquels seule la fissuration matricielle est identifiée (même pour les essais conduits jusqu'à des niveaux extrêmes de déformation).
La détection des dégradations est en effet beaucoup délicate dans ce cas: la matrice PEEK présente une plasticité importante de par son caractère très ductile (notamment aux hautes températures). Ce dernier, mis en évidence sur les faciès de rupture de composites UD(90°) sollicités en température, va tendre à limiter le phénomène de fissuration matricielle et à retarder la formation d'endommagements macroscopiques.

Par ailleurs, les résultats obtenus en spectrométrie mécanique sur RTM6 et composites APC-2 UD(90°) après fluage à 23°C (nous nous affranchissons ainsi des phénomènes liés à l'effet de la température) ont mis en évidence une augmentation de mobilité moléculaire attribuée à une augmentation de la concentration en microdéfauts. Les RTM UD(90°) analysés dans des conditions rigoureusement identiques montrent cependant une tendance opposée, vraisemblablement due à la présence d'effets d'interfaces. Ce point reste cependant à approfondir.

Finalement, l'ensemble des résultats obtenu par suivi in situ des dégradations, complété par une expertise (microscopie optique) des éprouvettes après fluage, conduit à l'élaboration d'une carte d'endommagement précise des RTM(±45°). Cette dernière permet non seulement de connaître avec précision les mécanismes intervenant pour une sollicitation thermomécanique donnée, mais également de prévoir l'allure des courbes de fluage. Nous verrons plus loin qu'elle constitue une étape préalable nécessaire à la prévision du comportement à long terme.
Pour les APC-2, l'étude réalisée jusqu'à présent en termes d'identification des dégradations n'a pas apporté d'éléments suffisants à l'élaboration d'une carte d'endommagement.

La dernière partie de ce travail est consacré à la modélisation et à la prévision du comportement à long terme des composites RTM selon une approche phénoménologique (PSTTC) et une analyse microstructurale (modèle de Pérez).

Pour la matrice RTM6 et les composites RTM UD(90°), on constate un bon accord entre points expérimentaux (obtenus sur essai "longs"), courbes maîtresses construites selon le PSTTC, et prévision du comportement à long terme par le modèle microstructural de Pérez. Ce dernier paraît constituer une approche assez sûre pour l'extrapolation des résultats expérimentaux aux temps longs.

Pour les RTM(±45°), seuls les essais réalisés dans des conditions thermomécaniques pour lesquelles aucun endommagement n'est décelé sont considérés pour la modélisation. L'intérêt de la carte d'endommagement élaborée à l'aide des résultats obtenus au chapitre IV est ainsi mis en évidence. L'application du PSTTC donne un faible écart avec les points expérimentaux. En revanche, on constate au niveau de l'approche microstructurale, une surestimation de la viscoplasticité : ce résultat a été attribué à une rotation des fibres en

cours d'essai de fluage qui tendent à s'aligner à l'axe de sollicitation. Ceci aurait pour effet de diminuer la composante viscoplastique.
Les composites APC-2 n'ont pas été considérés : l'extension du modèle de Pérez au cas de matrices thermoplastiques semi-cristallines s'avère en effet complexe. De plus, de nombreuses incertitudes subsistent en termes de mécanismes d'endommagement intervenant dans le comportement mécanique de ces matériaux.

Enfin, nous pouvons dire que la méthodologie expérimentale suivie dans cette étude a permis une caractérisation complète du comportement en fluage des différents matériaux étudiés. Par ailleurs, les différentes techniques complémentaires utilisées pour la caractérisation de l'endommagement permettent d'analyser de façon précise les processus de dégradations mis en jeu. De plus, les deux approches utilisées pour la prévision du comportement à long terme donnent un bon accord avec l'expérience.

Néanmoins, quelques points restent à compléter :

× Des niveaux de température moins élevés pour l'étude du comportement en fluage des APC-2 sont à considérer, les températures de 135 et 150°C étant en effet relativement proches de la transition vitreuse, la matrice PEEK tend à présenter (pour sa phase amorphe) un comportement plus caractéristique d'un état caoutchoutique que d'un état vitreux. Les mécanismes de dégradations seront par conséquent très différents selon le cas considéré.
Par ailleurs, de nombreux éléments restent à apporter en termes d'endommagement.

× La modélisation ne prend absolument pas en compte l'endommagement intervenant au sein de stratifiés ($\pm 45°$). Il serait souhaitable de pouvoir intégrer cet aspect qui conditionne la durée de vie des structures en service, c'est-à-dire de coupler l'approche microscopique du modèle de Pérez (essais réalisés sous faibles contraintes) à une approche mésoscopique décrivant l'endommagement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANSERMET, H., and BAERISWYL, E.
Dielectric study of hollow microsphere composites
Journal of Materials Science, 1994, Vol.29, p.2841-2846

AUGL, J.M.
"Non linear creep effects of physical ageing, temperature, and moisture of an epoxy resin"
Journal of rheology, Vol 31, N°1, 1987, pp 1-36

AUGL, J.M., LAND, D.J.
"A numerical approach for obtaining non linear viscoelasticity parameters of polymeric materials and composites"
Journal of Applied Polymer Science, Vol.30, 1985, p.4203-4233

BAS, C.
"Microstructure et propriétés thermomécaniques du poly(aryl éther éther cétone) (PEEK) amorphe et semi-cristallin"
Rapport de thèse, Université de Savoie, 1994

BANK, L.C., MOSSALAM, A.S.
"Creep and failure of a full size fiber reinforced plastic pultruded frame"
Composite Material Technology, 1990, Vol.1, p.49-56

BENZEGGAGH, M.L., GONG, A., LAKSIMI, A., LAI, D.
"Analyse de l'endommagement dans une plaque trouée Verre / Epoxyde soumise à un couple de torsion"
Neuvièmes Journées Nationales sur les Composites (JNC 9), Saint-Etienne, 1994, p.687-698

BENZEGGAGH, M.L., MERAGHNI, F.
"Influence de la microstructure sur l'apparition des mécanismes d'endommagements dans les composites à fibres discontinues orientées aléatoirement CFDOA"
Neuvièmes Journées Nationales sur les Composites (JNC 9), Saint-Etienne, 1994, p.275-286

BOSMA, T.J., LEBEY, T., POUILLES, V., CHENERIE, I., BUI, A., and RIEUX, N.
The use of mixture laws for modelling ther climatic aging in dielectric materials
J.A.P.D.

BOUDHOUKA, L.
"Etude par nanoindentation de l'effet de l'implantation ionique sur le comportement mécanique des céramiques"
Rapport de thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1996

BRINSON, H.F., MORRIS, D.H., YEOW, Y.T.
"A new experimental method for the accelerated characterizationand prediction of failure of polymer-based composite laminates"
Sixth International Conference for Experimental Stress Analysis, Munich, Germany, September 1978

BRINSON, H.F., MORRIS, D.H., GRIFFITH, W.I.
"The accelerated characterization of viscoelastic composite materials"
Rapport interne N°VPI-E-80-15, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, USA, April 1980

BRINSON, H.F., DILLARD, D.A.
"The prediction of long term viscoelastic properties of fiber reinforced plastics"
Fourth International Conference on Composite Materials (ICCM-IV), Progress in Science and Engineering of Composites, Edited by T.HAYASHI, K.KAWATA and S.UMEKAWA, Tokyo, 1982, p.795-802

BRINSON, H.F., HIEL, C.C., CARDON, A.H.
"Comportement viscoélastique non linéaire de composites à matrice polymérique"
Comptes-rendus des 4èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC 4), Paris, 11-13 Septembre 1984, p.659-675

BRINSON, H.F., TUTTLE, M.E.
"Prediction of the long term creep compliance of general composite laminates"
Experimental Mechanics, Vol 26, N°1, March 1986, pp 89-102

BUNSELL, A.R., VALENTIN, D., BONNIAU, P.
"Failure Mechanism discrimination in carbon fibre reinforced epoxy composites"
Composites, Vol.14, N°4, 1983, p.345-351

BRINSON, H.F., HIEL, C.C., CARDON, A.H.
"Comportement viscoélastique non linéaire de composites à matrice polymérique"
Comptes-rendus des 4èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC 4), Paris, 11-13 Septembre 1984, p.659-675

BRINSON, H.F., TUTTLE, M.E.
"Prediction of the long term creep compliance of general composite laminates"
Experimental Mechanics, Vol.26, N°1, March 1986, p.89-102

BRÜLLER, O.S., KATOUZIAN, M., HOROSHENKOFF, A.
"On the effect of temperature on the creep behaviour of neat and carbon fiber reinforced PEEK and epoxy resin"
Journal of Composite Materials, Vol.29, N°3, 1995, p.372-387

CANDIA, F., MICHELE, A., RENZULLI, A.
"Molecular motions in polyetheretherketone (PEEK) : NMR Analysis of ther low temperature relaxation mechanism"
J.Macromol.SCI.- Phys., B33 (3 & 4), 1994, pp 307-316

CARDON, A.H., XIAO, X.
"Comportement viscoélastique de composites à matrice thermoplastique (APC-2)"
Comptes rendus des Sixièmes Journées Nationales sur les composites (JNC 6), Paris, 11-13 Octobre 1988, p.479-490

CARDON, A.H., BRINSON, H.F., HIEL, C.C.
"Non linear visoelasticity applied for the study of durability of polymer matrix composites"
Third European Conference on Composite Materials (ECCM 3), Bordeaux, 20-23 March 1989, p.545-550

CARMONA, F.
La conductivité électrique des polymères chargés avec des particules de carbone
Ann.Chim., 1988, Vol.13, p.395-443

CAVAILLE, J.Y.
"Etude par spectrométrie mécanique de la mobilité moléculaire dans des alliages de polymères non cristallins de compatibilité différente"
Rapport de thèse, Institut National des Sciences Appliqués de Lyon, 1987

CEYSSON, O.
"Caractérisation du comportement en fluage de matériaux composites carbone / époxyde - Etude de l'endommagement"
Rapport de thèse, Ecole centrale de Lyon, 1996

CEYSSON, O., SALVIA, M., VINCENT, L.
"Suivi in situ de l'évolution de divers endommagements dans les matériaux composites fibres longues de carbone / matrice polymère par mesures de résistance électrique et émission acoustique"
Journées Scientifiques et Techniques AMAC-MECAMAT "Micromécanique et mécanismes d'endommagement des composites", Paris, 30-31 Mai 1995

CEYSSON, O., RISSON, T., SALVIA, M.
"Creep damage characterization of CFRP laminates"
International Conference on Progress in Durability Analysis of Composite Systems (DURACOSYS 95), Bruxelles, Belgique, 16-21 Juillet 1995, p.203-210

CEYSSON, O., SALVIA, M., VINCENT, L.
"In situ detection and identification of damage mecanisms in CFRP by both electrical resistance measurements and acoustic emission analysis"
Tenth Int.Conf. on Composite Materials (ICCM-10), Vancouver, Canada, 14-18 Août 1995, Vol.5, p.381-389

CEYSSON, O., SALVIA, M., VINCENT, L.
"Damage mechanisms characterization of carbon fibre / epoxy composite laminates by both electrical resistance measurements and acoustic emission analysis"
Scripta Metallurgica Materiala, 1996, Vol.34, N°8, 1996, p.1273-1280

CEYSSON, O., RISSON, T., SALVIA, M.
"Etude du fluage et caractérisation de l'endommagement de CFRP (±45°)"
Journées Scientifiques et techniques de l'AMAC "Durabilité des matériaux composites", Moret sur Loing, France, 30-31 Mai 1996

CEYSSON, O., RISSON, T., SALVIA, M.
"Carbon fibres: Sensor components for smart materials"
Third International Conference on Intelligent Materials (ICIM'96), Lyon, France, 3-5 Juin 1996, p.136-141

CHEN, X.B., ISSI, J.P., CASSART, M., DEVAUX, J., and BILLAUD D.
Temperature dependence of the conductivity in conducting polymer composites
Polymer, 1994, Vol.35, N°24, p.5256-5258.

CIZINSKI, J.,
"Bilan des performances mécaniques des composites carbone/thrmoplastique pour l'aéronautique"
Rapport de thèse, Université de Technologie de Compiègne, 1993

DARBY, M.I., FARROW, G.J., HUGHES, J.D.H.
"Acoustic emission from single carbon fibres and model microcomposites"
Journal of Physics D: Applied Physics, 1994, Vol.27, p.644-651

DAVIES, W.F.A.
The dielectric constant of fibre composites
J.Phys., D : App.Phys., 1974, Vol.7, p.120-130

DE GOEJE, WAPENAAR
Non-destructive inspection of cfrp using eddy current methods

DE MEESTER, P., WEVERS, M., VERPOEST, I., AERNOUDT, E.
"Analysis of fatigue damage in CFRP epoxy composites by means of acoustic emission: setting up a damage accumulation theory"
Journal of Acoustic Emission, 1985, Vol.4, N°2-3, p.186-190

DILLARD, D.A., STRAIGHT, M.R., BRINSON, H.F.
"The nonlinear viscoelastic characterization of Graphite / Epoxy composites"
Polymer Engineering and Science, Vol.27, 1987, p.116-123

DILLARD, D.A., GRAMOLL, K.C., BRINSON, H.F.
"The implications of the fiber truss concept for creep properties of laminated composites"
Composites Structures, Vol.11, 1989, p.85-100

DONNET, J.B., BANSAL, R.C.
"Carbon fibers"
Marcel Dekker, Inc., New-York and basel, 1984

DOUKKALI, K., and SEGUI, Y .
Effect of moisture sorption on AC properties of glass-epoxy composites
Journal of Applied Polymer Science, 1990, Vol.41, p.1533-1547

ERMOLENKO, I.N, LYUBLINER, I.P, and GULKO N.V.
Chemically modified carbon fibers and their applications
VCH, Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1990

FAVRE, J.P., LAIZET, J.C.
"Amplitude and counts per event analysis of the acoustic emission generated by the transverse cracking of cross-ply CFRP"
Composite Science and Technology, Vol.36, 1989, p.27-43

FAVRE, J.P., JACQUES, D.
"Stress transfer by shear in carbon fibre model composites"
Journal of Material Science, 1990, Vol.25, p.1373-1380

FERNANDES NASCIMENTO, J., EZQUERRA, T.A.,and BALTA-CALLEJA, F.J.
Anisotropy of electrical conductivity and structure in polymer-carbon fiber composite materials
Polymer composites, April 1995, Vol.16, N°2, p.109-113

FISCHER, S., ROMAN, I., HAREL, H., MARON, G., WAGNER, H.D.
"Simultaneous determination of shear and Young's moduli in composites"
Journal of Testing and Evaluation, Vol.9, N°5, 1981, p. 303-307

FISCHER, Chr, and ARENDTS, F.J.
Electrical crack length measurement and the temperature dependence of the mode I fracture thoughness of carbon fibre reinforced plastics
Composites Sciences and Technology, 1993, Vol.46, p.319-323

FOURNIER, P.
"Comportement sous sollicitation cyclique des composites unidirectionnels Verre / Epoxy - Cas des résines à ténacité améliorée"
Rapport de thèse, Ecole centrale de Lyon, 1992

FRÖHLICH, F., GRAU, P., GRELLMAN, W.
"Performance and analysis of recording microhardness tests"
Phys.Stat.Sol. (a), 1977, Vol.42, p.79-89

GADJA, W.J.
"A fundamental study of the electromagnetic properties of advanced composite materials"
Rapport RADC-TR-78-158, A059029, 1978

GRIFFITH, W.I., MORRIS, D.H., BRINSON, H.F.
"The Accelerated Characterization of Viscoelastic Composite Materials"
1980, VPI et SU Rep, VPI-E-80-15, April

GRAMOLL, K.C., DILLARD, D.A., BRINSON, H.F.
"Thermoviscoelastic characterization and prediction of Kevlar / Epoxy Composite Laminates"
Composite Materials: Testing and Design, 1990, Vol.9, p.477-493

GUEDRA-DESGEORGES, D., BOCK, P.
"Modèles de prévision du comportement viscoélastique des composites stratifiés fibres longues de carbone / matrice organique"
Aérospatiale, Rapport interne N°DCR/M-60163/1-91, 1991, p.812-823

GUPTA, V.B., DRZAL, L.T., LEE, C.Y.C., RICH, M.J.
"Temperature dependence of some mechanical properties of a cured epoxy resin system"
Polymer engineering and science, Vol.25, N°13, 1985, P.812-823

HAMSTAD, M.A.
"A review: Acoustic emission, a tool for composite material studies"
Experimental mechanics, 1986, Vol.26, N°1, p.7-13

HAMSTAD, M.A., MOORE, R.L.
"Acoustic emission from single and multiple Kevlar filament breaks"
Journal of composite materials, 1986, Vol.20, p.46-66

HERAKOVICH, C.T.
On the relationship between engineering properties and delamination of composite laminates
Report N°.VPI-E-81-2, 1981, Virginia Polytechnic Inst.

HERAKOVICH, C.T.
On failure modes in finite width angle-ply laminates
ICCM III, 1980, Paris, Vol.1, p.425-435

HERAKOVICH, C.T.
Influence of layer thickness on the strength of angle-ply laminates
Journal of Composite Materials, 1982, Vol.16, p.216

HOLMES, M., RAHMAN, T.A.
"Creep behaviour of glass reinforced plastic box beams"
Composites, 1980, Vol.4, p.79-85

HUGO, J., SOVA, M., CIZINSKY, J
"Creep and creep damage of glass fibre reinforced polypropylene"
Composite structures, Vol 24, 1993, pp 233-244

KADDOUR,A.S, AL-SALEHI, F.A.R., AL-HASSANI, S.T.S. and HINTON, M.J.
Electrical resistance measurement technique for detecting failure in CFRP materials at high strain rates
Composites Science and Technology, 1994, Vol.51, p.377-385

KANDER, R.G., VERMA, R.K., HSIAO, B.S.
"Acoustic emission monitoring of damage using high amplitude gains in carbon fibre reinforced poly(ether ketone ketone)"
Journal of Material Science Letters, Vol.13, 1994, p.438-442

KARGER-KOCSIS, J., CZIGANY, T.
"Determination of the damage zone size in textile fabric reinforced polypropylène composites by locating the acoustic emission"
Polymers et Polymer Composites, 1993, Vol.1, N°5, p.329-339

KARGER-KOCSIS, J., CZIGANY, T.
"Fracture behaviour of glass fibre mat reinforced structural nylon RIM composites studied by microscopic and acoustic emission techniques"
Journal of Material Science, 1993, Vol.28, p.2438-2448

KARGER-KOCSIS
Assessment of the damage zone in a glass-mat reinforced thermoplastic poly(propylene) (gmt-pp) by infrared thermography

KEMMOCHI, K., KOSHIZAKI, N, HOJO, M., TAKAYANA, H., NAGASAWA, C., HAYASHI, R.
"A study on prediction of life due to creep behaviour in CF/Epoxy and CF/PEEK laminates"
French-Japanese seminar on composite materials : Processing, Use and Databases, Tome II, Paris, 1990, pp 1-8

KEMP, M.
Self-sensing composites for smart damage detection using electrical properties
Second European Conf. On Smart Structures and Materials, Glasgow 11-13 Octobre 1994, Session 3, p.136-139

KENNY, J.M., MARCHETTI, M.
"Elasto-plastic behaviour of thermoplastic composite laminates under cyclic loading"
Composite structures, Vol 32, 1995, pp 375-382

KHAVANDI, A.
"Etude de la déformation non élastique de composites unidirectionnels Verre / Résine époxyde: Prévision du comportement mécanique (Module dynamique, Fluage)"
Rapport de thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1997

KLEIN, N., MAROM, G., PEGORETTI, A., MIGLIARESI, C.
"Determining the role of interfacial transcristallinity in composite materials by dynamic mechanical thermal analysis"
Composites, Vol 26, 1995, pp 707-712

KNIBBS, R.H., MORRIS, J.B.
The effects of fibre orientation on the physical properties of composites
Composites, 1974, Vol.5, p.209-218

KOENEMAN, J;B;, KICHER, T.P.
"Creep behaviour of elastic fiber/epoxy matrix composite materials
Composite materials : Testing and Design, ASTM STP 497, 1972, pp 505-515

KOMOROWSKI, J.P.
"Hygrothermal effects in continuous fibre reinforced composites. Part IV : Mechanical properties - Fatigue and time-dependent properties"
Rapport interne NCR N° 21300, National Aeronautical Establishment, Ottawa, September 1983

KONDO, K., KUBO, T., MASUYAMA, M.
"Creep behaviour of unidirectional composites"
Computational Mechanics, Vol.14, N°1, 1994, p.16-27

LADOUCE, L.
"Déformation non élastique homogène et hétérogène du poly(éthylène téréphtalate) amorphe et semi-cristallin"
Rapport de thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1995

LARGE-TOUMI, B.
"Etude du comportement en fatigue de composites Carbone / Epoxy: Rôle de l'interface"
Rapport de thèse, Ecole centrale de Lyon, 1994

LEADERMAN, H;
"Elastic and creep properties of filamenteous materials and other high polymers"
The Textile Foundation, Washington, 1943

LE GUAY-BOUCQUEREL, E
"Etude d'un matériau composite Verre / Epoxyde et de son endommagement: Mesures mécaniques, acoustiques et physiques"
Rapport de thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1992

LILHOLT, H.
"Model for creep of fibrous composite materials"
Material Forum, Vol.11, 1988, p.133-139

MEYER, E.
Zeits. d. Vereines Deutsch. Ingenieure, 1908, Vol.59, p. 645-835

MILEIKO, S.T, and KHVOSTUNKOV, A.A.
Strenght, cracking resistance, and electrical conductivity of ther carbon fiber-carbide matrix composite, 1991

MINOSHIMA, K., KOMAI, K., SHIBUTANI, T.
"Investigations of the fracture mechanisms of Carbo / Epoxy Composites by AE signal analysis"
JSME International Journal, Serie I, Vol.34, N°3, 1991, p.381-388

MIYANO, Y., KANEMITSU, M., KUNIO, T.
"Time and temperature dependence of flexural strength in transversal direction of fibres in CFRP"
Fibre science and technology, Vol 18, 1983, pp 65-79

MIYANO, Y., MCMURRAY, M.K., ENYAMA, J., NAKADA, M.
"Loading rate and temperature dependence of flexural fatigue behaviour of a satin woven CFRP laminate"
Journal of composite materials, Vol 28, N°13, 1994, pp 1250-1260

MIYANO, Y., MCMURRAY, KITADE, N., NAKADA, M., MOHRI, M.
"Loading rate and temperature dependence of flexural behaviour of unidirectional pitch-based CFRP laminates"
Composites, Vol 26, N°10, 1995, pp 713-718

MOHAN, R., ADAMS, D.F.
"Non linear Creep-Recovery response of a polymer matrix and its composites"
Experimental Mechanics, 1985, Vol.9, p.262-271

MORIYA, K., and ENDO, T.
A study on flaw detection method for CFRP composites laminates (1st report) – The measurement of crack extension in CFRP composites by electrical potential method
Transactions of Japan Society for Aeronautical and Space Science, 1990, Vol.32, N° 98, p.184-196

MOTTRAM, J.T.
"Short and long term structural properties of pultruded beam assemblies fabricated using adhesive bonding"
Composites structures, 1993, Vol.3, p.387-395

MURTHY, C.R.L., BHAT, M.R.
"Fatigue damage stages in unidirectional glass fibre / epoxy composites: identification through acoustic emission technique"
International Journal on Fatigue, 1993, Vol.15, N°5, p.401-405

NETRAVALI, A.N., TOPOLESKI, L.T.T., SACHSE, W.H., PHEONIX, S.L.
"An acoustic emission technique for masuring fiber fragment length distributions in the single-fiber-composite test"
Composites Sciences and Technology, 1989, Vol.36, p.13-29

OCHI, M., IESAKO, H., NAKAJIMA, S., SHIMBO, M.
"Mechanical relaxation mechanism of epoxide resins cured with acid anhydrides. II - Effect of the chemical structure of the anhydrides on the β relaxation mechanism"
Journal of polymer science: Polymer physics edition, Vol.24, 1986, p.251-261

OLIVER, W.C., PHARR, G.M.
"An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments"
J.Mat.Res., 1992, Vol.7, N°6, p.1564-1583

OPLINGER, D.W., PARKER, B.S., GRENIS, A.
On the three-dimensionality of failure modes in angle-ply stress under tension
Proc. Army Symp. Solid Mech., 1976 – « Composite materials, the influence of mechanics of failure on design »

OWSTON, C.N.
"Electrical Properties of single carbon fibers"
Journal of Physics D: Applied Physics, 1970, Vol.3, p.1615-1626

QUINSON, R.
"Caractérisation et modélisation de la déformation non élastique des polymères amorphes à l'état solide"
Rapport de thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1995

PAGANO, N.J, PIPES, R.B.
The influence of stacking sequence on laminate strength
J.Comp.Mater., Vol.5, 1970, p.50

PEREZ, J.
"Physique et mécanique des polymères amorphes"
Techniques de documentation Lavoisier, Paris, 1992

PEREZ, J., G'SELL, C., EL BAHRI, H., CAVAILLE, J.Y., JOHARI, G.P.
"Effect of plastic deformation on the microstructure and properties of amorphous polymers"
Journal of Materials Science and Engineering, Vol.A-110, 1989, p.223-229

PERREUX, D., LE MOAL, P.
"Evaluation of creep compliances of unidirectional fibre reinforced composites"
Composite Science and Technology, Vol.51, 1994, p.469-477

PRABHAKARAN, R.
Damage assesment through electrical resistance measurement in graphite fiber reinforced composites
Experimental Techniques, 1990, Vol.14, N° 1, p.16-20

PELISSOU, O.
"Le comportement en flexion: un critère de faisabilité de matériaux composites Verre / Polypropylène"
Rapport de thèse, Ecole centrale de Lyon, 1993

PERRET, P.
"Caractérisation des réseaux polyépoxy. Etude des zones interfaciales dans les composites unidirectionnels fibres de carbone / matrice polyépoxy DGEBA-DDM"
Rapport de thèse, Université Claude Bernard, Lyon I, 1988

PETROVIC, Z., STOJAKOVIC, N.
"Study of epoxy resin-filler interaction"
Polymer Composites, Vol.9, N°1, 1988, pp 42-50

PIPES, R.B., PAGANO, N.J.
Interlaminar stresses in composite laminates under axial extension
Journal of Composite Materials, Vol.4, 1970, p.538-548

PLOEHN, H.J., WANG, J.Y.
"Dynamic mechanical analysis of the effect of water on glass bead-epoxy composites"
Journal of applied polymer science, Vol.59, 1996, p.345-357

PONOMARENKO, A.T., SHEVCHENKO, V.G., TCHMUTIN, I.A., OVCHINNIKOV, A.A., and ENIKOLOPYAN, N.S.
Conducting Polymer Composites
Proceedings of the 28th microsymposium on macromolecules, Prague, July 8-11 1985.

PONSOT, B.
"Influence de la matrice sur le comportement à long terme de composites Carbone / Epoxyde"
Rapport de thèse, Ecole Natinale Supérieure des Mines de Paris, 1987

POUILLES, V., LEBEY, T., CHENERIE, I., and BUI, A.
"Caractérisation diélectrique de matériaux composites isolants: Contribution à la modélisation de leur vieillissement"
Rapport de thèse, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1995

QUINSON, R.
"Caractérisation et modélisation de la déformation non élastique des polymères amorphes à l'état solide"
Rapport de thèse, Instiut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1995

REIDY, F., and SIMKOVICH, G.
Anomalous electrical behaviour of polymer-carbon composites as a function of temperature
Journal of material science, 28, 1993, p.799-804

ROCHAT-RETOURNE, N.
"Etude de l'émission acoustique différée dans les composites carbone / Epoxyde"
Rapport de thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1991

ROUBY, D., TESTARD, B., FERRY, F., FLEISCHMANN, P., ROUAIS, J.C.
"Analyse des signaux d'émission acoustique produits dans des stratifiés Carbone / Epoxy T300/5208"
Quatrièmes Journées Nationales sur les Composites (JNC 4), Paris, 11-13 Septembre 1984, p.137-154

SAUTEREAU, H., HOFFMAN, P. ,VIOLLAZ, F., FEVE, M.
"Détermination des caractéristiques mécaniques et étude de l'endommagement de matériaux composites à l'aide d'un essai de flexion 3 points : Application à l'étude de l'interface de composites carbone-époxyde"
Composites, N°6, 1986, pp 30-34

SCHAPERY, R.A., LOU, Y.C.
"Viscoelasic characterization of a non linear fiber reinforced plastic"
Journal of Composite Materials, Vol.5, 1971, p.208-234

SCOTT, D.W., LAI, J.S., ZUREICK, A.H.
"Creep Behaviour of fiber reinforced polymeric composites: a review of the technical litterature"
Journal of reinforced plastics and composites, 1995, Vol.14, p.588-617

SHENG, P., SICHEL, E.K ., GITTLEMAN, J.I.
J. of Electr. Mat., 1978, Vol.40, p.1197

SCHIMBO, M., OCHI, M., YOSHIZUMI, M.
"Mechanical and dielectric relaxations of epoxide resins containing the spiro-ring structure - II: Effects of the introduction of methoxy branches on low-temperature relaxations of epoxy resins"
Journal of polymer science - polymer physics, Vol.25, 1987, p.1817-1827

SCHULTE, K., and WITTICH, H.
The electrical response of strained and / or damaged polymer matrix composites
Proceedings of ICCM-10, Whistler-Vancouver-Canada, 14-18. Aug.1995, Vol.5, p.349-357

SCHULTE, K.
The continuous monitoring of fatigue damage in composite materials
Second European Conf. On Smart Structures and Materials, Glasgow 11-13 Octobre 1994, Session 3
Proceedings of Duracosys, Brussels-Belgique, 27-31 Aug.1990, p.234-243

SCHULTE, K., and BARON, Ch.
Load and failure analyses of CFRP laminates by means of electrical resistivity measurements
Composites Sciences and Technology, 1989

SCHULTE, K.
Damage monitoring in polymer matrix structures
Journal de Physique IV - Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, 1993, Vol.3, p.1629-1636

SICHEL, E.K ., GITTLEMAN, J.I., SHENG, P.
J. of Electr. Mat., 1982, Vol.11, p.699

SCRUGGS, L.A., and GADJA, W.J.
Low frequency conductivity of unidirectionnal graphite-epoxy composite samples
19th Int.Symp.of the Electromagnetic Compatibility Society, 2-4 Aug.1977, Seattle WA, p.396-402

SÖDERQUIST, R.
Rotational displacement of fibres in (±45°) Kevlar laminates under elastic strain
ICCM III, Paris, 1980, Vol.1, p.856

SULLIVAN, J;L;
"Creep and physical aging of composites"
Composites science and technology, Vol 39, N°3, 1990, pp 207-232

SUN, C.T., CHUNG, I., CHANG, I.Y.
"Modelling creep in thermoplastic composites"
Journal of Composite Materials, Vol.27, N°10, 1993, p.1009-1029

STRUICK, L.C.E.
"Effect of thermal history on secondary relaxation processes in amorphous polymers"
Polymer, Vol.28, 1987, p.57-68

STRURGEON, J.B., BUTT, R.I., LARKE, L.W.
"Creep of carbon fibre reinforced plastics"
Royal aircraft establishment, technical report 76168, december 1976

THIAGARAJAN, C., STURLAND, I., TUNNICLIFFE, D., and IRVING, P.E.
Electrical potential techniques for damage sensing in composite structures
Second European Conf. On Smart Structures and Materials, Glasgow 11-13 Octobre 1994, Session 3, p.128-131

TRUONG, V.T, CODD, A.R., and FORSYTH, M.
Dielectric properties of conducting polymer composites at microwave frequencies
Journal of Materials Science, 1994, Vol.29, p.4331-4338

TSAY, L., MIJOVIC, J.
"Correlations between dynamic mechanical properties and nodular morphology of cured epoxy resins"
Polymer, Vol.22, 1981, p.902-906

TUTTLE, M.E., BRINSON, H.F.
"Accelerated Viscoelastic Characterization of T300-5208 Graphite / Epoxy laminates"
VPI-E-84-9, March 1985

UEMURA, M., IWAI, H.
"Flexural testing and evaluation methods of advanced composite materials"
French-Japanese Seminar on composite materials : Processing, use and database, Tome II, Paris, 13-14 Mars 1990, pp 1-8

VAUTEY, P.
"Bilan des performances mécaniques des composites carbone/thrmoplastique pour l'aéronautique"
Rapport de thèse, Université de Technologie de Compiègne, 1993

VERNON, LIU
Eddy current probe design for anisotropic composites

VOLPE, V.
Estimation of electrical conductivity and electromagnetic shielding characteristics of graphite / epoxy laminates
J.Comp.Mater., 1980, Vol.14, p.189-198

WEBER, M.E., and KAMAL, M.R.
Volume resistivity and mechanical properties of electrically long fiber composites
Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1993, Vol.12, p.844-853

WITTICH, H., SCHULTE, K., KUPKE, M., KLIEM, H., and BAUHOFER, W.
The measurement of electrical properties of CFRP for damage detection and strain recording
European Conference on Composites Testing and Standardisation, September 13-15, 1994, p.447-457

WOO, M., and PIGGOTT, M.R.
Water absorption of resins and composites : III-Water distribution as indicated by capacitance measurement
Journal of Composites Technology and Research, 1988, Vol.10, N° 1, p.16-19

WOO, M., and PIGGOTT, M.R.
Water absorption of resins and composites : IV-Water transport in fiber reinforced plastics
Journal of Composites Technology and Research, 1988, Vol.10, N° 1, p.20-24

YEN, S.C., MORRIS, D.H.
"Accelerated characterization of a chopped fiber composite using a strain energy failure criterion"
Polymer Composites, 1989, Vol.10, N°4, p.249-255

YEN, S.C., HIEL, C., MORRIS, D.H.
"Viscoelasic response of SMC-R50 under different thermomechanical conditions"
High Modulus fiber Composites in Ground Transportation and High Volume applications, ASTM STP 873, 1985, p.131-143

ZAINUTDINOV, A .Kh, KASYMOV, A.A, and MAGRUPOV, M.A.
Temperature dependence of the electrical conductivity of polymer composites
Sov.Tech.Phys.Lett. 18(6), June 1992, p.341-342

ZHANG, S.Y., ZHAO, B.
"Creep Behaviour of Woven Roving GRP Beams in Three Point Bending"
Composite Structures, 1989, Vol.13, p.217-234

ZHANG, S.Y., ZHAO, B.
"Creep Behaviour of Laminated GRP in Three Point Bending"
Proceedings of the Seventh ICCM, 1990, p.21-26

ZAÏDI, M.A.
"Etude du comportement visco-élastique de stratifiés Carbone / Epoxy"
Rapport de thèse, Université de Technologie de Compiègne, 1982

ZHANG, S.Y., XIANG, X.Y.
"Creep characterization of a fiber reinforced plastic material"
Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1992, Vol.2, N°10, p.1187-1194

ANNEXES

ANNEXE 1 : SPECTROMETRIE MECANIQUE - PRINCIPE ET APPAREILLAGE
[Pendule de torsion MicroMécanalyseur]

L'échantillon est sollicité en torsion, la sollicitation (contrainte ou déformation imposée) étant sinusoïdale. L'appareillage se compose de deux parties: une partie mécanique (sollicitation de l'échantillon), et une partie électronique qui pilote la partie mécanique et traite les données. La figure A1-1 schématise le principe de fonctionnement de cet appareil. L'échantillon (3) constitue l'élément de rappel d'un pendule de torsion inversé et compensé dont le moment d'inertie est très faible (afin d'éviter les phénomènes de résonance dans la gamme de fréquence utilisée). L'interaction aimants (9)-bobines de Helmoltz (8) parcourues par un courant crée le couple de torsion. La déformation angulaire de l'échantillon est mesurée par la méthode de Poggendorf. Le faisceau lumineux, émis par une source régulée (7), est réfléchi par un miroir (13) fixé sur la tige (1) vers une cellule photovoltaïque différentielle (6). Le système de suspension est constitué d'un fil, d'une poulie (11) et d'un contrepoids (12) qui élimine tout effort axial sur l'échantillon. Le four (5) plongeant dans un réservoir d'azote liquide (14) permet de faire varier la température de 80 à 670 K en conservant un gradient de température minimal (précision de la mesure et stabilité à long terme assurées à 0.2°). Un thermocouple (4) mesure la température au niveau de l'éprouvette.
Cet appareil a été mis au point afin de pouvoir étudier aussi bien des matériaux à faible module d'élasticité (polymères au plateau caoutchoutique) que des matériaux à fort module (métaux, céramiques, composites à matrices organique et inorganique) et de suivre les importantes variations de module qui peuvent se produire lors d'un essai (chute de module de plusieurs décades lors de la transition vitreuse pour un polymère amorphe).

Enfin, l'intérêt du pendule de torsion réside dans les points suivants:

❒ Les fréquences de sollicitation étant très basses (10^{-5} à 5 Hz) contrairement aux viscoélasticimètres classiques pour lesquels elles sont comprises entre 1 et 500 Hz, les phénomènes de relaxation mécanique activés thermiquement sont observés à basses températures où les modifications microstructurales restent faibles.

❒ Les déformations imposées à l'échantillon étant très faibles (10^{-6} à 10^{-3}), on se trouve dans un domaine où l'on est assuré de la linéarité contrainte-déformation. De plus, cela permet d'étudier la mobilité moléculaire et l'état structural du matériau sans que celui-ci risque d'être dégradé mécaniquement.

❒ Le domaine d'utilisation de l'appareil s'étend sur plusieurs ordres de grandeurs pour la mesure du facteur de perte (entre 5.10^{-4} et 10) et pour le module de Coulomb G (pour lequel on garde une précision d'au moins 5% même lors de variations de plusieurs décades).

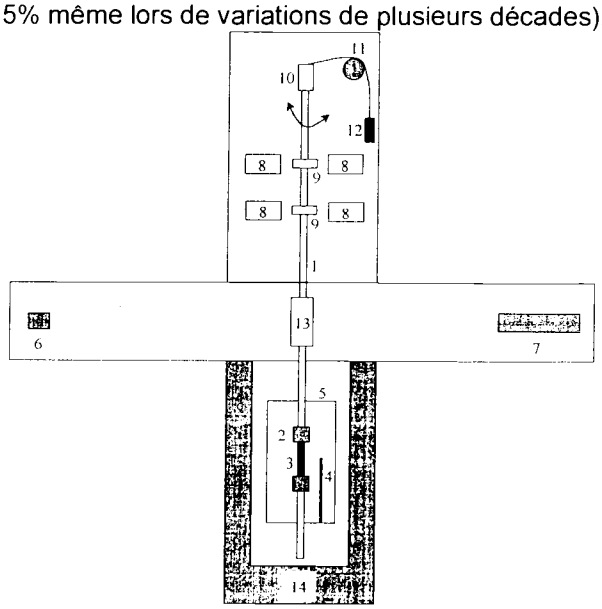


Figure A1-1 : Schéma simplifié du pendule de torsion Micromécanalyseur

ANNEXE 2 : PRINCIPAUX MODELES RHEOLOGIQUES

1. ELEMENTS DE RHEOLOGIE

1.1. Corps de Hooke

Le corps de Hooke est un solide idéalement élastique, c'est-à-dire présentant les caractéristiques suivantes :

- Réversibilité parfaite contrainte – déformation engendrée,
- Relations instantanées entre effort appliqué, contraintes internes et déformations,
- Linéarité entre contrainte imposée et déformation obtenue.

Tout corps solide présente une zone de déformation plus ou moins étendue où son comportement est linéaire : c'est le domaine de Hooke.

Le corps de Hooke est représenté par un ressort (Figure A2-1). Ainsi, lorsqu'un ressort hookéen est soumis à une contrainte σ_0, la réponse instantanée sera caractérisée par une déformation ε_0 telle que :

$$\sigma_0 = E.\varepsilon_0 \qquad \text{(A2.1)}$$

avec E, module d'Young

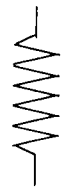


Figure A2-1 : Représentation rhéologique du corps de Hooke

1.2. Liquide de Newton

Le liquide de Newton est caractérisé par une relation linéaire entre contrainte appliquée et vitesse de déformation. La déformation après cessation de la sollicitation est permanente. La loi de Newton est l'équation de mouvement représentée par un modèle de comportement visqueux linéaire idéal :

$$\sigma = \eta \cdot \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right) \qquad \text{(A2.2)}$$

L'analogie mécanique conduit à adopter une représentation par un amortisseur constitué d'un piston pouvant se mouvoir dans un cylindre rempli d'un liquide de viscosité η (Figure A2-2). En intégrant l'équation (A2.2), on obtient :

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 \cdot \frac{t}{\eta} \qquad \text{(A2.3)}$$

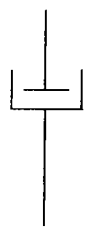


Figure A2-2 : Représentation rhéologique du liquide de Newton

1.3. Les modèles viscoélastiques linéaires

Le tableau V-1 récapitule Les principaux modèles rhéologiques utilisés pour la représentation du comportement viscoélastique de polymères et composites

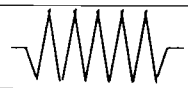
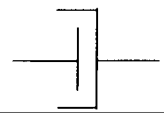
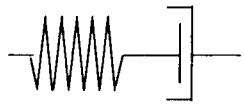
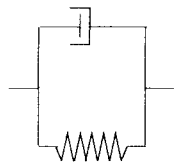
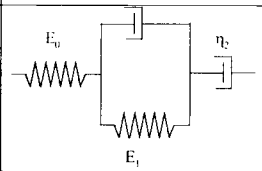
Modèles	Représentation	Loi de comportement en fluage (σ_0 constante)	Caractéristiques
HOOKE		$\sigma_0 = E \cdot \varepsilon_0$	Elasticité linéaire
NEWTON		$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\eta} \cdot t$	Comportement parfaitement visqueux
MAXWELL		$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} + \frac{\sigma_0}{\eta} \cdot t$	Décrit le fluage et la relaxation en faisant intervenir une constante de temps
KELVIN-VOIGT		$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)\right)$	Décrit le fluage par une loi exponentielle Ne décrit pas la relaxation
BURGERS		$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_0} + \frac{\sigma_0}{E_1} \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right)\right) + \frac{\sigma_0}{\eta_2} \cdot t$	Deux temps de relaxation

Tableau V-1: Principaux modèles rhéologiques

Modèle de MAXWELL

Nous avons vu au cours du chapitre III, que les polymères présentaient un comportement intermédiaire entre corps de HOOKE et liquide de NEWTON. MAXWELL propose d'associer en série ces deux éléments pour une description du comportement viscoélastique (Figure A2-3). Un tel modèle est appelé élément de MAXWELL.



Figure A2-3 : Représentation rhéologique de l'élément de Maxwell

Modèle de Kelvin-Voigt

Ce modèle utilise les deux mêmes éléments que précédemment mais les associe cette fois-ci en parallèle. Il rend également compte du comportement viscoélastique des matériaux polymériques. La restriction imposée par ce modèle est que la déformation doit être la même dans les deux éléments. Ce modèle est très utilisé pour les expériences de fluage, mais ne peut guère être appliqué à la relaxation.

Modèle de BURGERS

Ce modèle est obtenu en associant en série les modèles de MAXWELL et de KELVIN-VOIGT (Figure A2-4).

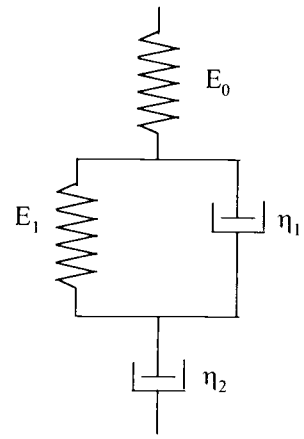


Figure A2-4 : Représentation rhéologique d'un élément de Burgers

La loi de comportement observée lors d'un essai de fluage est alors :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_0} + \frac{\sigma_0}{E_1}\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right) + \frac{\sigma_0}{\eta_2} t \qquad \text{(A2.3)}$$

Avec σ_0, contrainte appliquée

La complaisance de fluage s'exprime :

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = D_0 + D_1 \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right)\right) + \frac{t}{\eta_2} \qquad \text{(A2.4)}$$

Avec : $D_0 = \frac{1}{E_0}$, *complaisance instantanée*

$D_1 = \frac{1}{E_1}$, *complaisance de fluage*

$\tau_1 = \frac{\eta_1}{E_1}$, *temps de relaxation de l'élément de Voigt*

Modèles généralisés

Ils permettent de considérer une distribution des temps de relaxation, les modèles précédents n'en intégrant qu'un nombre fini. L'association en parallèle d'un nombre donné d'éléments de MAXWELL conduit au modèle de MAXWELL-WIECHERT. On trouve également une généralisation de ce modèle, appelé modèle de VOIGT-KELVIN, qui associe en série des éléments de KELVIN-VOIGT.
Ces deux modèles peuvent eux-mêmes être généralisés en imaginant une suite continue d'éléments infiniment voisins.

1.4. Les modèles prenant en compte la plasticité

On désigne par plastique les corps accusant une déformation permanente à partir d'un certain seuil appelé « seuil de plasticité ». On a alors un changement de comportement qui s'accompagne en général d'une modification de la morphologie du matériau. Si le domaine de température, de sollicitation mécanique ou de temps d'application est suffisamment étendu, tout matériau peut présenter un comportement plastique.

Solide parfaitement plastique inélastique

Pour de faibles charges appliquées, la déformation est pratiquement nulle. Lorsque l'on augmente cette contrainte, il apparaît une déformation à partir d'une valeur critique σ_c. Si l'on cesse d'appliquer la contrainte, la déformation conserve intégralement la valeur qu'elle avait prise. On schématise cet aspect plastique par un patin (Figure A2-5).



Figure A2-5 : Représentation rhéologique d'un solide plastique parfaitement inélastique

Solide parfaitement plasto-élastique

Avant d'atteindre le seuil de plasticité, ce type de solide se déforme élastiquement. On schématise ce comportement en ajoutant un ressort en série au patin.

Solide plasto-viscoélastique

Dans le concept de la déformation, il faut dans ce cas faire intervenir les notions de temps et de seuil. Ainsi, pour les faibles contraintes, le corps se comporte comme un matériau viscoélastique, mais au delà du seuil de plasticité, il se comporte comme un solide plastique avec des déformations permanentes. Ainsi, un corps peut avoir, suivant des valeurs croissantes de la contrainte :

- un domaine parfaitement élastique
- un domaine viscoélastique
- un domaine plastique.

Le modèle de BINGHAM décrit un corps élastique jusqu'à un certain seuil, puis plastique au delà (Figure A2-6).

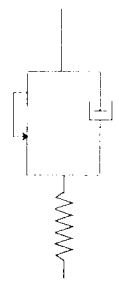


Figure A2-6 : Représentation rhéologique de l'élément de Bingham

On peut également imaginer de nombreux modèles viscoélastiques et leur associer un ou plusieurs patins définissant le ou les seuils de contrainte limitant le domaine viscoélastique.

ANNEXE 3 : VISCOELASTICITE LINEAIRE - PRINCIPE DE SUPERPOSITION DE BOLTZMAN

Pour le cas qui intéresse notre étude (sollicitation de fluage), nous aurons à mesurer l'évolution de la déformation en fonction du temps. Soit S, l'excitation ou contrainte imposée au matériau (qu'elle soit constante au cours du temps ou non), et R, la réponse ou déformation résultant de l'application de la contrainte, alors cette réponse, en fonction de l'excitation, peut s'écrire : $R = R\{S\}$

Les accolades désignent $R\{S\}$ de R à un instant donné t, comme une fonction de l'histoire de S et non uniquement de sa valeur à l'instant t.

Un matériau est dit « viscoélastique linéaire » lorsque son comportement satisfait aux deux propriétés suivantes :

① Homogénéité

$$R\{c.S\} = c.R\{S\} \qquad \text{avec } c, \text{ constante.}$$

Cette condition implique que les coefficients d'élasticité et de viscosité de la réponse ne sont pas modifiés par un changement d'amplitude de la sollicitation appliquée.

② Principe de superposition de Boltzman

$$R\{S_a + S_b\} = R\{S_a\} + R\{S_b\} \qquad \text{avec } S_a \text{ et } S_b \text{ quelconques.}$$

Ce principe implique que la déformation résultant d'une combinaison linéaire de sollicitations élémentaires est égale à la combinaison des déformations résultant de chacune de ces sollicitations : si l'application d'une contrainte $\sigma_0(t-t_0)$ produit une déformation $\varepsilon_0(t-t_0)$, et si l'application de $\sigma_1(t-t_0)$ produit $\varepsilon_1(t-t_0)$, alors l'application de $\alpha.\sigma_0(t-t_0) + \beta.\sigma_1(t-t_0)$ produit une déformation $\alpha.\varepsilon_0(t-t_0) + \beta.\varepsilon_1(t-t_0)$.

Ainsi, le principe de superposition de Boltzman implique que, dans le cas d'une superposition de deux échelons de sollicitations, les deux contraintes agissent indépendamment et la déformation totale résultante est égale à la somme des deux déformations ε_0 et ε_1 (Figure A3-1).

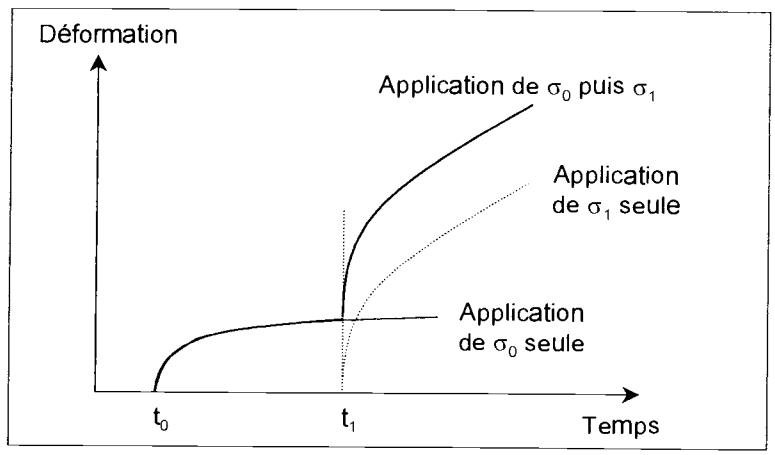


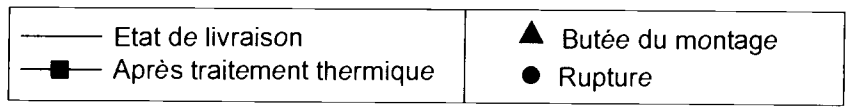
Figure A3-1 : Principe de superposition de Boltzman

ANNEXE 4 : COURBES DE FLUAGE OBTENUES POUR UNE MEME CONTRAINTE APPLIQUEE ET DIFFERENTES TEMPERATURES

1. Courbes de fluage sur RTM6 traitée et non traitée

La figure A4-1 donne les courbes obtenues pour une même valeur de la contrainte appliquée et diverses températures.

Légendes :



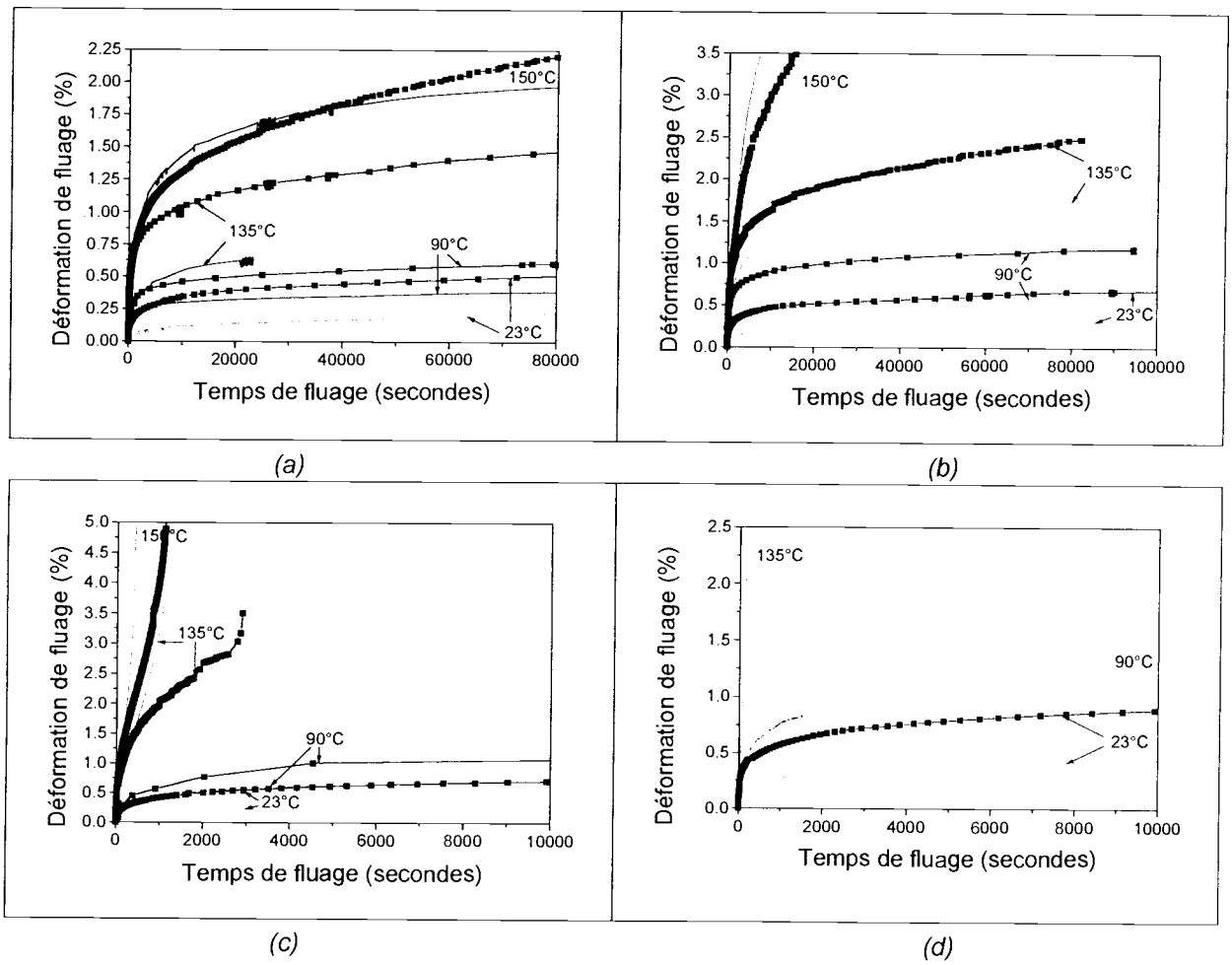


Figure A4-1: Courbes de fluage obtenues sur RTM6 pour des contraintes appliquées de : (a) 50 MPa, (b) 65 MPa, (c) 80 MPa, (d) 90 MPa

2. Courbes de fluage sur composites RTM

Les courbes expérimentales obtenues sur composites RTM pour une même contrainte appliquée et différentes températures sont données sur les figures A4-2 et A4-3.

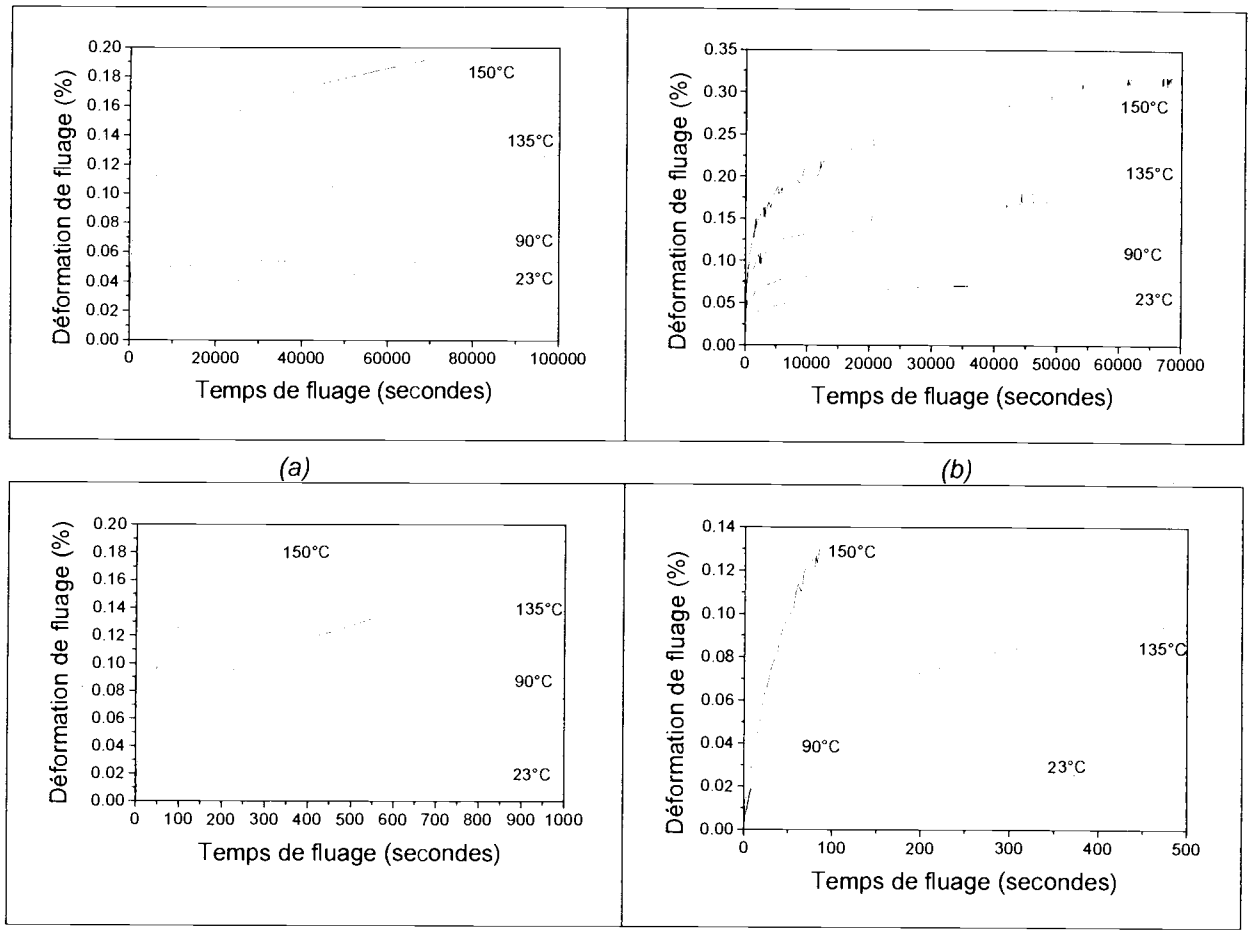
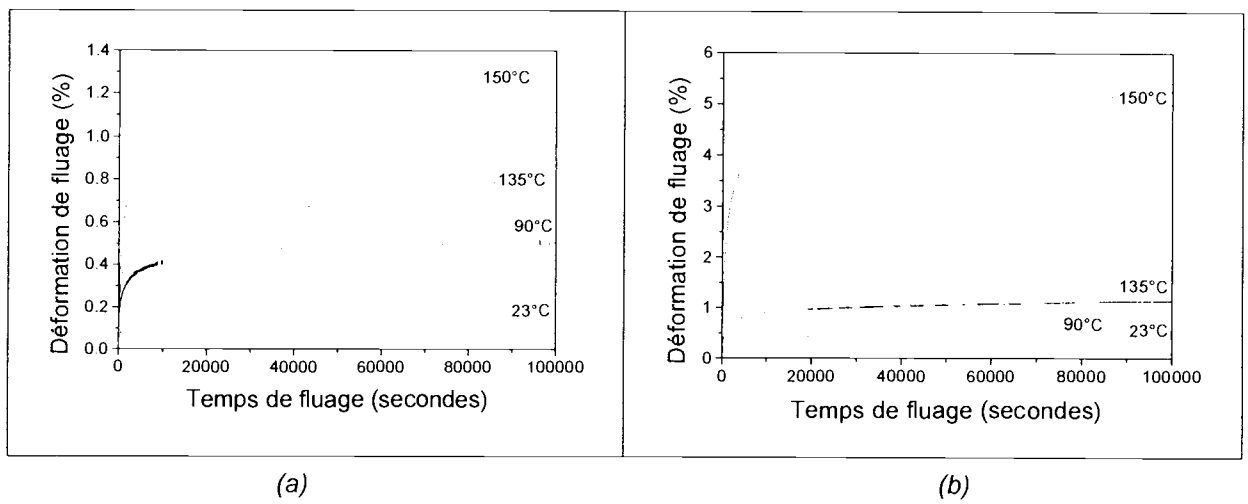
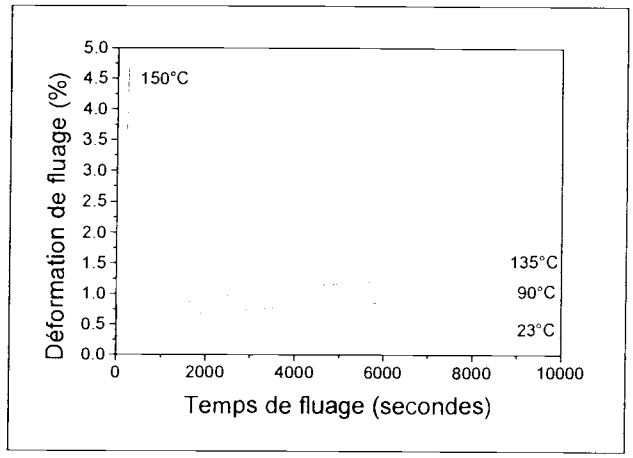


Figure A4-2: Courbes de fluage obtenues sur composites RTM UD(90°) pour les quatre températures et différentes contraintes appliquées : (a) 50 MPa, (b) 65 MPa, (c) 75 MPa, (d) 80 MPa



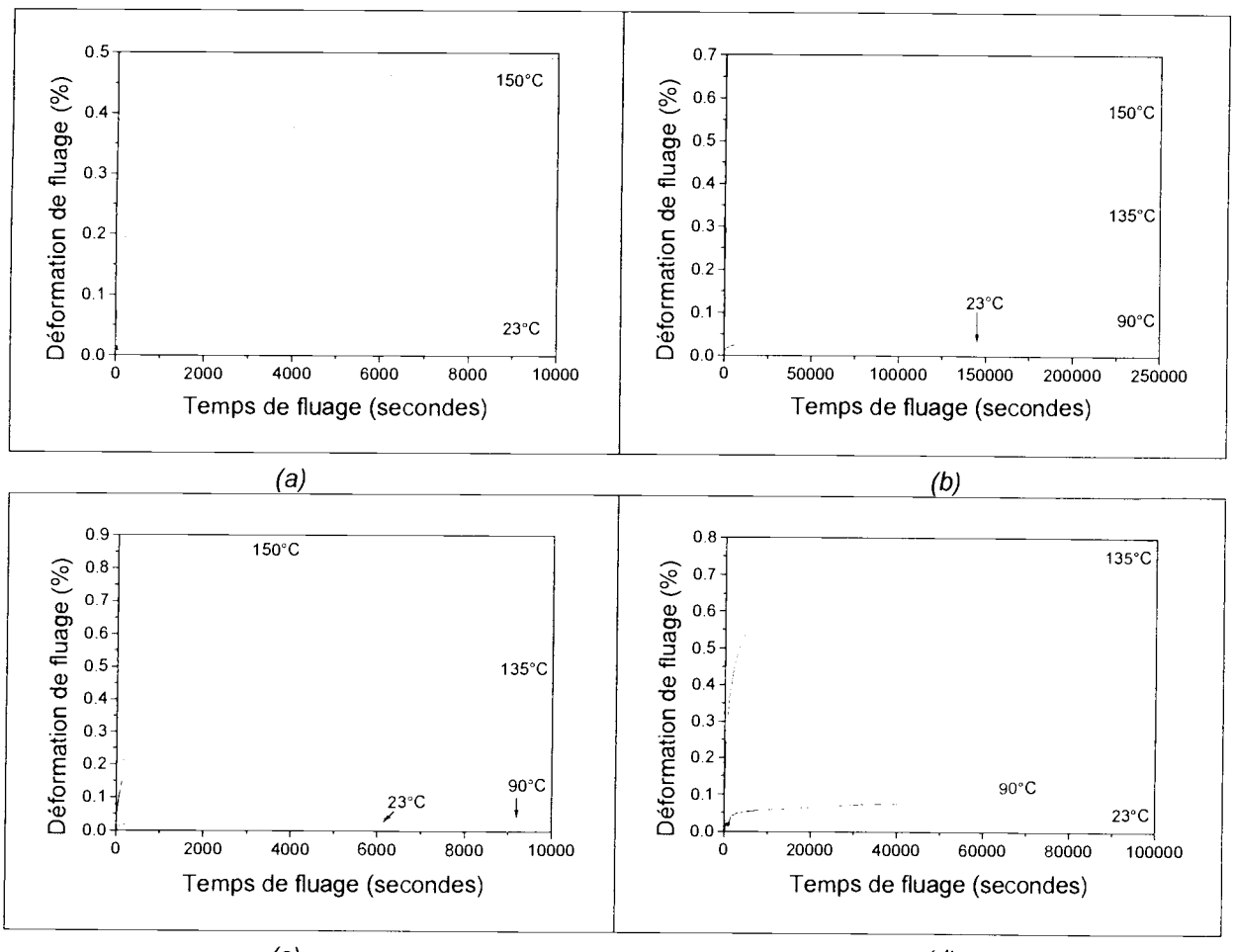


(c)

Figure A4-3: Courbes de fluage obtenues sur composites RTM stratifiés (±45°) à différentes températures et: (a) 170 MPa, (b) 210 MPa, et (c) 240 MPa,

3. Courbes de fluage sur composites APC-2

Les courbes de fluage obtenues sur composites APC-2 pour une même contrainte appliquée et diverses températures sont représentées sur les figures A4-4 et A4-5.



(a) (b)

(c) (d)

Figure A4-4 : Courbes de fluage obtenues sur composites APC-2 UD(90°) pour différentes contraintes appliquées aux quatre températures
(a) 40 MPa, (b) 50 MPa, (c) 70 MPa, (d) 80 MPa

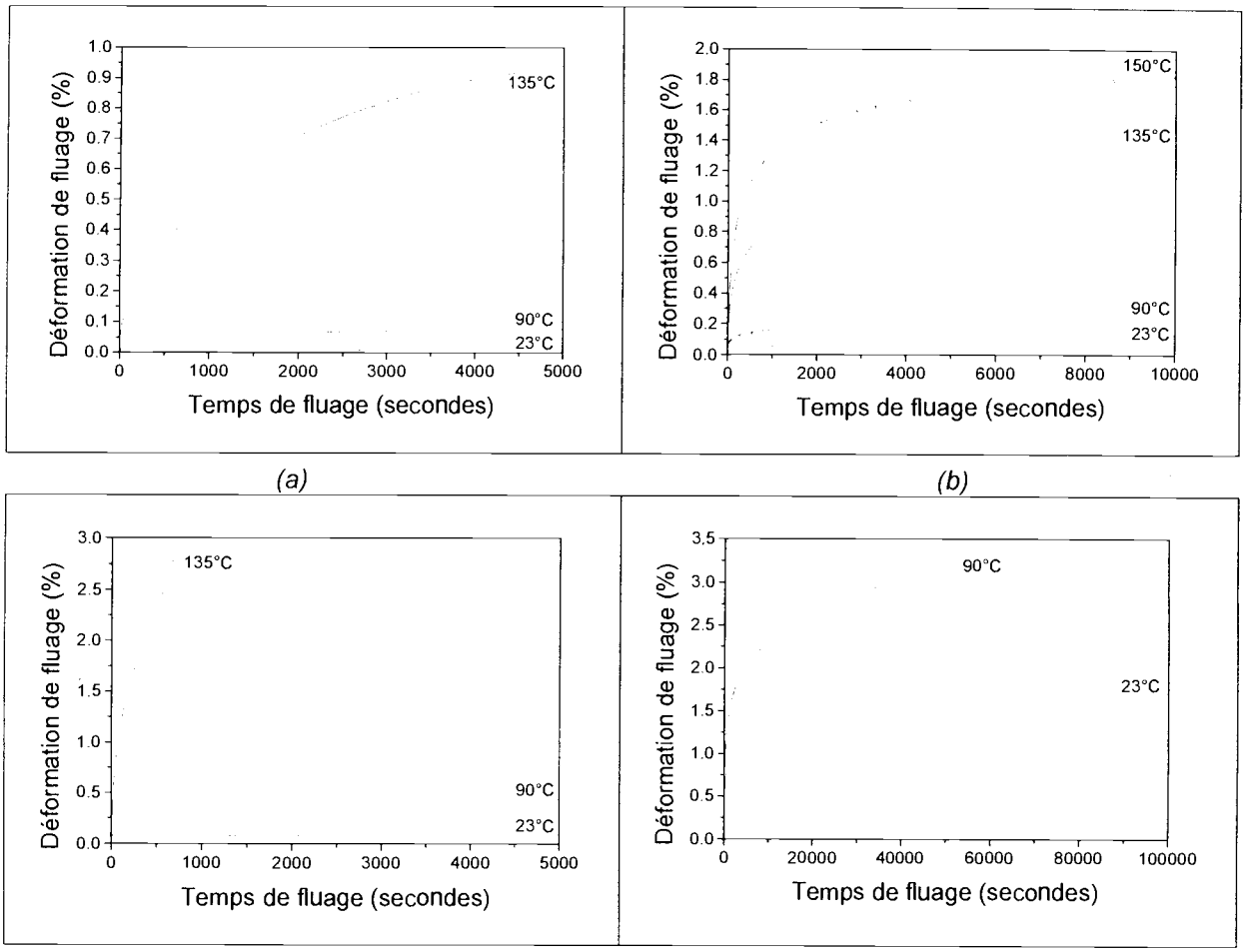


Figure A4-5 : Courbes de fluage obtenues sur composites APC-2 stratifiés (±45°) pour différentes contraintes appliquées aux quatre températures
(a) 85 MPa, (b) 140 MPa, (c) 170 MPa, (d) 295 MPa

ANNEXE 5 : COURBES ISOCHRONES - CALCUL DES VITESSES DE FLUAGE

1. COURBES ISOCHRONES

Les courbes isochrones relatives aux matériaux RTM6, RTM et APC-2, sont respectivement représentées sur les figures A5-1 à A5-5.

1.1 Matrice RTM6

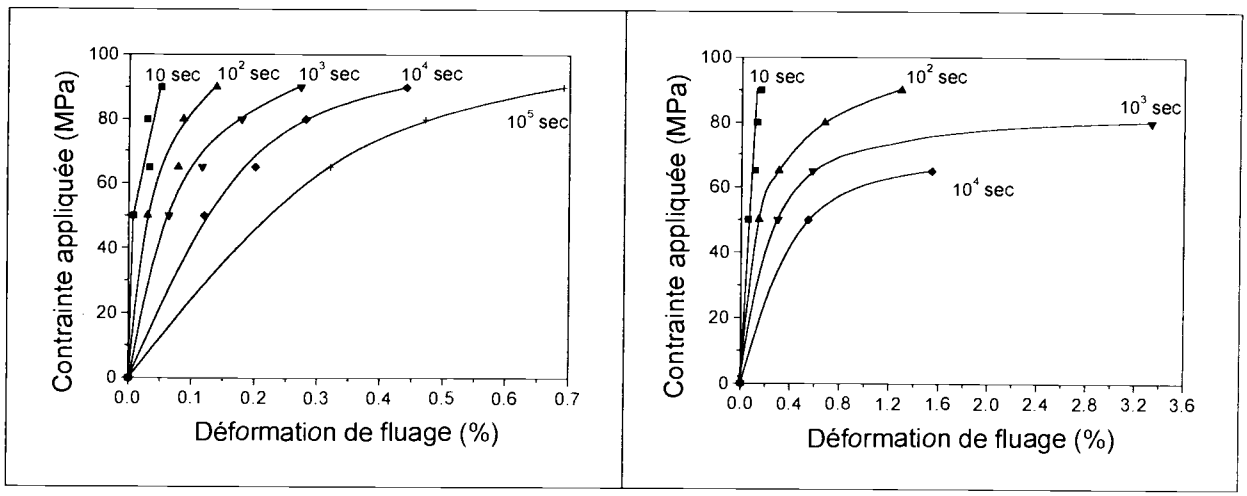


Figure A5-1: Courbes isochrones obtenues à partir d'essais de fluage réalisés sur RTM6 pour des températures de (a) 23°C, (b) 135°C

1.2. Composites RTM

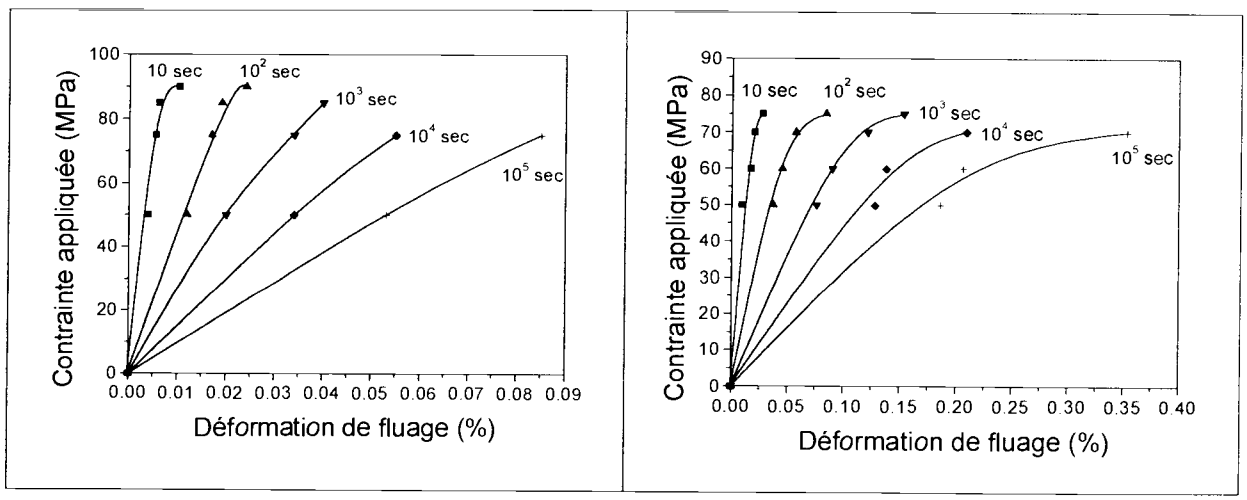
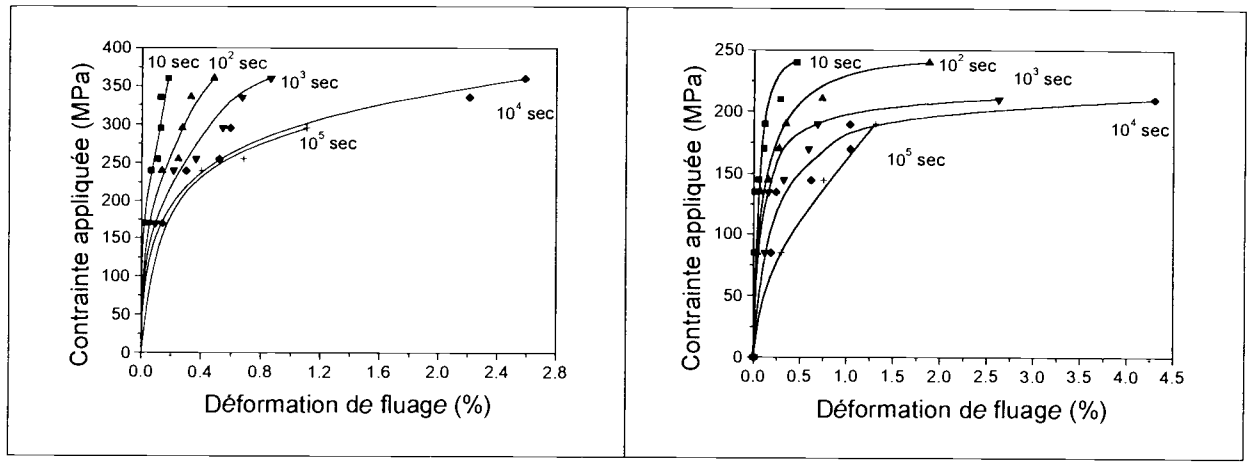


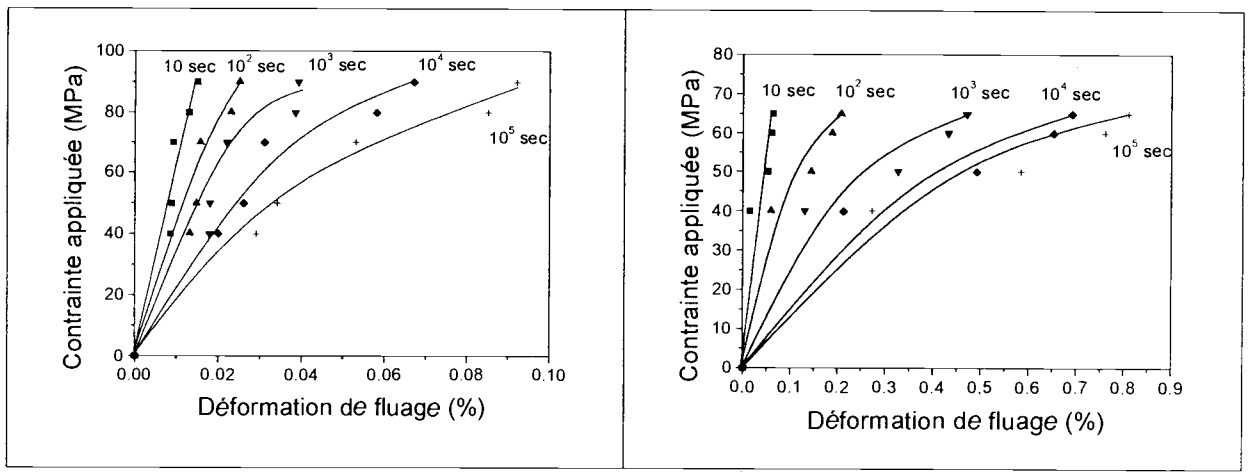
Figure A5-2: Courbes isochrones obtenues à partir d'essais de fluage réalisés sur RTM UD(90°) pour des températures de (a) 23°C, (b) 150°C



(a) (b)

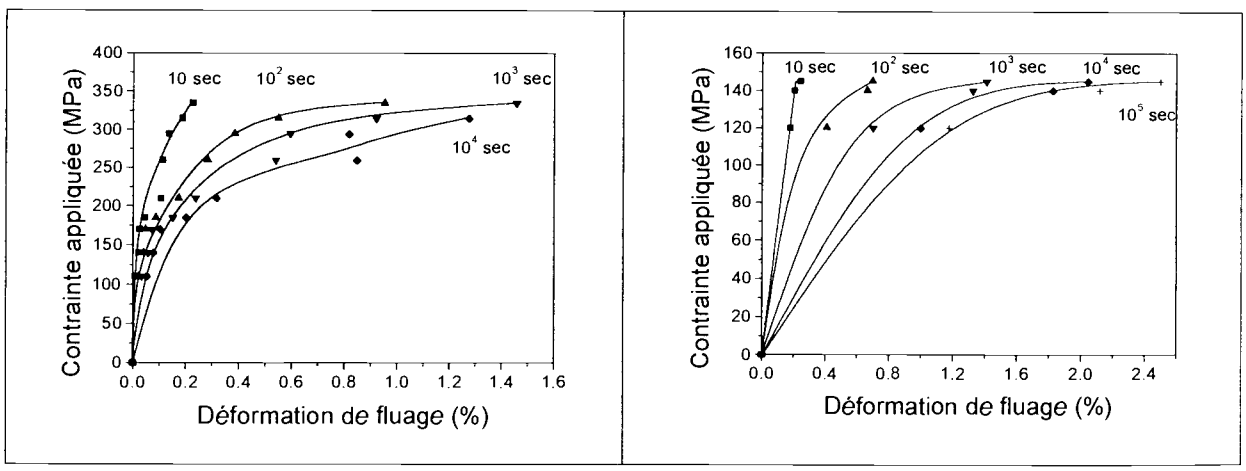
Figure A5-3: Courbes isochrones obtenues à partir d'essais de fluage réalisés sur RTM (±45°) pour des températures de (a) 23°C, (b) 150°C

1.3. Composites APC-2



(a) (b)

Figure A5-4 : Courbes isochrones obtenues à partir d'essais de fluage réalisés sur APC-2 UD(90°) pour des températures de (a) 23°C, (b) 150°C



(a) (b)

Figure A5-5 : Courbes isochrones obtenues à partir d'essais de fluage réalisés sur APC-2 (±45°) pour des températures de (a) 23°C, (b) 150°C

2. PRECISIONS CONCERNANT LE CALCUL DES VITESSES DE FLUAGE

Les vitesses de fluage ont été déterminées dans la zone de fluage stationnaire (zone II). Comme nous l'avons déjà souligné, cette zone correspond à une vitesse de fluage constante et minimale. Nous pouvons donc accéder à cette grandeur, soit par simple régression linéaire sur la zone II, soit en considérant la courbe "dans sa globalité."

2.1. Calcul des vitesses de fluage par régression linéaire

Dans un premier temps, il faut déterminer avec précision le temps de passage de la zone I à la zone II, t_{I-II}. La démarche adoptée pour la détermination de ce temps caractéristique va fortement conditionner la valeur calculée pour la vitesse de fluage, donc doit être rigoureusement identique dans l'exploitation des différents essais pour une comparaison fiable de ces derniers. Sachant cela, il est nécessaire de fixer des critères précis de sélection de l'intervalle de temps pour le calcul de la vitesse.
Nous avons tenté d'évaluer le temps t_{I-II} par calcul des dérivées des courbes expérimentales. En effet, si l'on part du postulat que la zone II est quasiment linéaire, la dérivée première de la courbe de fluage devrait permettre une détermination précise du temps t_{I-II}, ce dernier correspondant en effet à une valeur de vitesse à peu près constante et minimale. En pratique cependant, les courbes expérimentales étant la plupart du temps légèrement bruitées et la dérivation exacerbant ce phénomène (Figure A5-6), nous n'avons pas pu définir ce temps caractéristique de façon fiable pour la totalité des essais.

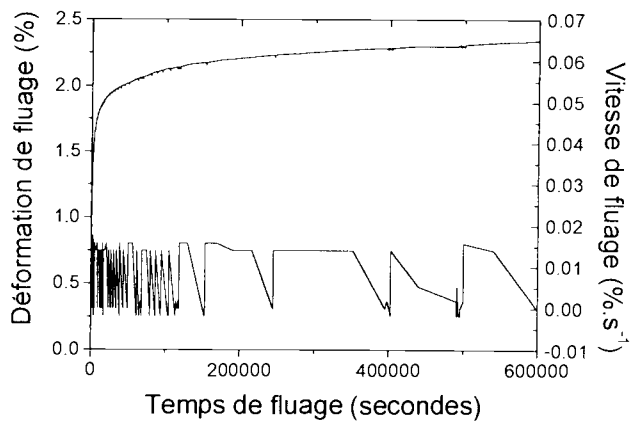


Figure A5-6: Déformation et vitesse de fluage en fonction du temps
Composites APC-2 stratifiés (±45°)

2.2. Détermination de la vitesse de fluage en zone II par identification de paramètres

Nous avons donc opté pour une solution considérant les courbes expérimentales dans leur globalité. Comme nous l'avons précisé précédemment, une procédure itérative d'ajustement de paramètres basée sur un modèle rhéologique du type Burgers a été utilisée dans le cas de la matrice RTM6. Pour les composites RTM et APC-2, un élément de Kelvin-Voigt a été ajouté au modèle de Burgers "classique". L'intérêt de cet ajout est de permettre un meilleur "ajustement" de la zone transitoire de fluage (Figure A5-7).

Il est important de noter qu'à ce stade de l'étude, l'objet n'était pas de proposer un modèle pour la représentation du comportement en fluage, mais d'accéder de façon simple et reproductible à des valeurs de vitesse de fluage.

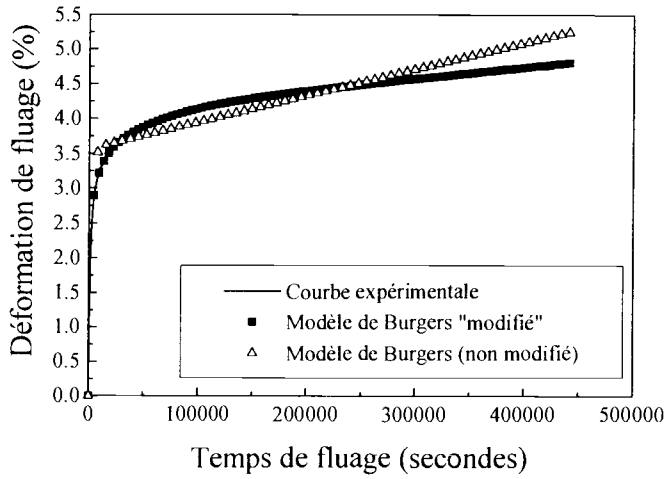


Figure A5-7: Intérêt de l'utilisation d'un modèle de Burgers modifié par l'ajout d'un élément de Kelvin-Voigt

3. EXPLOITATION PRELIMINAIRE DES ESSAIS DE FLUAGE - CALCUL DES VITESSES DE FLUAGE

3.1. Matrice RTM6

L'ordre de grandeur des vitesses de fluage (zone II) a été évaluée en utilisant une procédure itérative d'ajustement de paramètres basée sur un modèle rhéologique simple de Burgers. Les figures suivantes présentent l'évolution de cette grandeur en fonction de la contrainte appliquée et de la température d'essai pour la matrice RTM6 dans son "état de livraison".

Ce que nous avions observé "qualitativement" au cours du chapitre III (§.?) est à présent "quantifié": les vitesses de fluage sont d'autant plus grandes que les conditions thermomécaniques de sollicitation sont sévères.

Notons par ailleurs que l'utilisation d'un modèle de Burgers semble adéquate (faibles écart-types sur les grandeurs calculées, bon ajustement des courbes expérimentales).

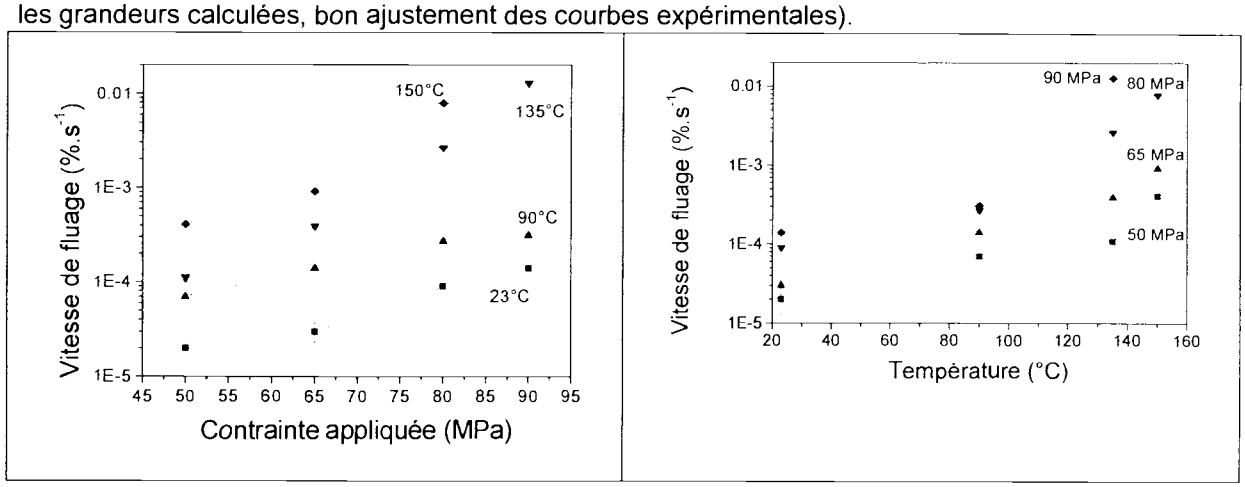


Figure A5-8: Evolution de la vitesse de fluage en fonction de la contrainte appliquée et de la température d'essai - Matrice RTM6 dans son "état de livraison"

Les figures A5-9 et A5-10 permettent d'évaluer l'effet du traitement thermique réalisé sur la vitesse de fluage mesurée pour une configuration thermomécanique fixée.

Ici encore, l'approche "quantitative" permise par le modèle de Burgers confirme les observations effectuées au chapitre III : le traitement thermique tend à diminuer la vitesse de fluage pour les conditions de sollicitations sévères, et plus précisément:

- pour 150°C, quelque soit la contrainte appliquée,
- pour 135°C et des niveaux "moyens" de la contrainte appliquée.

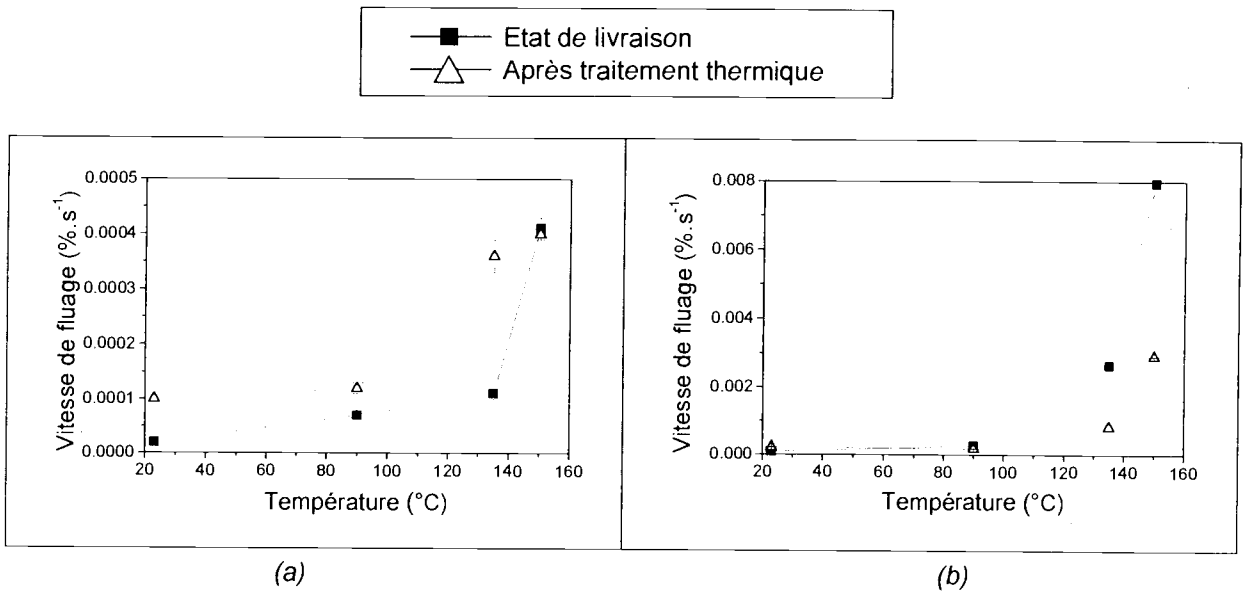


Figure A5-9: Evolution de la vitesse de fluage en fonction de la température pour des contraintes appliquées de (a) 50 MPa, (b) 80 MPa

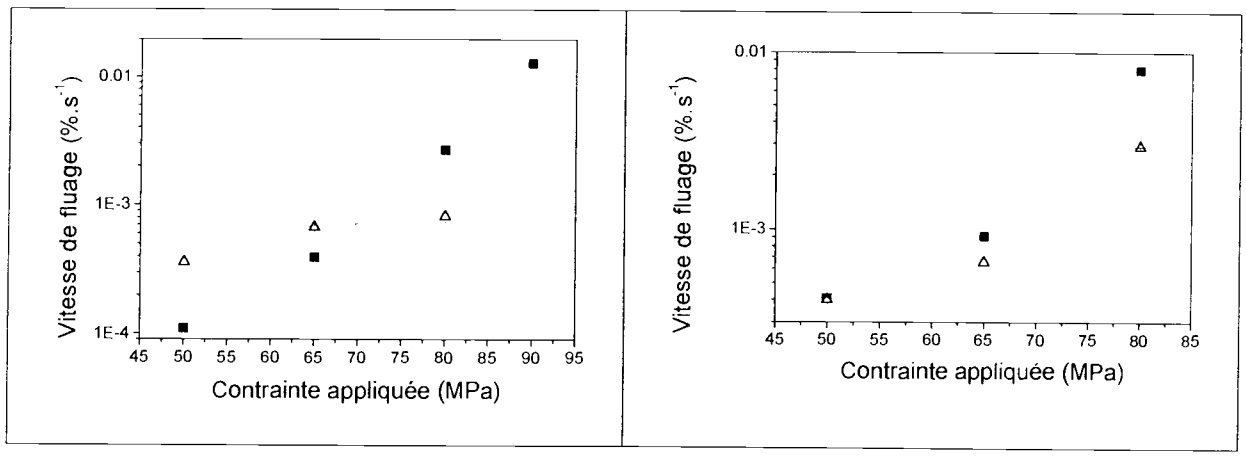


Figure A5-10: Evolution de la vitesse de fluage en fonction de la contrainte appliquée pour des températures de (a) 135°C, (b) 150°C

Composites RTM

Pour le traitement des courbes obtenues sur composites RTM, les valeurs calculées en utilisant, comme pour la RTM6, un modèle de Burgers "simple" présentaient des écart-types aberrants : ce modèle ne permettait pas un bon "ajustement" des courbes expérimentales. Nous avons donc choisi de le modifier par ajout d'un élément de Kelvin-Voigt

L'évolution de la vitesse de fluage (calculée pour chaque configuration thermomécanique) en fonction de la température et de la contrainte appliquée est représentée sur les figures A5-11 et A5-12 pour les UD(90°) et stratifiés (±45°) respectivement.

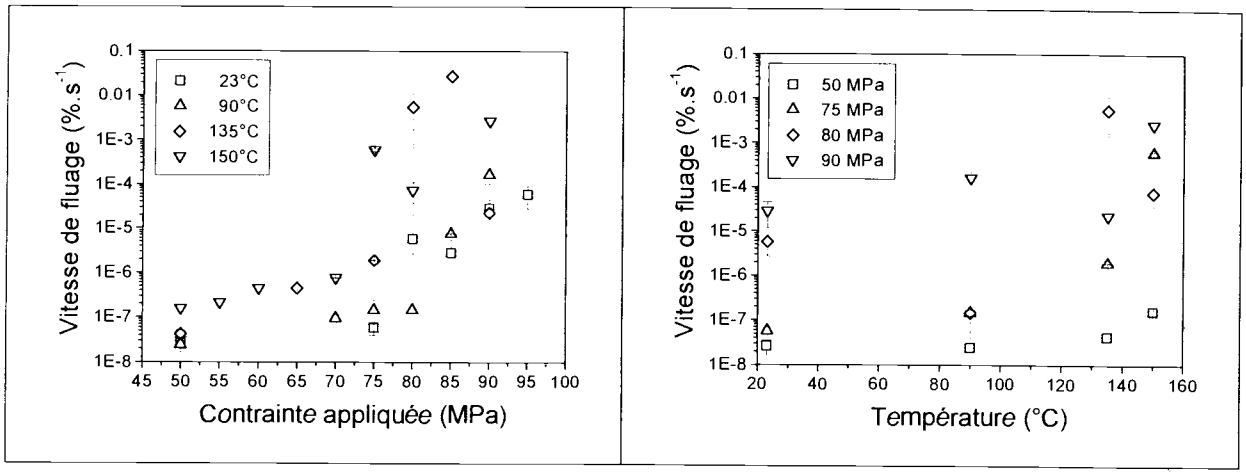


Figure A5-11 : Evolution de la vitesse de fluage (zone II) en fonction: (a) de la contrainte appliquée, (b) de la température - Composites RTM UD(90°)

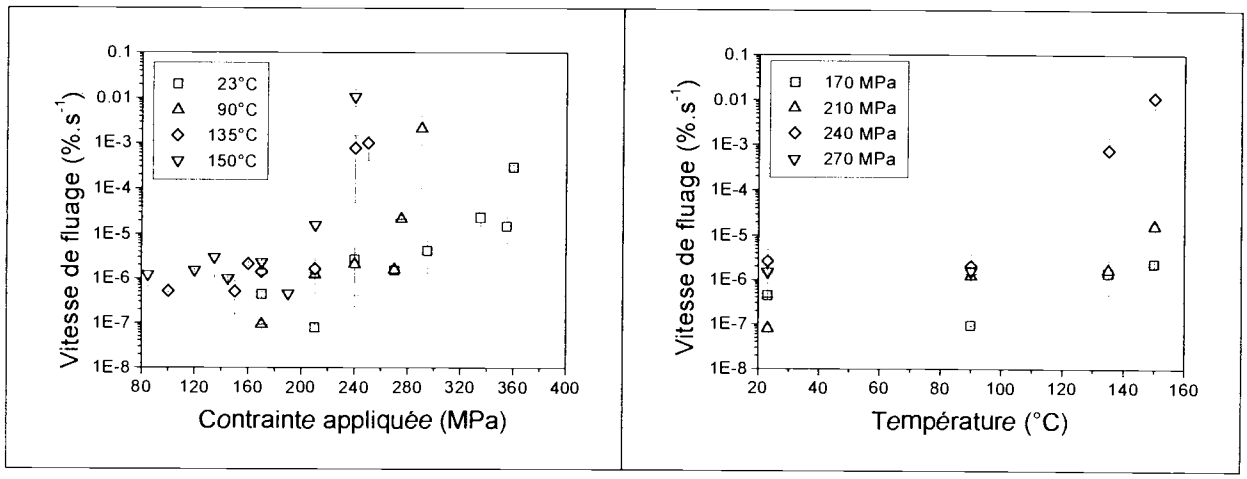


Figure A5-12: Evolution de la vitesse de fluage (zone II) en fonction: (a) de la contrainte appliquée, (b) de la température - Composites RTM (±45°)

Composites APC-2

La même démarche est appliquée aux composites APC-2 : les figures A5-13 et A5-14 illustrent l'évolution de la vitesse de fluage en fonction des conditions de sollicitation pour les UD(90°) et stratifiés (±45°) respectivement.

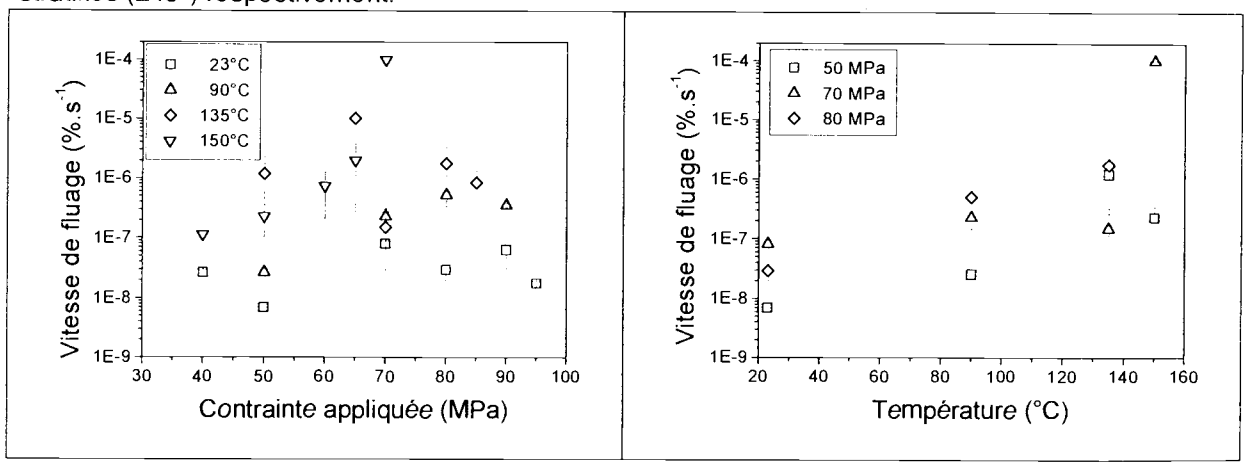


Figure A5-13: Evolution de la vitesse de fluage (zone II) en fonction: (a) de la contrainte appliquée, (b) de la température - Composites APC-2 UD(90°)

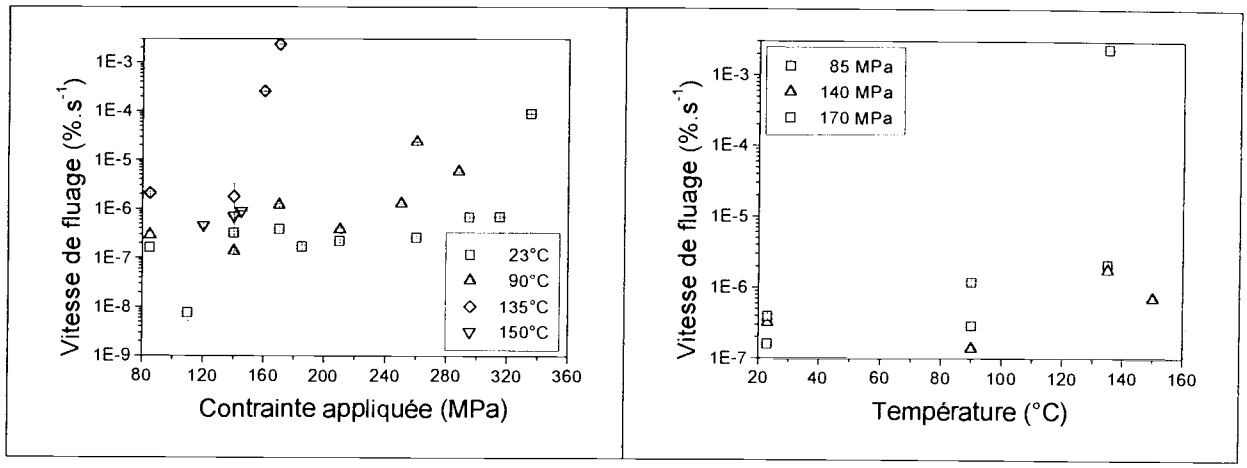


Figure A5-14 : Evolution de la vitesse de fluage (zone II) en fonction: (a) de la contrainte appliquée, (b) de la température - Composites APC-2 (±45°)

Bilan

Nous remarquons que:

① Les vitesses de fluage sont bien entendu d'autant plus grandes que les conditions de sollicitation thermomécanique sont sévères.

② Elles sont en outre globalement supérieures pour les stratifiés (±45°) comparativement aux UD(90°), ceci en raison des fortes contraintes appliquées.

③ Les écart-types sur les valeurs moyennes (calculées sur trois essais au moins) sont plus importants pour les (±45°) et notamment pour les hauts niveaux de contrainte et/ou de température.

④ Des "inversions" dans l'évolution des vitesses de fluage sont observées lorsque l'on compare des niveaux de contrainte et/ou température proches, surtout pour les sollicitations extrêmes (80-85% de la contrainte ultime, 135-150°C) : la diminution de la vitesse de fluage observée en cours d'essai est plus prononcée à 150°C qu'à 135°C et pourrait expliquer ces résultats.

L'intérêt, pour la prévision du comportement à long terme, du grand nombre d'essais réalisés et de configurations thermomécaniques considérées sera donc à discuter lors de la partie modélisation de cette étude (Chapitre V).

ANNEXE 6 : INFLUENCE DE LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT - APC2 UD(90°)

La figure A6-1 donne l'allure des spectres thermomécaniques obtenus sur APC-2 UD(90°) pour différents types de refroidissements depuis la température de 150°C.

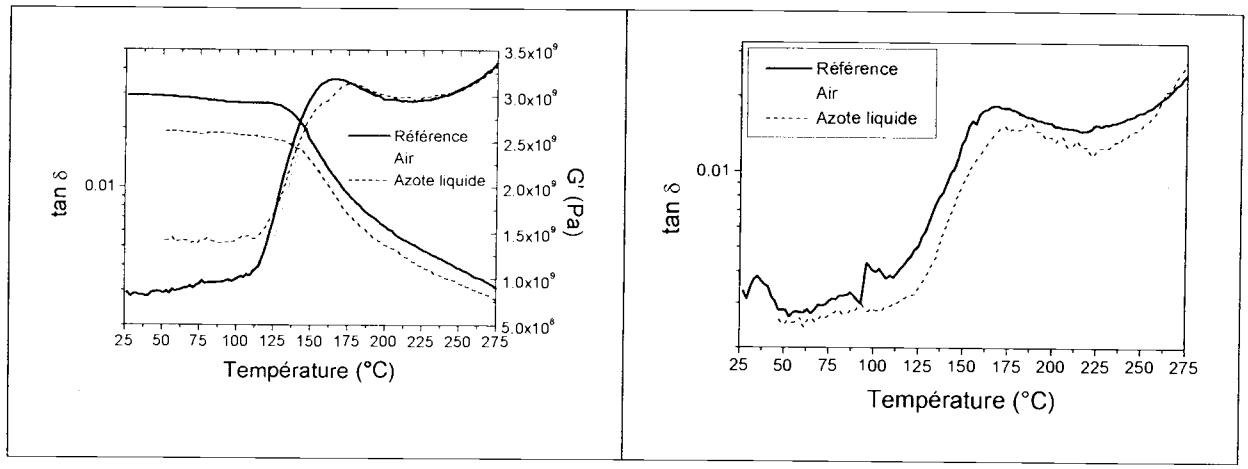


Figure A6-1: Influence de la vitesse de refroidissement après traitement thermique à 150°C pendant une semaine - (a) plaque de 2 mm, (b) plaque de 4 mm - Composites APC-2 UD(90°)

ANNEXE 7 : NANOINDENTATION - PRINCIPE ET ASPECTS THEORIQUES

Les essais ont été réalisés sur un nanoindenteur " NANOINDENTEUR™ II ". Cette technique d'indentation instrumentée par la mesure continue de la charge et de la profondeur de pénétration permet d'accéder à l'évolution de la dureté et du module élastique des matériaux pour des profondeurs de quelques dizaines de nanomètres.
L'indenteur est un diamant à base triangulaire de type Berkovich, qui présente l'avantage d'avoir une pointe mieux définie qu'un indenteur de type Vickers, trois plans passant en effet par un même point (Figure A7-1).



Figure A7-1 :Empreintes laissées par un indenteur pyramidal à base tiangulaire (type Berkovich) sur matrice époxyde

Le schéma du dispositif expérimental est représenté sur la figure A7-2. Il est constitué de trois parties principales:

① L'indenteur
② La table x-y-z
③ Le microscope optique

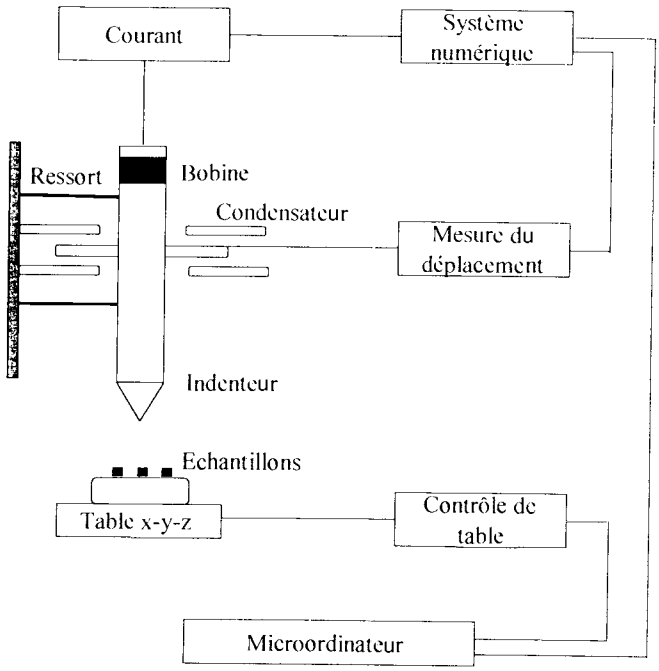


Figure A7-2 :Schéma de principe du NanoIndenteur™ II

L'indenteur diamant, de type Berkovich, est monté sur une tige suspendue par des ressorts flexibles de faible raideur (50 N/m). Cette tige est reliée, d'une part au capteur de déplacement capacitif, et d'autre part, à une bobine maintenue dans un champ électromagnétique. Le mouvement total de la plaque centrale est de 100 μm avec une résolution de 0.04 nm. La force est appliquée à l'aide d'un système électromagnétique bobine-aimant, qui permet de faire varier les vitesses de charge ou de décharge de plusieurs ordres de grandeurs (0.5 μN/s à 5 mN/s) en contrôlant l'intensité du courant

dans la bobine. Le domaine d'application de la charge est : 0-120 mN, avec une résolution de ± 75 nN. Les échantillons sont montés sur une table x-y-z dont le déplacement est contrôlé à l'aide d'un joystick. La résolution sur l'emplacement des indents est de 200 nm.

Le microscope optique est équipé d'une tourelle porte objectifs (quatre objectifs). Il est directement relié à une caméra qui permet de sélectionner la position des indents. Les grossissements disponibles sont de 50 X, 200 X, 800 X, et 1500 X.

L'appareil est piloté par un système informatique. Un logiciel de traitement des données permet un dépouillement quasi-automatique des essais.

Lors du chargement, la profondeur totale de pénétration h_t, se décompose en une composante élastique h_e, une composante plastique h_p, et h_r est la profondeur rémanente (formation d'un bourrelet, Figure A7-3). On a alors :

$$h_t = h_e + h_p \qquad \text{(A7.1)}$$

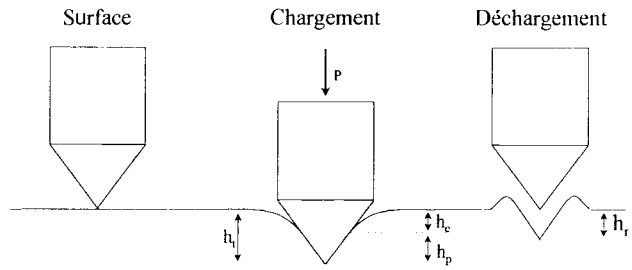


Figure A7-3 :Schématisation d'une indentation

La figure A7-4 représente une courbe charge-déplacement classique obtenue par indentation. Elle peut être décrite par une loi puissance (MEYER, 1908) du type :

$$P = \lambda \cdot h^n \qquad \text{(A7.2)}$$

Avec λ et n fonctions de la forme de l'indenteur et de la loi de comportement du matériau (BOUDHOUKA, 1996).

Certains auteurs décrivent la relation entre charge et profondeur de pénétration par une forme polynomiale (FRÖHLICH, 1977) :

$$P = \lambda_0 + \lambda_1 \cdot h + \lambda_2 \cdot h^2 + \cdots\cdots\cdots\cdots + \lambda \cdot h^n \qquad \text{(A7.3)}$$

A partir de résultats expérimentaux, on peut limiter le nombre de termes à un polynôme du deuxième degré (BERNHARDT, 1941) :

$$P = \lambda_1 h^1 + \lambda_2 h^2 \qquad \text{(A7.4)}$$

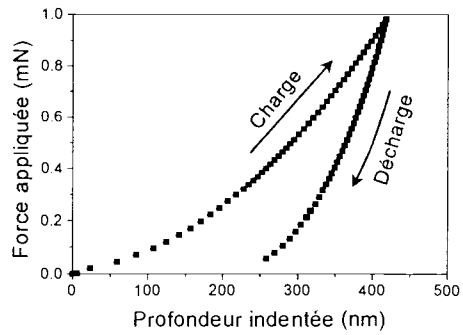


Figure A7-4 :Courbe expérimentale d'indentation sur RTM6 – Comportement élasto-plastique

Pour valider la relation A7.4 sur notre matériau RTM6, nous avons tracé P/h en fonction de h à partir des courbes d'indentation (Figure A7-5).

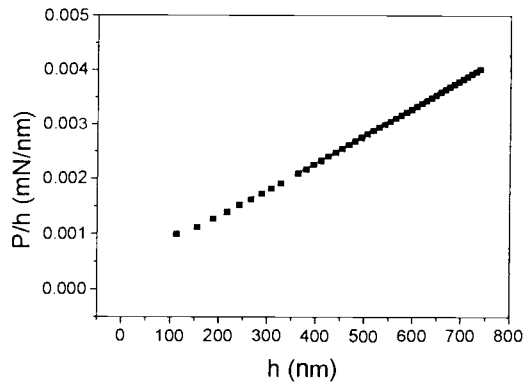


Figure A7-5: Vérification de l'approche de MEYER sur matrice RTM6

On obtient une droite : la relation A7.4 est donc vérifiée expérimentalement sur RTM6 avec n=2.

1. CALCUL DE LA DURETE

La dureté *H* est le rapport de la force appliquée *P* sur l'aire de contact projetée *A*, correspondant à la profondeur h_p (déformation plastique) obtenue par l'intersection de la tangente à la courbe de décharge avec l'axe des abscisses. La dureté est calculée en négligeant la formation du bourrelet plastique de l'empreinte. On a la relation suivante:

$$H = \frac{P}{A(h_p)} \qquad \text{(A7.5)}$$

L'aire *A* est reliée à la profondeur plastique h_p par la relation:

$$A = 24{,}5 \cdot h_p^2 \qquad \text{(A7.5)}$$

où le coefficient 24,5 est lié à la géométrie de l'indenteur pour une pointe idéale, la pyramide faisant un angle de 65.3° avec la normale (Figure A7-6).

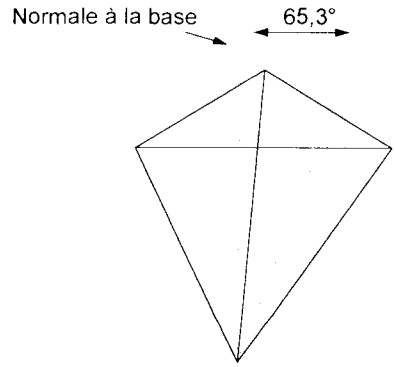


Figure A7-6: Géométrie du diamant pyramidal à base triangulaire

La taille d'un indent *(d)* en surface est égale à environ 7,4 fois la profondeur indentée h_t *(d=7.4.*h_t*)*.

2. CALCUL DU MODULE D'YOUNG

La formule utilisée pour calculer le module est celle de SNEDDON (1965), où la rigidité *S*, ou raideur de contact, (Relation A7.7) est reliée à la géométrie de l'empreinte, au module d'Young, et au coefficient de Poisson (Equation A7.8).

$$S = \frac{dP}{dh} \qquad \text{(A7.7)}$$

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot E_r \cdot \sqrt{A} \qquad \text{(A7.8)}$$

E_r est le module d'Young réduit issu du contact entre les deux matériaux (testé et indenteur). Le déplacement total est donné par la relation (A7.1). La profondeur élastique, h_e, est obtenue à partir de la charge P et de la rigidité S (OLIVER et PHARR, 1992) :

$$h_e = \varepsilon \cdot \frac{P}{S} \qquad \text{(A7.9)}$$

Avec ε, constante qui dépend de l'exposant n de la loi de MEYER (Relation A7.2) et qui vaut:

Géométrie de l'indenteur	n	ε
Base plane	1	1
Indenteur paraboloïde ou sphère	1,5	0,75
Indenteur conique	2	0,72

Tableau A7-1 : Paramètres de l'indenteur utilisés pour l'analyse des données

En tenant compte de la déformation de l'indenteur, on peut exprimer le module réduit E_r en fonction des modules respectifs de l'échantillon, E, et de l'indenteur, E_i:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \qquad \text{(A7.10)}$$

avec ν et ν_i, coefficients de Poisson de l'échantillon et de l'indenteur respectivement.
Les valeurs des constantes élastiques pour l'indenteur diamant sont:

Ei = 1141 GPa

ν_i = 0.07

3. PROCEDURES D'INDENTATION

L'appareillage utilisé lors de cette étude permet de réaliser des mesures soit en mode "dynamique", soit en mode "statique". Le premier mode consiste à indenter le matériau "en continu" pour des profondeurs croissantes : on accède ainsi aux profils de la dureté et du module d'Young en fonction de la profondeur indentée. Le second permet la caractérisation mécanique, à une profondeur donnée, du matériau testé.
Dans les deux cas, pour réaliser l'empreinte, une procédure d'indentation est constituée de plusieurs segments :

× Un segment d'approche (A): C'est un segment de détection de la surface. Il permet d'établir le contact échantillon-indenteur, donc le point « zéro » du déplacement et de la charge.

× Un segment de chargement: On peut travailler soit en charge imposée (CC), soit en déplacement imposé (CD), c'est-à-dire effectuer un déplacement à vitesse constante jusqu'à atteindre la charge ou la profondeur fixée.

× Un segment de déchargement (DC ou DD): Contrôle des mêmes paramètres que pour les segments de chargement.

× Un segment de maintien: Les variations de température dans l'enceinte du dispositif sont responsables d'un phénomène appelé « dérive thermique ». Le segment de maintien est généralement utilisé pour corriger cette dérive thermique qui implique un déplacement de l'indenteur en fonction du temps. Ce segment est alors effectué à la décharge, lorsque celle-ci atteint 80 à 90% de la charge maximale. On peut également utiliser le segment de maintien pour l'étude des phénomènes de relaxation. Il est alors placé juste après le segment de chargement.

ANNEXE 8 : CARACTERISATION DE LA MATRICE RTM6 SEULE

1. CARACTERISATION DE LA RTM6 EN MODE DYNAMIQUE

La profondeur d'indentation est incrémentée par pas de 10 nm. La figure A8-1donne l'évolution du module d'Young et de la dureté en fonction de la profondeur d'indentation.

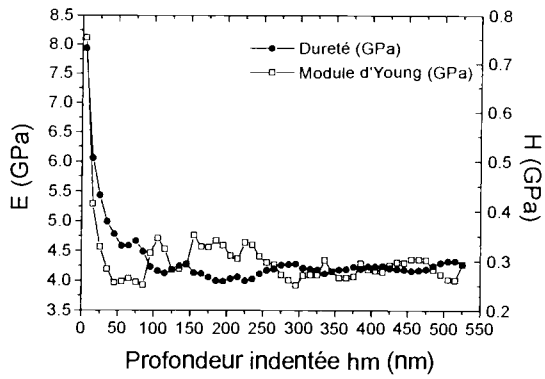


Figure A8-1 : Evolution u module d'Young et de la dureté en fonction de la profondeur indentée Matrice RTM6

➢ **Module d'Young**

Les valeurs obtenues présentent une dispersion non négligeable : elles varient entre 3,9 et 8 GPa. Si l'on élimine les deux premiers points (correspondant à l'extrême surface, 5 et 15 nm), on obtient des valeurs qui évoluent entre 3,9 et 4,8 GPa. Plus précisément, la moyenne calculée sur l'ensemble de ces points (soit 51 points) est de 4,26 GPa, avec un écart-type de 0,22 GPa (soit près de 5% d'erreur).

Nous constatons donc que :

- les variations sur la mesure du module sont non seulement significatives, mais semblent de plus aléatoires,
- les valeurs mesurées sont dans tous les cas largement supérieures à celles attendues (de l'ordre de 3,2 GPa en spectrométrie mécanique).

➢ **Dureté**

L'évolution de la dureté avec la profondeur d'indentation est sujette aux mêmes remarques que le module d'Young.

➢ **Synthèse**

Au vu de ces premiers résultats, trois possibilités sont envisageables pour expliquer les valeurs trop élevées du module :

① Durcissement superficiel de l'échantillon dû au polissage. Cette hypothèse n'a pas été retenue puisque, ni le module, ni la dureté ne montrent de diminution sensible lorsque la profondeur indentée augmente.

② Mauvais état de surface de l'échantillon. Le polissage a été conduit jusqu'au niveau le plus fin (pâte diamantée - 1 μm) et l'état de surface observé par microscopie est satisfaisant. En outre, aucun des indents réalisés n'a donné une valeur de module proche de celle escomptée.

③ Procédure non conçue pour les polymères. C'est sur ce dernier point que nous nous sommes penchés : nous avons par la suite procédé selon le mode "statique".

2. CARACTERISATION DE LA MATRICE RTM6 EN "STATIQUE"

2.1. Protocole opératoire et premiers résultats

Nous avons choisi de travailler en force imposée, sur une large gamme d'effort. Les procédures d'indentation que nous avons considérées sont celles classiquement employées pour le calcul de la fonction d'aire et la détermination de la complaisance de l'appareillage. Les niveaux de charge les plus élevés n'ont cependant pas été appliqués étant données les faibles valeurs de module caractéristiques des matériaux polymères.
L'intérêt d'une telle démarche est double:

① Suivre l'évolution du module d'Young sur un large domaine de force appliquée (donc de profondeur d'indentation) et ainsi "repérer" les éventuelles conditions opératoires pour lesquelles on obtient des valeurs "satisfaisantes" du module (i.e. en accord avec les résultats obtenus jusqu'à présent).

② Si les valeurs sont toujours bien supérieures à celles attendues, suivre pas à pas la démarche de "calibration" de l'appareillage, à savoir les étapes de calcul de la fonction d'aire et de la complaisance de l'appareillage, en considérant notre échantillon polymère en guise d'étalon (plutôt que l'aluminium et la silice fondue qui sont généralement utilisés). L'objectif est ici d'évaluer les conséquences d'une telle approche sur la procédure de traitement des données qui consiste en une véritable "boite noire". Nous verrons en effet que le programme de dépouillement des courbes "brutes" d'essai est tributaire de diverses hypothèses que nous discuterons.
La figure A8-2 donne l'évolution du module d'Young en fonction de la profondeur indentée.

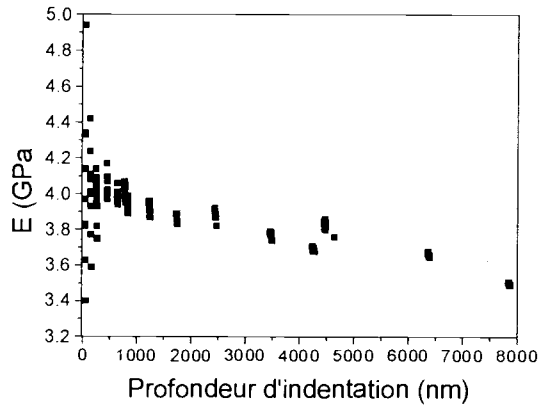


Figure A8-2: Evolution du module d'Young mesuré en fonction de la profondeur d'indentation - Matrice RTM6

Nous constatons que les valeurs mesurées sont toujours largement supérieures à ce que nous attendions : elles se situent entre 3,48 et 4,94 GPa, avec une moyenne de 3,88 ± 0,20 GPa (soit 5% d'erreur et plus de 20% d'écart avec les valeurs déterminées au chapitre II). De plus, la plus grande dispersion est obtenue pour les faibles force / profondeur. Or, c'est justement dans cette gamme que nous envisageons de travailler pour la caractérisation de la matrice et de l'interface. Nous avons donc entrepris de regarder "de plus près" ce qu'il se passait entre l'acquisition des données et leur exploitation, et avons tenté d'apporter une correction sur les grandeurs mesurées.

Les procédures suivies pour la calibration de la pointe de l'indenteur (paramètres ensuite utilisés pour le calcul du module et de la dureté dans le programme de traitement des données brutes d'essai) sont

réalisées à partir d'échantillons de silice fondue et d'aluminium. Au vu des caractéristiques mécaniques de ces deux matériaux, on peut penser que les valeurs des paramètres de calibration extraites de l'étalonnage ainsi effectué puissent induire de grandes imprécisions lorsque appliquées au cas des polymères dont le comportement diffère de celui des métaux et céramiques par de nombreux aspects.

Nous avons donc entrepris de suivre la démarche d'étalonnage à partir de notre matériau RTM6 pour ensuite confronter les résultats obtenus à l'issue de la procédure de dépouillement :

- sans modification des paramètres de calibration,
- en remplaçant ces paramètres par ceux obtenus à partir de la RTM6.

2.2. Calibration de la pointe de l'indenteur - Méthodologie expérimentale

La mesure de propriétés mécaniques (module et dureté) pour de faibles profondeurs d'indentation nécessite une détermination exacte de l'aire de contact, donc une connaissance précise de la forme de la pointe de l'indenteur qui ne peut être parfaite. Il s'agit donc de déterminer ce que l'on appelle le "défaut de pointe" afin d'en tenir compte lors de l'exploitation des données brutes d'essai. Pour ce faire, différentes méthodes sont envisageables (BOUDHOUKA, 1996) :

① **Mesure de l'aire projetée** de l'indent par méthode optique (peu précise pour les échelles considérées en nanoindentation).

② **Détermination expérimentale de l'aire de contact** par la méthode d'OLIVER et PHARR (1992) : La relation entre l'aire de contact A et la profondeur plastique, ou profondeur de contact hp, dépend de la forme exacte de l'indenteur (BOUDHOUKA, 1996). Elle peut être déterminée expérimentalement par la relation $A = f(hp)$, où f(hp) est un polynôme à neuf coefficients qui prend en compte le défaut de pointe.

Pour la détermination expérimentale de ces neuf coefficients, on utilise classiquement des matériaux étalons qui sont :

- un monocristal d'Aluminium,
- un échantillon de Silice fondue.

Notons d'ores et déjà, que la détermination de ce défaut de pointe va dépendre des matériaux utilisés pour l'étalonnage (BOUDHOUKA, 1996).

La première étape pour l'étalonnage consiste en la détermination de la complaisance de l'appareil, la seconde en celle de la fonction d'aire à proprement parler.

③ **Méthode de mesure de la force et de la raideur** : le défaut de pointe est évalué à partir des courbes charge / décharge obtenues sur matériau étalon. Cette méthode est basée sur le fait que la charge est proportionnelle au carré de la profondeur de pénétration, c'est-à-dire que la dureté est constante quelque soit la charge appliquée (TABOR 1951, 1970). En supposant que le module est constant quelque soit la profondeur indentée, la raideur de l'interface matériau / indenteur est une droite : si l'on trace $\checkmark P$ en fonction de la profondeur indentée, l'intersection de la droite avec l'axe des abcisses donne le défaut de pointe h_0 (LOUBE, 1989). En remplaçant la profondeur plastique h_p par $h_p + h_0$, on peut corriger la dureté et le module (NEWEY, 1982).

Nous avons choisi de tester les méthodes ② et ③ pour la détermination de défaut de pointe.

2.2.1. Détermination expérimentale de l'aire de contact

Cette détermination se fait normalement à partir de deux matériaux de référence : monocristal d'aluminium et silice fondue. Pour les raisons évoquées plus haut, nous l'avons réalisée à partir de la matrice RTM6.

a) <u>Détermination de la complaisance de l'appareillage</u>

Pour la détermination de la fonction d'aire, la méthode est basée sur la modélisation de l'appareil et de l'échantillon comme étant équivalents à deux ressorts en série, comme le montre la figure A8-3.

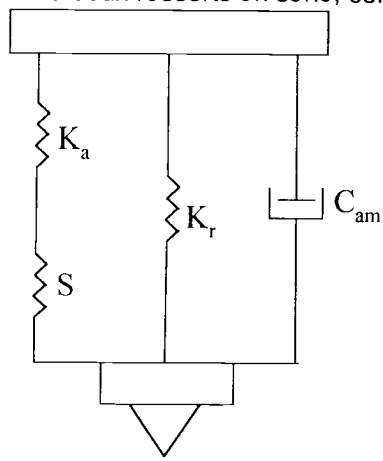


Figure A8-3:Schéma du modèle dynamique du système d'indentation

K_a ($1/C_a$), rigidité de l'appareil

S ($1/C_e$), rigidité de contact

K_r, rigidité du ressort de la tige

C_{am}, coefficient d'amortissement

La relation qui donne la complaisance totale est donc:

$$C = C_a + C_e \tag{A8.1}$$

Avec : C, complaisance totale mesurée

C_a, complaisance de l'appareil,

C_e, complaisance de l'échantillon.

C_e correspond à l'inverse de la rigidité du contact (1/S). D'après l'équation A7.8, on peut donc écrire:

$$C = C_a + \frac{\sqrt{\pi}}{2E_r}\frac{1}{\sqrt{A}} \tag{A8.2}$$

L'aire A est déterminée en mesurant la profondeur de contact, ou profondeur plastique, hp et en faisant intervenir une première hypothèse:

× **<u>Première hypothèse</u>** : *Pour les indents les plus profonds (effectuées aux plus fortes charges), on peut considérer que l'indenteur est "idéalement pointu" c'est-à-dire que le défaut de pointe est négligeable. On applique alors la relation :*

$$A = 24{,}56h_p^2 \tag{A8.3}$$

On trace ensuite la courbe $C = f\left(\frac{1}{\sqrt{A}}\right)$.

La figure A8-4 donne la courbe ainsi obtenue à partir d'un échantillon RTM6 (au lieu de la silice fondue normalement utilisée).

× L' intersection avec l'axe des ordonnées donne la correction de la complaisance,

× La pente permet d'accéder au module Er du matériau ayant servi à l'étalonnage.

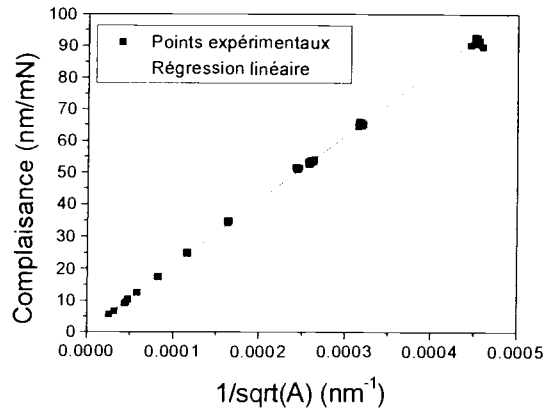


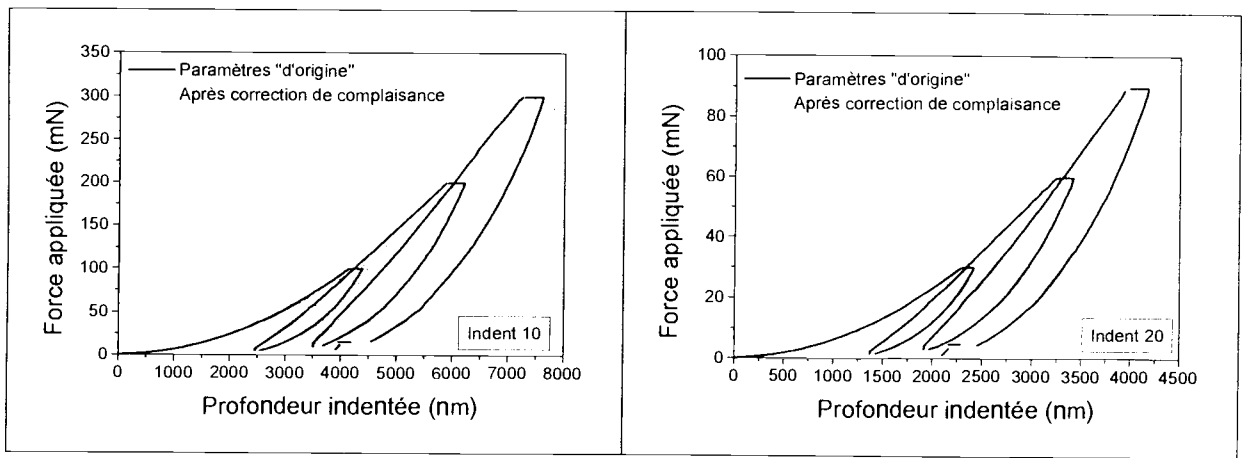
Figure A8-4 : Détermination de la correction sur la complaisance (à partir de la RTM6)

Les dix derniers indents n'ont pas été considérés. La régression linéaire effectuée sur les points expérimentaux nous donne (avec un coefficient de corrélation de 0,996596) :

- une correction sur la complaisance de 0,85673 nm/mN,
- une pente de 202 691,52055 nm^2/mN, soit un module Er de 4,37 GPa et par suite (relation A8.9) un module d'Young de 3,68 GPa pour l'échantillon RTM6. Notons que cette valeur est toujours supérieure (d'environ 15%) à celle escomptée.

b) <u>Effet de la correction de complaisance sur les courbes expérimentales et la détermination du module d'Young</u>

La correction sur la complaisance intervient lors de la conversion des fichiers bruts (mV) en fichiers exploitables (nm et mN). La figure A8-5 superpose les courbes d'indentation obtenues en considérant les paramètres de calibration déterminés sur silice fondue d'une part (paramètres "d'origine"), et sur RTM6 d'autre part.



(a) *(b)*

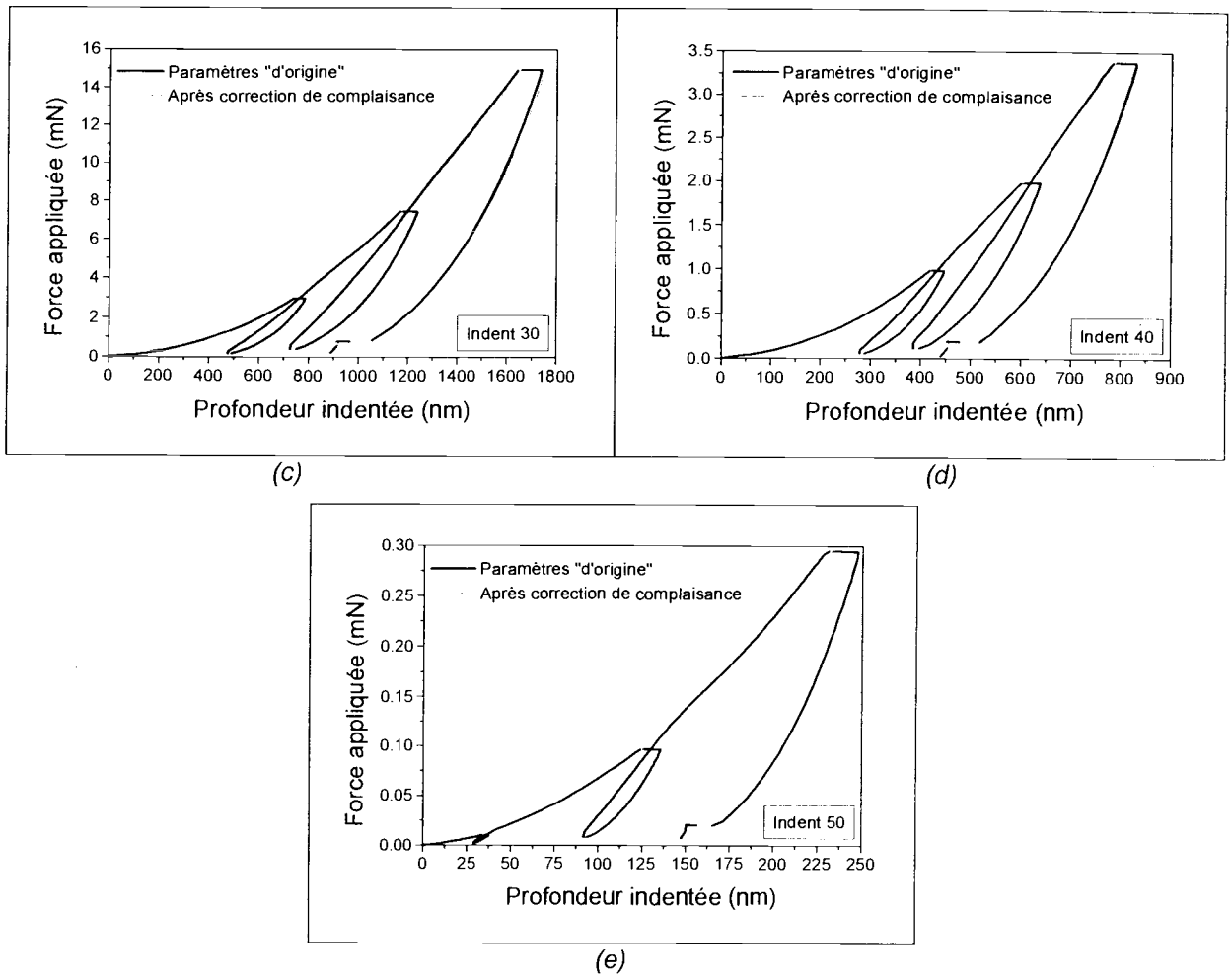


Figure A8-5 : Influence de la correction de complaisance sur les courbes F=f(d) pour les cinq gammes de force considérées

On constate que l'effet de la correction de complaisance ne se manifeste qu'aux niveaux de charge les plus élevés. Notons par ailleurs, que les courbes obtenues pour les charges les plus faibles sont très bruitées (Figure A8-6) : les limites de résolution de l'appareillage sont atteintes pour des conditions opératoires situées entre celles des courbes (a) (force maximale de 10 μN) et (b) (force maximale de 100 μN).

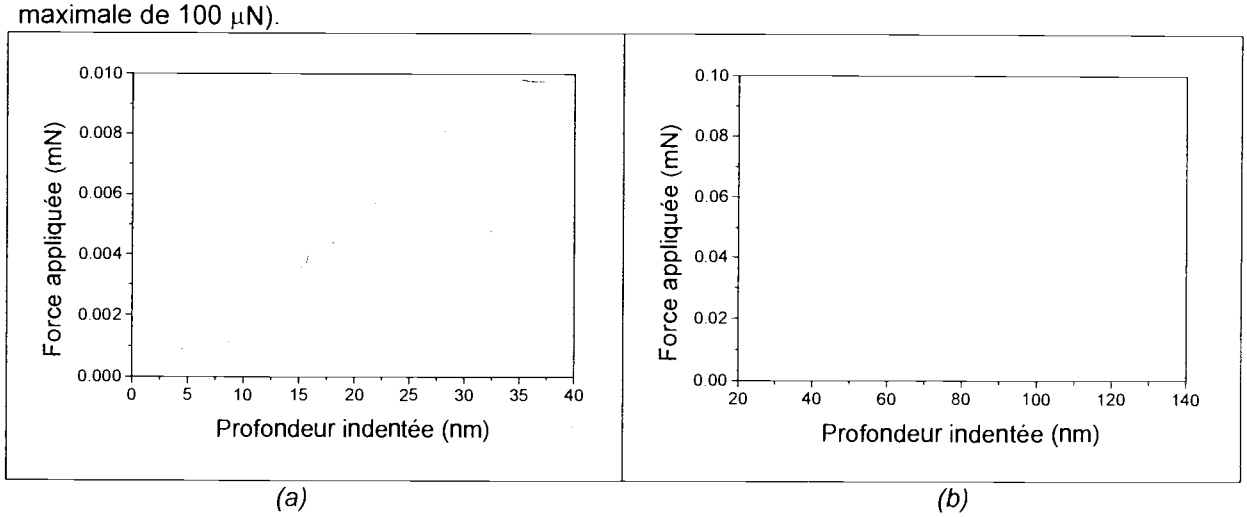


Figure A8-6 : Sensibilité limite de l'appareillage

Nous avons ensuite comparé l'influence de la correction de complaisance sur le module d'Young mesuré . La détermination de cette grandeur nécessite de connaître (Relations A7.8 et A7.10) :

× la rigidité S (mesurée expérimentalement),

× l'aire de contact A (calculée après détermination de la fonction d'aire à partir de matériaux étalons).

c) Procédure de détermination de la fonction d'aire

C'est à ce stade qu'interviennent deux hypothèses supplémentaires :

× **Deuxième hypothèse** : *Le module est constant quelque soit la profondeur d'indentation considérée.*

On calcule alors l'aire de contact pour chaque indent en exprimant la relation A7.8 de la façon suivante

$$\sqrt{A} = \frac{S\sqrt{\pi}}{2E_r} \qquad \text{(A8.4)}$$

avec : S, rigidité (mesurée)

E_r*=4,37 GPa*

On peut alors tracer l'évolution de l'aire de contact en fonction de la profondeur de contact, ou profondeur plastique. Le calcul de cette dernière est réalisé en retranchant, à la profondeur totale hm, le retour élastique he.

× **Troisième hypothèse** : *Le retour élastique peut être exprimé par la relation A7.9 avec* ε *= 0,72 pour un indenteur conique :*

La profondeur de contact hc s'exprime donc :

$$h_c = h_m - h_e = h_m - \varepsilon \frac{P_m}{S} \qquad \text{(A8.5)}$$

La figure A8-7 permet de situer les diverses grandeurs intervenant dans les équations précédentes :

h_m, profondeur indentée (mesurée),

h_t, profondeur à l'intersection de la tangente à la courbe de décharge avec l'axe des abscisses (mesurée),

h_e, retour élastique (calculée),

h_c, profondeur de contact ou profondeur plastique (calculée),

h_f, profondeur "finale" ou profoneur rémanente (après 100% de décharge).

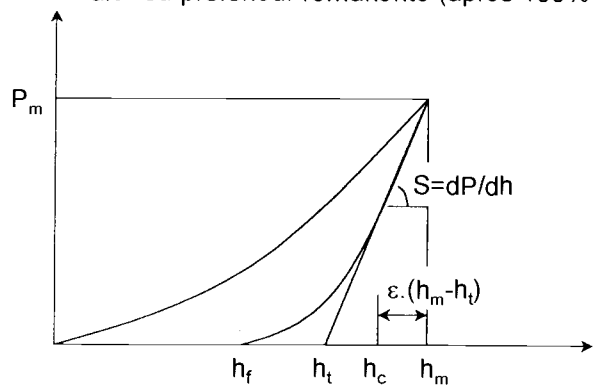


Figure A8-7 : Analyse d'une courbe d'indentation classique

La courbe *A=f(hc)* est alors tracée, puis interpolée par l'équation suivante :

$$A(h_c) = 24{,}5h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + \ldots\ldots + C_8 h_c^{1/128} \qquad \text{(A8.6)}$$

Lorsque cette détermination expérimentale de *A(hc)* est réalisée à partir d'un monocristal d'Aluminium et d'un échantillon de Silice fondue, on obtient les coefficients C_1 à C_8 suivants:

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
647,41	100,32	5,67	17,36	25,81	30,02	32,14	33,17

Ces valeurs sont entrées dans le programme d'exploitation des courbes d'indentation qui calcule ensuite les aires de contact (pour chaque indent) et par suite :

- le module réduit (à partir de la relation A8.7)
- le module d'Young de l'échantillon (Relation A8.9). ν=0,4, Ei=1141 GPa et νi=0,07)

$$\text{d'où } E = \frac{958{,}44E_r}{1141 - 0{,}9951E_r} \qquad \text{(A8.7)}$$

(avec E et E_r exprimés en GPa)

La figure A8-8 donne l'évolution du module :

-sans correction de complaisance (pas de modification des paramètres d'étalonnage, paramètres "d'origine"),

-avec correction de complaisance (remplacement des paramètres d'origine par ceux déterminés sur RTM6).

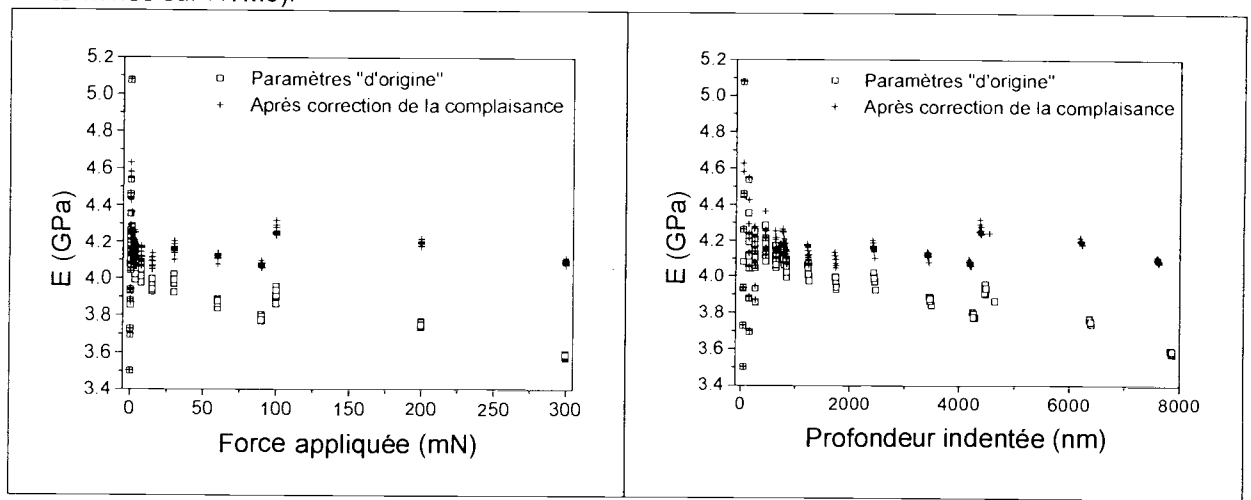


Figure A8-8 : Influence de la correction de complaisance sur le calcul de module

On constate que :

① L'allure de l'évolution du module d'Young avec la force appliquée (et / ou la profondeur indentée) est similaire avant / après modification de la complaisance.

② Les valeurs mesurées sont plus importantes après modification des paramètres. On trouve des valeurs moyennes de 3,98 ± 0,21 GPa (5% de variation) avec les paramètres d'origine, contre 4,16 ± 0,15 GPa (3,5% de variation) après modification.

La démarche suivie n'a donc pas permis d'aboutir à des valeurs satisfaisantes du module d'Young pour la matrice RTM6 mais a plutôt eu l'effet inverse. C'est donc vraisemblablement au niveau de la

détermination de la fonction d'aire que sont induites les erreurs sur les mesures et ce, pour les raisons suivantes :

× La relation A7.9 permet le calcul de la profondeur plastique hc en faisant intervenir un coefficient ε de 0,72 (indenteur conique). Cette relation est tirée des travaux d'OLIVER et PHARR (1992) qui ont conduit un grand nombre d'essai sur matériaux métalliques et céramiques principalement. Le cas des polyméres est, comme nous l'avons déjá souligné, á considérer avec prudence puisque les phénoménes (de plasticité notamment) qui entrent en jeu sont trés différents.

× Dans le cas de l'utilisation d'un étalon monocristallin (Aluminium), on peut penser que le module mesuré va dépendre de l'orientation des plans de la pointe de l'indenteur par rapport á ceux du cristal, donc influer sur les mesures de modules.

× La prise en compte du défaut de pointe par une série de 8 coefficients permet une interpolation relativement fine de la courbe A(hc), mais pour un matériau (voire une catégorie de matériau) donné. Peut-on appliquer indifféremment ce même calcul de l'aire de contact quelque soit la nature de l'échantillon testé, céramique ou polymére?

× L'éventualité de la formation d'un "bourrelet" lors de l'indentation n'est jamais considérée, or ce cas est fréquemment rencontré pour les matériaux polymériques.

Nous avons donc choisi de ne pas considérer les données issues du programme de traitement et de reprendre l'ensemble de la démarche "á l'envers", c'est-á-dire en partant du résultat que l'on souhaite obtenir sur le module pour remonter au calcul de l'aire et par suite, á la fonction d'aire :

① On suppose le module constant et égal á 3,2 GPa quelque soit la profondeur d'indentation.

② On applique la relation A8.8 pour le calcul de la profondeur plastique.

③ On calcule l'aire á l'aide de la relation A7.8 (en considérant le point ① et les valeurs expérimentales de S), puis on trace son évolution en fonction de la profondeur plastique (calculée en ②),

④ on interpole cette courbe (Figure A8-9), non pas á l'aide de l'expression A8.6, mais par l'équation suivante :

$$A = 24{,}56 \cdot (h_c)^2 + C \cdot h_c \qquad \text{(A8.8)}$$

Avec C caractérisant le défaut de pointe

On arrive alors á l'équation suivante pour le calcul de l'aire de contact :

$$A = 24{,}56.h_c^2 + 1399{,}32 \cdot h_c \qquad \text{(A8.9)}$$

Notons cependant que l'interpolation tend á sous-estimer l'aire (donc va sur-estimer le module).

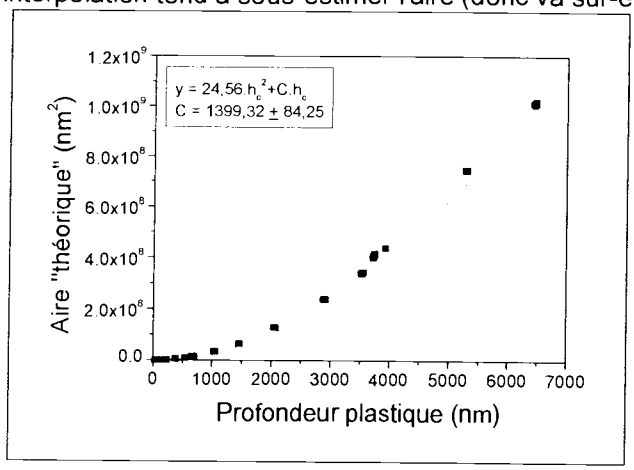


Figure A8-9 : Détermination du défaut de pointe selon l'équation A8.19

2.2.2. Méthode de mesure de la force et de la raideur

Les défauts de pointe ont été déterminés cette fois-ci en suivant la méthode ③. Chaque procédure concernant une gamme de charge donnée, nous avons d'une part calculé le défaut de pointe associé à chacune d'entre elles, et d'autre part le défaut de pointe "global" (c'est-à-dire en mettant "bout à bout" toutes les courbes de charge).

Pour les deux approches, l'aire de contact est ensuite calculée par application de la relation :

$$A = 24.56(h_c + h_0)^2 \qquad \text{(A8.10)}$$

Avec h_c, profondeur plastique calculée suivant la relation A7.9, et h_0, défaut de pointe

La validité de la loi de MEYER a systématiquement été vérifiée.

Le module est ensuite calculé à l'aide des relations A7.8 et A7.10, puis tracé en fonction de la charge appliquée.

× Les valeurs du défaut de pointe et du module d'Young (écart-types entre parenthèses) déterminées pour chaque gamme de charge sont répertoriées dans le tableau A8-1.

Force (mN)	0,01 à 0,3	1 à 3	3 à 15	30 à 90	100 à 300
Défaut de pointe (nm)	10,91	18,63	17,24	42,42	59,52
E (GPa)	4,19 (7%)	4,05 (1,5%)	4,02 (2%)	3,83 (2%)	3,71 (3,5%)

Tableau A8-1 : Valeurs du défaut de pointe et du module en résultant associées aux différentes gammes de force

L'évolution du module en fonction de la charge appliquée est donnée sur la figure A8-10 (en considérant une valeur du défaut de pointe par gamme de charge).

On constate que les valeurs de module obtenues sont toujours supérieures à celles escomptées, surtout pour les faibles charges où l'on observe d'ailleurs le plus grand écart-type.

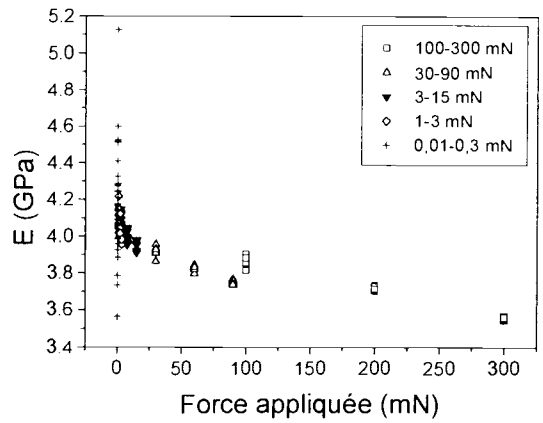


Figure A8-10 : Evolution du module en fonction de la force appliquée après correction du défaut de pointe. Approche "par procédure" - Matrice RTM6

× La courbe de charge "globale" (couvrant tout le domaine de force investigué) est donnée sur la figure A8-11. La valeur obtenue pour le défaut de pointe est de **38,45 nm** si l'on effectue une régression linéaire en pondérant les données expérimentales de façon à ce qu'une grande précision

soient obtenues pour les faibles charges / profondeurs. Dans le cas où on ne pondère pas, on arrive à une valeur près de 10 fois plus faible : **3,075 nm.**

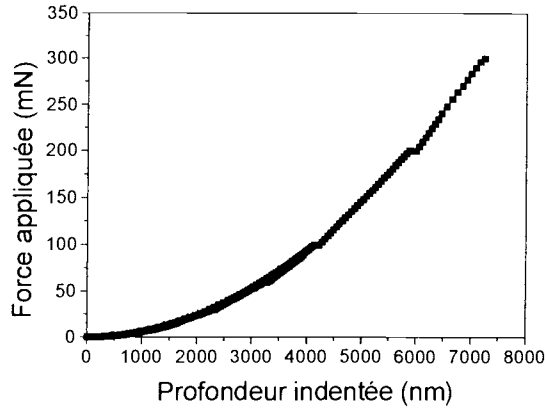


Figure A8-11 : Courbe "globale" de charge - Matrice RTM6

L'évolution du module en fonction de la charge appliquée est donnée sur le figure A8-12 (avec une valeur unique pour la correction du défaut de pointe). La tableau A8-2 donne la valeur moyenne calculée pour les deux valeurs de h_0 (écart-type entre parenthèses).

h_0 (nm)	3,075	38,45
E (GPa)	4,11 (10%)	3,73 (9,5%)

Tableau A8-2: Module d'Young calculé pour les deux valeurs du défaut de pointe - Approche "globale"

Les valeurs obtenues pour le module sont toujours largement supérieures à celles attendues. L'écart-type est par ailleurs non négligeable. Nous constatons également que la méthode de régression linéaire "pondérée" semble plus performante que la "non pondérée" puisqu'elle conduit à des valeurs beaucoup plus proches de celle attendue avec un écart type du même ordre de grandeur. La différence entre les deux méthodes se manifeste au niveau des faibles charges : lorsque l'on pondère, les valeurs de module aux faibles charges sont sous-estimées tandis que l'inverse se produit lorsque l'on ne pondère pas.

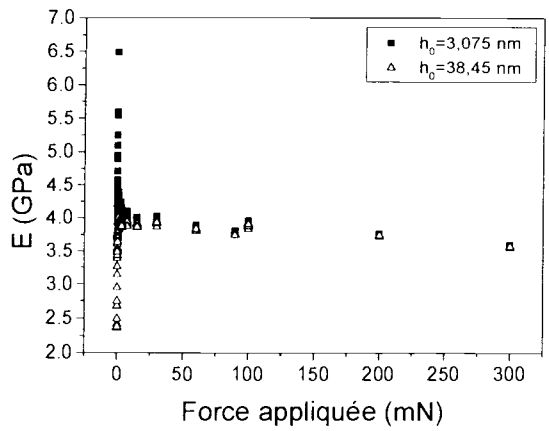


Figure A8-12 : Evolution du module en fonction de la force appliquée après correction du défaut de pointe. Approche "globale" - Matrice RTM6

2.3. Application au traitement des résultats et choix d'une méthode de calcul de la fonction d'aire

Pour vérifier la validité des deux méthodes décrites au cours des paragraphes précédents d'une part, et d'autre part en sélectionner une pour le calcul de la fonction d'aire et du module pour les manipulations que nous réaliserons par la suite, les différentes expressions (A8.9 et A8.10) ont été appliquées aux données brutes tirées des essais décrits au paragraphe 1 (mesures dynamiques sur RTM6).

Nous avons donc :

① considéré la profondeur plastique hc calculée à partir de la relation A7.9,

② calculé l'aire de contact en utilisant soit la relation A8.9, soit la relation A8.10 avec un coefficient h_0 de 38,45 nm ou de 10,91 nm (correspondant à la gamme de force considérée dans cet essai),

③ calculé le module réduit (relation A7.8) puis le module d'Young (relation A7.10),

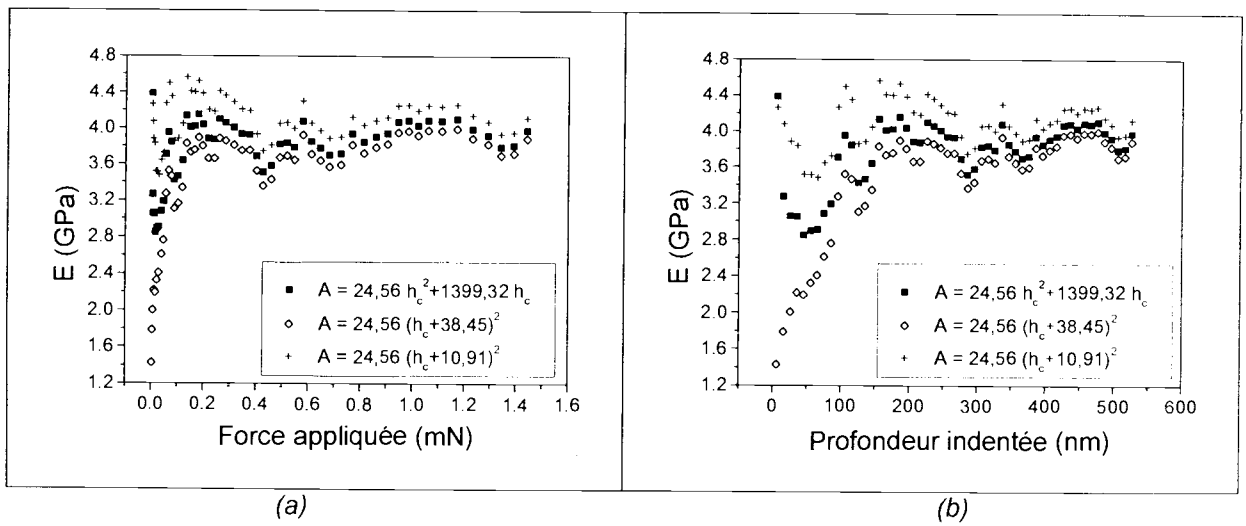
④ tracé l'évolution du module (par les deux méthodes) en fonction de la force appliquée et de la profondeur indentée (Figure A8-13).

Il s'avère que la valeur moyenne du module d'Young (Tableau A8-3) la plus proche de celle attendue est obtenue par la méthode de mesure de force et de raideur dans une approche "globale", c'est-à-dire avec h_0=38,45 nm. On note cependant un écart-type de 20% (calculé sur l'ensemble des points) en raison des grandes imprécisions au niveau des faibles charges / profondeurs.

Ainsi, cette méthode semble adaptée lorsque l'on indente à fortes charges ou profondeurs (et plus précisément, au delà de 100 nm). Pour de plus faibles niveaux, nous préfèrerons la méthode de détermination expérimentale de la fonction d'aire (Relation A8.9).

Expression utilisée	E (GPa)
Relation A8.15	4,26 (5%)
$A = 24{,}56 \cdot h_c^2 + 1399{,}32 \cdot h_c$	3,77 (9,5%)
$A = 24{,}56(h_c + 38{,}45)^2$	3,45 (18%)
$A = 24{,}56(h_c + 10{,}91)^2$	4,09 (6%)

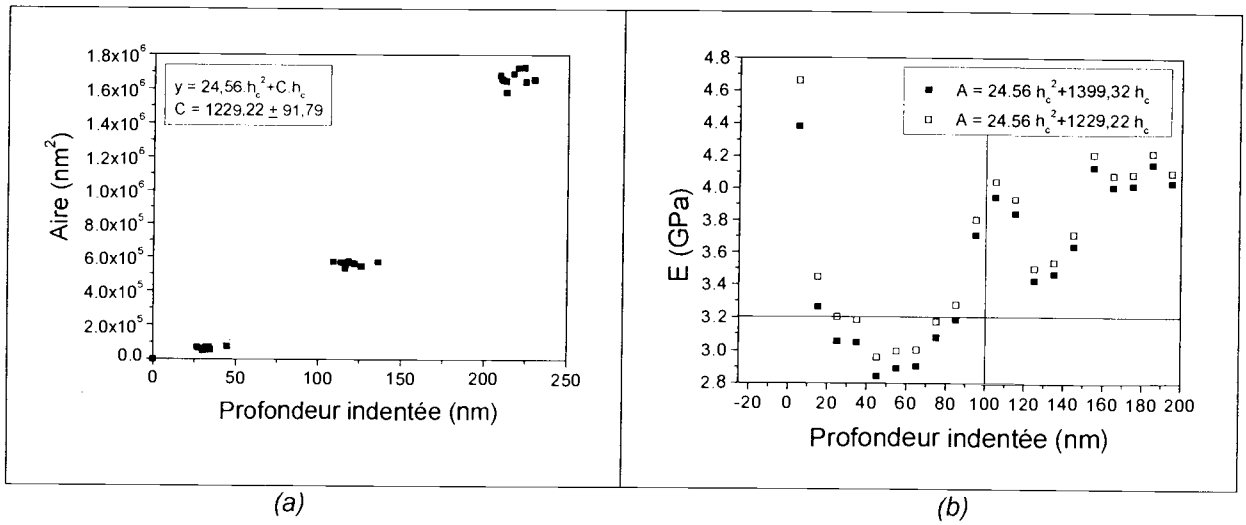
Tableau A8-3 : Module calculé par les deux méthodes - Matrice RTM6



(a) *(b)*

Figure A8-13 : Evolution du module d'Young (calculé par diverses méthodes) en fonction de : (a) la force appliquée, (b) la profondeur indentée - Matrice RTM6

Afin "d'affiner" la relation A8.9, nous avons à nouveau interpolé la courbe *A=f(hc)* mais en ne considérant que les faibles profondeurs d'indentation (entre 0 et 200 nm), puisque c'est uniquement pour ces conditions que nous l'utiliserons (Figure A8-14). Nous constatons que cette opération améliore sensiblement les valeurs de module calculées pour des profondeurs d'indentation inférieures ou égales à 100 nm. Désormais, nous considèrerons donc la relation A8.9 affectée d'un coefficient C égal à 1229,22.



(a) (b)

Figure A8-14 : (a) Détermination de la fonction d'aire et (b) module résultant pour des profondeurs d'indentation inférieures ou égales à 100 nm - Matrice RTM6

2.4. Bilan

Cette petite étude a permis de mettre en évidence les difficultés expérimentales rencontrées lors d'essais de nanoindentation sur polymère. Par la suite, nous travaillerons selon le mode "statique" et recalculerons systématiquement les modules plutôt que de considérer les valeurs issues du programme de traitement des données (par l'utilisation des méthodes précitées). Les valeurs moyennes de module obtenues après correction (calcul de la fonction d'aire selon les expressions mathématiques sélectionnées) sont reportées dans le tableau suivant.

[(*) La valeur calculée pour hm ≤ 100 nm ne prend pas en compte le point à 5 nm de profondeur indentée - Ecart-types entre parenthèses].

Conditions opératoires	Relations utilisées pour le calcul de $A(h_c)$	E (GPa)
$h_m \leq 100$ nm	$A = 24{,}56 \cdot h_c^2 + 1229{,}22 \cdot h_c$	3,23 (8%) (*)
$h_m > 100$ nm	$A = 24{,}56(h_c + 38{,}45)^2$	3,72 (6%)

Tableau A8-4 : Récapitulatif des expressions utilisées pour le calcul de la fonction d'aire en fonction des conditions opératoires

ANNEXE 9 : CARACTERISATION DE LA MATRICE AU SEIN DU COMPOSITE

La caractérisation par nanoindentation de la matrice au sein du composite peut s'avérer délicate, déjà pour les raisons que nous venons d'évoquer (Annexe 8) puisque nous devons travailler à faibles profondeurs d'indentation (incertitudes significatives sur les valeurs de module déterminées), mais également parce que les propriétés mécaniques mesurées vont fortement dépendre de son "environnement", c'est-à-dire :

- ➢ de la distribution spatiale des fibres autour de la zone matricielle considérée,
- ➢ des éventuels faisceaux de fibres non visibles pouvant être présents en "sous-couche".

1. PROTOCOLE OPERATOIRE

× Les éprouvettes sont découpées de façon à ce que les fibres soient perpendiculaires au plan de coupe.

× Les zones "riches" en matrice sont évitées puisque correspondant généralement aux espaces inter-plis, donc susceptibles de contenir des fibres de trame en "sous-couche".

× La position des indents est choisie de façon à considérer un "environnement" similaire (indents généralement situés au milieu d'arrangements hexagonaux de fibres).

× Pour les indents réalisés dans la matrice, nous ne considérons pas les valeurs de module données par le programme de traitement des données, mais celles obtenues par les méthodes citées au paragraphe 2.4. de l'annexe 8.

Pour ceux réalisés au sein des fibres en revanche, nous prendrons les valeurs fournies par le logiciel : les fibres de carbone ont en effet des propriétés mécaniques et un comportement "assez proches" des matériaux étalons.

2. REMARQUES PRELIMINAIRES - CHOIX D'UNE PROCEDURE D'INDENTATION

Les premiers essais conduits sur composites ont montré qu'il était délicat de "cibler" avec précision la position d'un indent : nous obtenions toujours un décalage entre les "positions cibles", que nous fixions généralement (en début de programmation) au milieu d'arrangements hexagonaux de fibres, et les empreintes que nous révélaient le microscope optique après essai. Plutôt que de se trouver dans la matrice, les indents étaient parfois "à cheval" entre fibre et matrice, ou bien complètement sur une des fibres voisines (non détectable par microscopie).

Ce décalage est à attribuer à la "dérive thermique" : de par les très petites échelles auxquelles nous travaillons, le système de déplacement de l'indenteur dans le plan (x,y) se doit d'être doté d'une grande précision et est, par conséquent, très sensible aux variations de température au sein de l'enceinte thermique. Une variation de température, même infime, peut impliquer un déplacement de la tête de l'indenteur d'une quantité telle que, vue la dimension des zones matricielles que l'on souhaite indenter (de l'ordre de quelques µm à quelques dizaines de µm - Figure A9-1), l'indent peut se retrouver, non pas dans la matrice comme initialement prévu, mais "à cheval" entre fibre et matrice ou au cœur d'une fibre.

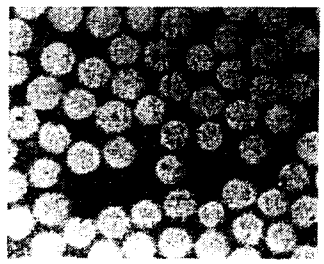
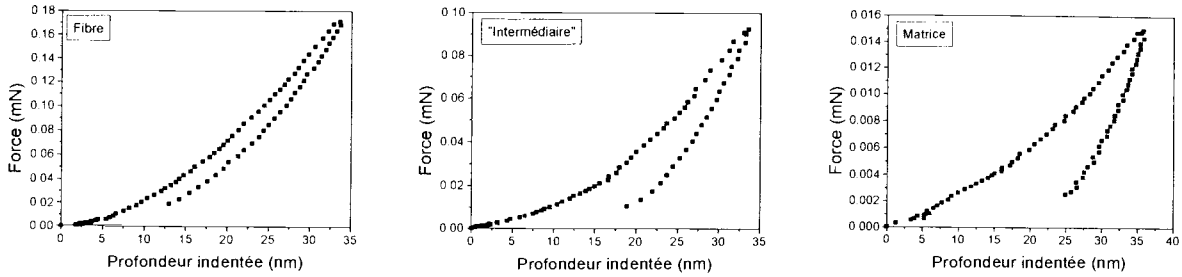


Figure A9-1 : Distribution de la taille des zones matricielles - Composite RTM UD

L'allure des courbes d'indentation associée aux observations microscopiques, permet de clairement identifier l'endroit où l'on a indenté (Figure A9-2).



(a) *(b)* *(c)*

Figure A9-2 : Allure des courbes de nanoindentation (a) Fibre, (b) "Intermédiaire", (c) Matrice

Nous avons donc choisi d'indenter "en ligne", sans se préoccuper de cibler avec précision la position des indents. Par conséquent, sachant que l'on peut se trouver indifféremment dans les fibres ou la matrice, nous avons, dans un premier temps, travaillé en déplacement imposé.

2.1. Résultats obtenus sur RTM UD(90°) en mode dynamique

Les valeurs de module obtenues sur fibres et matrice au sein du composite RTM sont représentées en fonction de la profondeur indentée sur la figure A9-3 (pour la matrice RTM6, nous avons à titre indicatif, reporté les modules donnés par le logiciel de traitement des données du NanoIndenteur II). Le tableau A9-1 donne les valeurs moyennes calculées.

Pour la matrice, nous constatons que les expressions sélectionnées en annexe 8 permettent de se rapprocher de la valeur attendue pour le module d'Young. La différence observée reste néanmoins élevée, et l'erreur sur les mesures est importante.
Pour les fibres, la valeur donnée par le logiciel de traitement des données (avec un coefficient de Poisson pris égal à 0,25) peut paraître aberrante si on la compare à celles classiquement mesurées sur fibres de carbone pour le module de traction ($E \approx 240$ GPa selon les données fournisseur pour le tissu G947). Ces résultats sont cependant en accord avec ceux de LARGE-TOUMI (1994) qui obtient en micro-indentation un module de 50 GPa. Comme le soulignent ces travaux, on pouvait s'attendre à ce que le module "d'indentation" soit plus faible que celui de traction puisqu'il correspond à un module de compression : les fibres de carbone présentent en compression un comportement non linéaire qui se traduit par un adoucissement du module. Ceci ne suffit cependant pas à expliquer l'ampleur de l'écart observé.

LARGE-TOUMI (1994) suggère que les faibles valeurs mesurées sont vraiment représentatives du comportement des fibres de carbone sous sollicitation d'indentation : les fibres, de structure fortement anisotrope, peuvent se révéler "tendres" à l'indenteur qui, de par ses facettes inclinées, les sollicite à la fois longitudinalement et radialement.

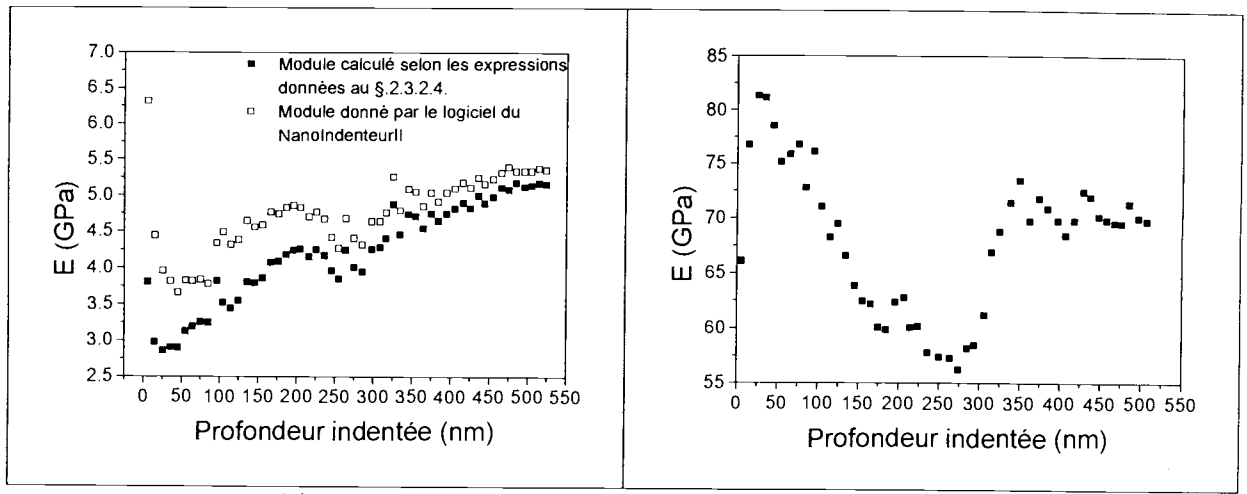


Figure A9-3 : Evolution du module d'Young en fonction de la profondeur indentée Composites RTM UD(90°) (a) Matrice, (b) Fibres

Matrice		Fibres
Valeur NanoIndenteur II	**Expressions Annexe 8**	
4,75 (11%)	4,21 (16%)	68,00 (10%)

Tableau A9-1 : Valeurs moyennes du module d'Young des fibres et de la matrice

2.2. Résultats obtenus sur RTM UD(90°) en mode statique

Si l'on considère uniquement les résultats obtenus sur matrice au sein du composite, on observe qu'aux faibles profondeurs d'indentation (entre 0 et 100 voire 150 nm), les valeurs du module sont relativement proches de celles escomptées (autour de 3,2 GPa avec une variation de l'ordre de 5%). Nous avons donc choisi de travailler en mode statique et déplacement imposé, avec des profondeurs d'indentation de 30 nm, et de ne considérer que les indents réalisés dans la matrice, exploités à l'aide de la relation A8.8 avec un coefficient C de 1229,22.

Les indents ont été réalisés à 30 nm, dans la matrice au sein du composite. Le module est représenté en fonction de la profondeur d'indentation afin de mettre en évidence un autre problème expérimental rencontré : la dispersion au niveau de l'asservissement du déplacement (Figure A9-4).
On constate que les valeurs de module calculées sont supérieures, non seulement à celles escomptées, mais également à celles obtenues selon la même méthode sur matrice seule : on trouve 5,06 GPa de moyenne avec une dispersion de l'ordre de 8%. Ceci peut s'expliquer en considérant que la présence de fibres "autour" de la zone indentée influent sur les mesures.
La profondeur d'indentation, normalement fixée à 30 nm, évolue entre 43,2 et 61,7 nm (avec une moyenne de 47,3 nm et 8% de variation).

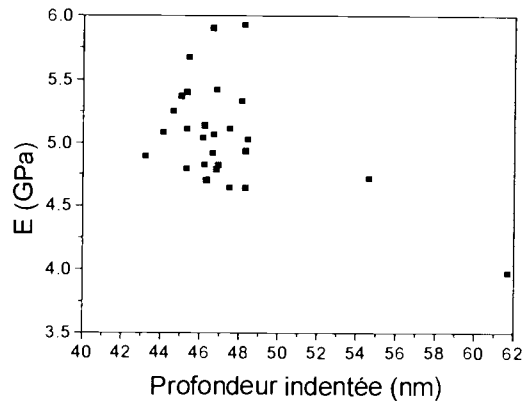


Figure A9-4 : Valeurs du module de la matrice au sein de composites RTM UD(90°)
Mode statique, déplacement imposé (30 nm)

Au vu de ces résultats, des essais ont été conduits à force imposée : un échantillon RTM UD(90°) est indenté avec une charge appliquée de 7 μN. La force a volontairement été fixée à une valeur très faible afin de limiter la taille des indents. La figure A9-5 présente les résultats obtenus. La charge appliquée est centrée autour d'une valeur moyenne de 7,79 μN, avec une dispersion de l'ordre de 5%. Le module varie entre 5,68 et 8,1 GPa (moyenne de 6,89 avec un écart-type de près de 11%).

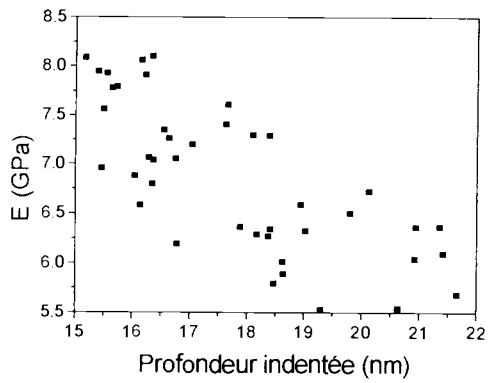


Figure A9-5 : Valeurs du module de la matrice au sein de composites RTM UD(90°)
Mode statique, force imposée (7 μN)

ANNEXE 10 : TECHNIQUES DE CONTROLE NON DESTRUCTIF

1 Les techniques électriques

Ce groupe de méthodes n'est applicable qu'au cas des matériaux conducteurs électriques, donc ne concerne pas les composites à matrice polymérique renforçée par des fibres de verre ou d'aramide.

Courants de Foucault

Ils sont générés par l'utilisation de fréquences relativement élevées et permettent la mise en évidence de défauts dans le renfort. DE GOEJE et coll. montrent notamment que cette technique permet la détection des défauts d'orientation de fibres, mais qu'elle est insensible aux délaminages. De même, VERNON et coll. notent que les courants de Foucault présentent un potentiel intéressant quant à l'identification de l'orientation de plis internes.

2. Les rayons X

Le principe de la radiographie X consiste en une irradiation des échantillons endommagés par une radiation de faible longueur d'onde (même ordre de grandeur que les distances inter-atomiques). Le rayonnement émergeant du corps irradié est enregistré sur papier photographique, et révèle les différences d'absorption du matériau. On peut ainsi mettre en évidence la présence de fissures, contrôler l'orientation des fibres... Les délaminages, qui sont perpendiculaires au faisceau, ne sont en revanche pas détectés. Par ailleurs, l'utilisation d'un opacifiant (iodure de Zinc par exemple), lorsque l'on est en présence de défauts débouchants, permet d'évaluer la propagation de l'endommagement sous sollicitation mécanique. On n'a cependant pas accès aux défauts internes.

3 Les ultrasons

Cette technique est basée sur l'étude de l'interaction entre une onde sonore de fréquence élevée (20 kHz à 20 MHz). Les discontinuités au sein du matériau présentent une impédance acoustique très différente de celle du matériau. Ainsi, si la taille de ces défauts est suffisante par rapport à la longueur d'onde de l'onde ultrasonore incidente, celle-ci est réfléchie partiellement ou totalement. Cette méthode permet une localisation en profondeur des défauts ; Si on réalise un balayage de la surface, l'analyse des signaux réfléchis permet l'élaboration d'une cartographie de l'échantillon. Les défauts perpendiculaires à l'onde incidente sont détectables par ultrasons. On voit alors la complémentarité de cette technique avec la radiographie X. Son application à l'étude des composites est cependant rendue délicate en raison de la forte anisotropie de ces matériaux impliquant une anisotropie des propriétés de propagation ultrasonore.

4. La thermographie infrarouge

Cette technique constitue un outil utile à la détermination de zones endommagées : elle reflète en effet l'accomodation de contrainte et donc le développement de la zone déformée (KARGER).

5. L'émission acoustique (E.A.)

Cette technique C.N.D. est souvent préférée à de nombreuses autres puisqu'elle offre la possibilité d'obtenir des informations en temps réel sur l'initiation et la propagation d'endommagement, et également sur leur localisation dans certains cas.

ANNEXE 11 : EMISSION ACOUSTIQUE

A. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

L'émission acoustique (EA) est due au relâchement local d'énergie stockée sous forme d'énergie élastique (exemple : ouverture d'une fissure).

Les sources d'EA sont très diverses. L'émission acoustique peut ainsi être associée à la déformation plastique localisée ou non des alliages métalliques, à la création et la propagation de fissures, à la transformation de phase (transformation martensitique)...L'EA est la manifestation mécanique ou ultrasonore de microdéplacements internes à un matériau.

D'une façon générale, les ondes de nature et de fréquence diverses, se propagent à l'intérieur du matériau, subissent d'éventuelles modifications, et atteignent finalement la surface de l'échantillon. La vibration de la surface est enregistrée, convertie en tension à l'aide d'un capteur piézoélectrique puis amplifiée. Une voie de détection du signal d'EA se compose donc d'un capteur placé en contact mécanique avec le matériau dans lequel se propage l'EA (utilisation d'un couplant à l'interface), et d'un amplificateur.

La technique d'émission acoustique est une technique très prometteuse à laquelle on accorde de plus en plus d'attention, que ce soit pour le suivi de "l'intégrité" de structures en service, ou pour l'étude des mécanismes de rupture. Il existe deux types d'émission acoustique : une émission continue due à un nombre très important de petits mécanismes très rapprochés dans le temps (déformation plastique des métaux par exemple), et une de type impulsionnel (par salves) de forte amplitude et de courte durée. Ces salves ont la forme de sinusoïdes amorties (Figure A11-1).

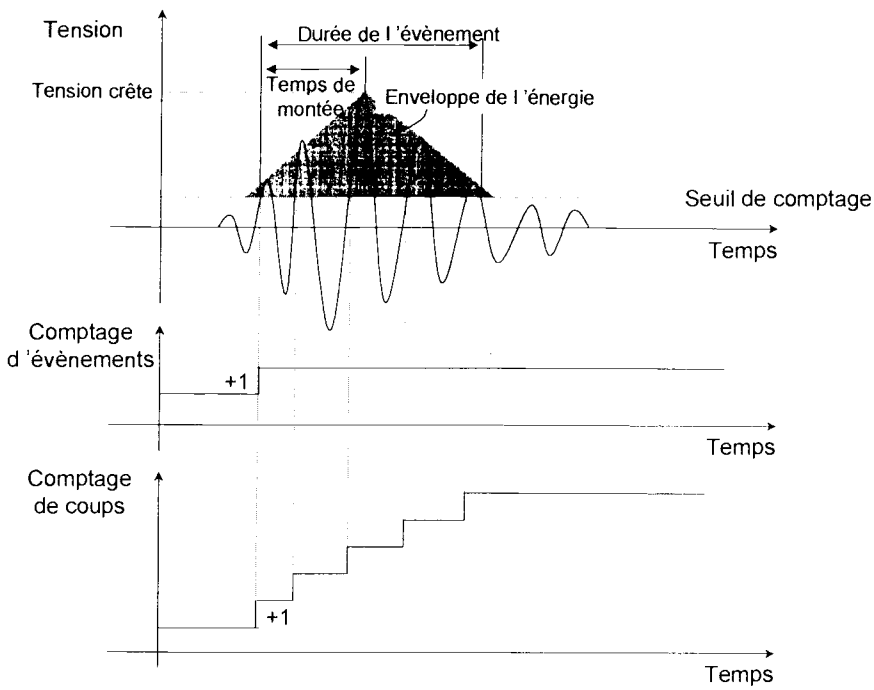


Figure A11-1: Principaux paramètres d'une salve d'émission acoustique

1. Mesures en émission acoustique

✗ *Les méthodes de comptage*

➢ Comptage cumulé de coups

Si on place un seuil sur le signal, on peut compter tous les dépassements de ce seuil et convertir en tension analogique l'information contenue dans ce compteur. On obtient alors une courbe toujours croissante dite "de coups cumulés". Ces mesures donnent une information utile pour déceler la présence d'émission acoustique et estimer l'activité acoustique. La mesure n'est en revanche pas de très bonne qualité parce que deux salves d'amplitude et de durée très différentes peuvent donner le même nombre de coups.

➢ Comptage cumulé d'évènements (ou de salves)
Le compteur est incrémenté à chaque nouvelle salve. L'information est de meilleure qualité que dans le cas précédent dans la mesure où il n'y a pas d'ambiguïté d'interprétation de la valeur issue de l'instrument de mesure.

× *Mesures de paramètres*
Grâce à l'acquisition et au stockage des informations, il est possible de mesurer et d'enregistrer, pour chaque salve, des paramètres tels que (Figure A11-1) :
- "l'heure d'arrivée" de la salve,
- le temps de montée,
- la durée de la salve,
- des paramètres externes (force, déplacement...).

2. Détection, identification et suivi de l'endommagement

Les sources d'EA peuvent être multiples. La plupart des études de l'EA dans les matériaux composites sous chargement statique ou dynamique, s'attachent donc plus à mesurer des évolutions qualitatives en fonction du temps qu'à quantifier les phénomènes observés. On peut ainsi distinguer les différentes approches suivantes :

❒ **Détection du temps d'apparition des premiers endommagements** (temps, contrainte...). VALENTIN et coll. (1986) montrent que l'utilisation de l'analyse en amplitude et le comptage d'évènements permettent de détecter la rupture de première couche dans des stratifiés carbone-époxyde.

❒ **Quantification des dégradations**. Certains travaux corrélant le nombre de coups au nombre de fibres rompues au sein de composites UD (0°) (HAMSTAD 1986). De même, FAVRE (1989) quantifie l'accumulation de fissures transverses dans un stratifié croisé par analyse du nombre de coups et de la distribution en amplitude.

❒ **Localisation des dégradations** (utilisation de plusieurs capteurs, KARGER-KOCSIS 1993).

❒ **Identification des mécanismes** (analyse des signatures acoustiques). L'identification du signal fait l'objet de nombreux travaux, dont le principal objectif est d'établir des corrélations entre modes d'endommagement et paramètres d'E.A. Les grandeurs fréquemment utilisées (Figure IV-12) peuvent être classées de la façon suivante (ROCHAT, 1991):

① Paramètres de forme . Ils permettent la caractérisation de l'enveloppe du signal : amplitude maximale, temps de montée (temps entre le début du signal et le point d'amplitude maximale).

② Paramètres énergétiques. Ils permettent une analyse du "contenu énergétique" du signal. L'intégration du carré de l'amplitude du signal donne une valeur assimilable à l'énergie. L'intégration du carré de la tension efficace du signal est, quant à elle, directement liée à l'énergie.

③ Paramètres fréquentiels. Ils sont obtenus par transformée de Fourier du signal enregistré. Les différents paramètres sont ensuite corrélés avec les endommagements observés.

Amplitude

Dans le cas des matériaux composites, les distributions d'amplitude ont été largement étudiées. Il faut par ailleurs noter que l'amplitude est un paramètre qui ne dépend pas du seuil choisi, à la différence du nombre de coups et de la durée de l'événement. L'apparition de salves d'amplitudes élevées est généralement indicatrice de l'extension critique de défauts (grandes fissures, ruptures de fibres par paquets...).

Energie

Les mécanismes de rupture sont généralement classés dans l'ordre suivant (du plus énergétique au moins énergétique) : Ruptures de fibres – Décohésions interfaciales et déchaussement de fibres – Délaminages – Fissuration matricielle (CZIGANY 1993, DE MEESTER 1985).
HERROU et coll.(1986) comparent les signaux RMS pour trois matériaux composites (±45°) sollicités en traction (le paramètre RMS est proportionnel à la racine carrée de l'énergie). Ils notent que le spectre RMS présente des amplitudes d'autant plus faibles que le matériau est déformable.

Par ailleurs, BERTHELOT et coll. (1986) soulignent qu'il est nécessaire de tenir compte du fait que, si les amplitudes des signaux dépendent de l'énergie mise en jeu lors d'un événement, elles dépendent également des caractéristiques dynamiques de l'événement. Selon ces auteurs en effet, l'énergie libérée lors d'un mécanisme de rupture dépend : de la nature du phénomène (rupture de fibre, de matrice...), de la surface de rupture créée, et de l'interaction après rupture entre la zone endommagée et la zone voisine. L'énergie libérée lors de la rupture d'une fibre sera ainsi plus élevée dans le cas d'une faible adhérence fibre-matrice.

Durée

Les évènements de courte durée sont généralement associés aux ruptures de fibres et de matrice, tandis que les délaminages, décohésions interfaciales et mécanismes de friction associés engendreraient des salves de longue durée (MINOSHIMA 1991, BERTHELOT 1988).

Spectre de fréquence

Il semble que les ruptures de fibres se traduiraient par des fréquences élevées, tandis que les faibles fréquences seraient associées aux phénomènes liés à la matrice (fissuration et mécanismes de friction associés) (PONSOT, 1987). MASSON et coll.(1986) mettent également en évidence la possibilité d'une discrimination des mécanismes d'endommagement par une analyse en fréquence.

3. Synthèse

L'identification par EA des mécanismes d'endommagement intervenant au sein d'une structure composite est un problème relativement complexe sujet à controverse., et ce, pour les raisons suivantes :

× Les conditions d'essais (type de capteur, couplant, gains d'amplification et de filtrage), ainsi que les paramètres fixés par l'utilisateur (tension seuil, temps mort...), et les bruits générés par l'environnement peuvent considérablement perturber les mesures d'EA.

× En outre, la complexité des phénomènes de propagation d'ondes dans les composites (anisotropie, hétérogénéité, atténuation...) peut impliquer une déformation non négligeable de l'onde avant même qu'elle ait atteint le capteur.

× Enfin, la grande diversité des mécanismes d'endommagements des composites ajoute également à la difficulté de leur identification.

B. CHAINE D'EMISSION ACOUSTIQUE

1. Capteurs

La plupart des capteurs utilisés en EA sont basés sur l'effet piézoélectrique. L'existence d'un couplant, souvent mal connu et peu reproductible, est un inconvénient de ces capteurs. Le capteur utilisé dans cette étude est de type R15 (Physical Acoustic Corporation-PAC). Sa bande passante est comprise entre 50 et 200 kHz.

2. Amplification et filtrage

Le signal issu du capteur est d'amplitude généralement très faible (de l'ordre de quelques dizaines de microvolts). Pour l'exploiter, il faut donc l'amplifier considérablement. Pour conserver un très faible niveau de bruit d'origine électronique, l'amplification s'effectue en deux temps, à chacun d'eux est associé un filtrage fréquentiel des signaux. Un préamplificateur (type 1220A de PAC, gain de 40 dB), placé le plus près possible du capteur commence à amplifier et filtrer les signaux. La bande passante propre du préamplificateur est de 20-1200 kHz. Cependant, lorsque l'on utilise le capteur R15, un filtre passe-bande (50-300 kHz) est incorporé pour éviter les bruits parasites d'origine mécanique. L'amplification finale (gain de 30 dB) est effectuée dans l'appareil (type LOCAN Jr de PAC) qui traite et conditionne les signaux. La valeur totale du gain, de 70 dB dans notre cas, permet d'atteindre des tensions de l'ordre du volt.

ANNEXE 12 : MESURES DE PROPRIETES ELECTRIQUES

1. Théorie de la percolation, mécanismes de conduction et caractéristiques électriques des matériaux chargés conducteurs

La transition isolant - conducteur que subissent les polymères chargés avec des particules conductrices de carbone lorsque le concentration de ces dernières croît depuis zéro est une propriété très générale. Elle existe quelque soit la forme des particules, la nature de la matrice polymérique, les procédés de fabrication.... Cette transition est liée, d'une part au caractère aléatoire de la répartition des particules conductrices dans le milieu isolant, et d'autre part au contraste de propriétés des deux espèces en présence, l'une conductrice, l'autre isolante.

La notion importante est celle de " connectivité ", définie pour les particules conductrices par exemple. Les domaines à l'intérieur desquels la connexion est réalisée sont appelés " amas ". Si l'on considère les propriétés de transport d'un milieu hétérogène isolant - conducteur, celui-ci sera macroscopiquement isolant si les constituants conducteurs sont macroscopiquement connectés, et deviendra macroscopiquement conducteur dans le cas d'une connectivité " à l'infini ".

La théorie qui décrit le mieux cette structure en amas connectés est la Théorie de la Percolation. Le résultat le plus marquant de cette théorie est la prévision de l'existence d'une composition particulière du milieu pour laquelle apparaît la connectivité à l'infini: c'est le seuil de percolation.

Mécanismes de conduction

Avant d'aborder les mécanismes de conduction à proprement parler, il convient de préciser ce qu'englobe la notion de " contact " que nous avons brièvement invoquée au cours du paragraphe 3.2.1. Cette notion intervient en effet en percolation dans le concept de connectivité, mais également en conduction car d'éventuelles résistances de contact peuvent avoir une influence majeure sur la conductivité macroscopique du composite.

Dans le cas de polymères chargés avec différentes variétés de noirs de carbone, il est depuis longtemps admis que ces particules sont le plus souvent séparées les unes des autres par un film plus ou moins fin de polymère (de l'ordre de quelques dizaines d'angströms). Il faut alors envisager un mécanisme de conduction par effet tunnel entre les particules à travers une barrière de potentiel. PING SHENG et coll.(1978, 1982) ont développé un modèle prenant en compte l'effet des fluctuations thermiques susceptibles de moduler la hauteur de cette barrière de potentiel. Ils montrent ainsi que la conductivité macroscopique du matériau dépend fortement de la température. Dans tous les cas, le contact électrique entre particules n'impliquent donc pas nécessairement qu 'elles se touchent.

Il en va différemment lorsque les particules sont de grande taille: elles vont en effet former de " vrais " contacts physiques. Le mécanisme de conduction par effet tunnel n'est plus valable. Les variations de résistivité sont, dans ce cas, dues à deux termes:

- variation de résistivité des fibres elles-mêmes,
- variation de la concentration volumique due à la différence des coefficients de dilatation thermique des deux constituants du système (variation d'autant plus importante que la fraction volumique de fibres est faible).

Dans ce type de matériaux, tout se passe comme si les résistances de contact entre fibres étaient négligeables devant les résistances des fibres elles-mêmes.

Dans le cas qui nous intéresse (matériaux renforcés par des fibres longues de carbone), il faut bien évidemment considérer la conductivité en termes d'orientation des fibres par rapport à la direction de passage du courant électrique.

2. Paramètres matériaux

Propriétés électriques des fibres de carbone

Ce sont les électrons délocalisés qui vont contrôler la conduction. Les propriétés électriques des fibres de carbone dépendent fortement des conditions de mise en œuvre, des variations de composition, de structure, et des impuretés présentes (ERMOLENKO, 1990). Ces fibres possèderont donc, selon l'importance respective de ces différents paramètres, des propriétés allant des conducteurs aux semi-conducteurs.

Propriétés électriques des matrices polymériques

Le domaine de résistivité des polymères s'étend de 10^{21} Ω.cm pour les très bons isolants à environ 10^{-4} Ω.cm pour certains plastiques conducteurs extrinsèques (chargés au noir de carbone par exemple).

Expérimentalement, la conductivité donc la résistivité ρ des polymères suit une loi d'Arrhénius :

$$\rho = \rho_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad \text{(A12.1)}$$

Avec : ρ_{∞}, résistivité limite à température infinie,
E_a (J.mol^{-1}), énergie d'activation du phénomène,
T (K), température absolue,
R (J.mol^{-1}.K^{-1}), constante des gaz parfaits

Le tracé de ln ρ en fonction de 1/T donne donc une droite de pente E_a. Dans certains cas, il peut y avoir une température à partir de laquelle on observe une rupture de pente, traduisant ainsi un changement de mécanisme de conduction. Il existe en effet deux types de conductivité possibles :

- une conductivité électronique,
- une conductivité ionique (due à une migration d'ions), mécanisme dominant aux hautes températures.

Par ailleurs, si l'on soumet un matériau polymérique à l'application d'une tension alternative u, sa réponse (obtenue par mesure de l'intensité résultante i) est caractérisée par la permittivité complexe ε* que l'on peut décomposer en deux termes, l'un capacitif ε', l'autre résistif ε" (Equation A12-2) :

$$\varepsilon^* = \frac{u}{i} = \varepsilon' - i\varepsilon'' \qquad \text{(A12.2)}$$

Avec : ε', constante diélectrique ou permittivité relative, liée au stockage de l'énergie
ε", facteur de perte (dissipation)

On définit la tangente de l'angle de perte selon l'équation A12.3 :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \qquad \text{(A12.3)}$$

Pour ces matériaux diélectriques, l'application d'un champ électrique conduit à distinguer quatre types de polarisation : électronique, atomique, d'orientation et d'interface. Les polarisations électronique et atomique sont dus aux déplacements d'électrons ou d'atomes sous l'action d'un champ électrique. La

polarisation d'orientation est due à l'orientation des dipôles électriques dont est constitué le polymère sous l'effet du champ.

Comportement électrique des CFRP

D'une façon générale, les composites à fibres longues de carbone (de même que les polymères isolants chargés avec des particules solides conductrices), sont des matériaux hétérogènes caractérisés par l'existence d'interfaces macroscopiques entre leurs constituants. Il existe une littérature assez fournie concernant l'étude des interactions entre matrices polymériques et particules de carbone. L'un des premiers mécanismes identifié est l'adsorption des chaînes macromoléculaires à la surface des particules. Des interactions chimiques peuvent également exister entre les chaînes polymériques et certains noirs de carbone (par l'intermédiaire de groupements fonctionnels, de radicaux libres, etc... pouvant rester en surface). La transition isolant - conducteur de ce type de matériaux est depuis longtemps attribuée à l'apparition, à partir d'un seuil ou concentration critique, d'une "chaîne" de particules conductrices en contact électrique. Cette notion de "contact électrique" est par ailleurs assez ambiguë. Il peut en effet aussi bien s'agir de véritables contacts physiques entre surfaces solides, que de la possibilité pour un électron de "sauter" d'une particule à une autre à travers un film fin de polymère. La résistivité macroscopique du matériau dépend en tous cas de l'existence de cette "chaîne", et au-delà du seuil, de la topologie ainsi que des lois de distribution des résistances des particules ou des contacts, ces deux caractéristiques dépendant de la concentration en particules. On sait à présent justifier l'apparition de cette chaîne conductrice par la théorie de la percolation.

Le comportement électrique des CFRP se caractérise par les points suivants:

① **Anisotropie des propriétés électriques.**

De nombreux travaux sur CFRP unidirectionnels (THIAGARAJAN 1994, KADDOUR 1994, MORIYA, PONOMARENKO 1985), attestent qu'au moins deux valeurs distinctes de conductivité sont nécessaires à une bonne description du système (avec l'hypothèse d'isotropie transverse). SCRUGGS et coll.(1977) montrent ainsi que la conductivité électrique dépend fortement de la direction du courant par rapport à l'axe des fibres : ils mesurent des conductivités deux fois plus faibles dans le sens transverse par rapport au longitudinal.

➢ *La conductivité électrique parallèlement aux fibres* est due aux flux de courant permis le long des fibres,

➢ *La conductivité perpendiculairement aux fibres* est due aux contacts inter-fibres. Elle dépend donc de la fraction volumique de fibres, du degré de contact inter-fibre, et de l'épaisseur du composite (KADDOUR, 1994). L'arrangement aléatoire des fibres conduit à la formation d'une réseau conducteur aléatoire. Le nombre de ces chemins conducteurs est relié à la fraction volumique de fibres, V_f. Ainsi, pour une valeur de V_f inférieure au seuil défini par la théorie de la percolation, aucun chemin conducteur n'est formé dans le matériau. *Pour les composites industriels, c'est-à-dire pour des valeurs de V_f situées entre 50 et 60%, on se situe toujours au-delà du seuil de percolation* (THIAGARAJAN, 1994).

② **Existence d'une polarisation interfaciale.**

La conductivité de composites chargés conducteurs soumis à des champs périodiques met en jeu des phénomènes relativement variés et complexes. Dans les milieux hétérogènes qui contiennent des inclusions conductrices dans une matrice isolante, on observe une polarisation supplémentaire due à une accumulation de charges aux interfaces (polarisation Maxwell-Wagner) et à une charge d'espace dans les régions conductrices (PONOMARENKO , 1985). Dans le cas des composites qui, de par leur

structure, mettent en jeu de nombreuses interfaces, on parle de la même manière de polarisation interfaciale. Ce phénomène est dû à la migration de charges au sein du matériau sous l'effet du champ électrique qui viennent ensuite se bloquer à l'interface.

Ces deux remarques mettent ainsi en évidence la complexité due au caractère tridimensionnel des processus de circulation du courant au sein des CFRP.

3. Influence des paramètres expérimentaux

De nombreux paramètres peuvent jouer un rôle non négligeable sur la mesure de propriétés électriques. On trouve dans la littérature de nombreux travaux consacrés à l'analyse de l'influence de la température, la fréquence, l'effet d'électrodes...Nous en donnons ici une liste dont l'objectif n'est pas d'être exhaustive, mais simplement d'insister sur l'importance de prendre en compte différents éléments lors des mesures et des interprétations ultérieures.

Température

La température peut avoir une grande influence sur la conductivité. Ce paramètre peut notamment agir à deux niveaux: variation de la distance entre particules conductrices, variation de la barrière de potentiel pour l'effet tunnel (REIDY, 1993). La résistivité des particules est également susceptible d'évoluer avec la température (modification du nombre de porteurs de charges).

De façon générale, de nombreuses études (ZAINUTDINOV 1992, SCRUGGS 1977) montrent que deux mécanismes en compétition sont susceptibles d'intervenir lorsque l'on augmente la température:

- diminution de la conductivité due à une augmentation de la distance moyenne entre particules,
- augmentation de la conductivité due à l'augmentation de l'émission d'électrons dans le réseau conducteur (passage de la bande de valence à la bande de conduction par activation thermique).

Par ailleurs, FERNANDES NASCIMENTO et coll. (1995) montrent qu'une variation de température n'engendre qu'une très faible diminution de conductivité dans le cas où les mécanismes de conduction sont essentiellement régis par les fibres (c'est-à-dire lorsque les températures considérées (-230 à 25 °C) n'impliquent aucun changement de propriétés des matrices considérées).

Enfin, SCHULTE et coll. (1989, 1990, 1993, 1995) corrèlent la perte de rigidité observée en fatigue, l'augmentation de température au sein de l'éprouvette sollicitée et la variation des propriétés électriques en cours d'essai mécanique. Ils soulignent que l'évolution de la résistance électrique doit impérativement être considérée en parallèle à celle de la température, cette dernière pouvant en effet avoir une influence non négligeable sur la valeur de résistivité des fibres.

Fréquence

FERNANDES NASCIMENTO et coll. (1995) montrent que ce paramètre a peu d'influence sur la conductivité (pour des fréquences de 10^3 à 10^6 Hz et des composites renforcés par des fibres courtes de carbone) et suggèrent que cela est dû à l'existence d'un réseau tridimensionnel continu. Des résultats similaires sont obtenus sur composites unidirectionnels à fibres longues de carbone pour une gamme de fréquence variant de 0 à 1 MHz (SCRUGGS, 1977). Soulignons enfin que, dans ce type de matériaux, l'application d'un courant alternatif dans la direction transverse introduit une capacité

réactive et des composants inductifs aux hautes fréquences (KEMP, 1994). Nous avons vu précédemment que cette propriété était utilisée pour la détection de délaminages.

Influence du chargement mécanique

Il est établi que la résistance électrique des fibres de carbone augmente avec leur niveau de déformation selon l'équation A12.4 (DONNET 1984, OWSTON 1970) :

$$\frac{\Delta R}{R_0} = K \cdot \varepsilon \qquad \text{(A12.4)}$$

avec : ΔR, *variation de résistance électrique,*
R_0, *résistance à déformation nulle,*
ε, *déformation de la fibre,*
K, *constante fonction du type de fibre (K compris entre 1 et 2)*

Effet d'électrodes

❑ Préparation des échantillons: Cette étape est essentielle puisqu'elle concerne la qualité du contact ohmique entre électrodes et échantillon, donc conditionne non seulement la précision, mais également la reproductibilité des mesures. En outre, des problèmes liés à l'évolution de ces contacts sont susceptibles de se présenter lorsque l'on fait varier certains paramètres expérimentaux (fréquence, température). Nous reviendrons sur ce point lors de la partie expérimentale. De façon générale, le contact est assuré par évaporation d'un métal (aluminium, cuivre, or...) en surface de l'éprouvette (SCHULTE, 1995). Ce dépôt, parfois fragile, peut être recouvert d'une couche de peinture conductrice (SCRUGGS, 1977). L'utilisation de pâtes carbone ou argent est également courante (ERMOLENKO, 1990). Les surfaces sont parfois sablées avant d'être recouvertes d'une couche conductrice (WEBER, 1993). La résistance de contact doit dans tous les cas être maîtrisée afin de pouvoir l'incorporer dans la modélisation.

❑ Géométrie des éprouvettes: Il est difficile d'énoncer des tendances générales en termes de variations des mesures électriques en fonction de la géométrie des échantillons. Tout dépend de ce que l'on cherche à mesurer. Soulignons cependant qu'il faut considérer ce paramètre avec attention: certains travaux montrent que le type d'électrodes, l'aire de contact et les dimensions de l'échantillon ont une grande influence sur les valeurs de résistance mesurées (ABRY 1997, THIAGARAJAN 1994, KEMP 1994, MORIYA, WEBER 1993).

Courant appliqué

L'intensité du courant appliquée doit être considérée avec soin car elle peut impliquer un échauffement local du matériau (SCHULTE, 1993).

ANNEXE 13 : ASPECT THEORIQUE DES MESURES DE PROPRIETES ELECTRIQUES

1. Mesures en courant continu

La conductivité électrique parallèlement aux fibres peut être exprimée en appliquant une simple loi de mélanges :

$$\sigma_L = \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m \cdot (1 - V_f) \qquad \text{(A13.1)}$$

avec : σ_L, *conductivté longitudinale*
σ_f, *conductivité des fibres*
σ_m, *conductivité de la matrice*
V_f, *fraction volumique de fibres*

La résistance du composite (dans le sens longitudinal) est décrite par la relation A13.2 (THIAGARAJAN, 1994) :

$$R_c = \frac{\rho_f \cdot L}{bd \cdot V_f} + R_e \qquad \text{(A13.2)}$$

avec : R_c, *résistance électrique du composite,*
ρ_f, *résistivité des fibres,*
L, *longueur*
b, *largeur*
d, *épaisseur*
R_e, *résistance du contact*

Dans le cas de composites UD(90°), stratifiés (±45°) et composites multidirectionnels, on peut mettre en évidence une conductivité perpendiculairement aux fibres.
Elle est due aux contacts inter-fibres : ces contacts peuvent être considérés en introduisant des résistances supplémentaires égales à la résistance de contact et connectées en série ou en parallèle, de façon à ce que leur nombre et leurs valeurs respectives soient des paramètres d'ajustement du modèle électrique ainsi formé, permettant alors un "lissage" des courbes expérimentales (PONOMARENKO, 1985).
La conductivité transverse a été définie par DAVIES (1974) pour un composite unidirectionnel constitué de fibres continues et alignées (A13.3) :

$$\frac{\sigma_T - \sigma_m}{\sigma_T} = 2 \cdot V_f \cdot \left(\frac{\sigma_f - \sigma_m}{\sigma_T + \sigma_f} \right) \qquad \text{(A13.3)}$$

Pour $\sigma_m = 0$, on a : $\sigma_T = \sigma_f \cdot (2 \cdot V_f - 1)$ (A13.4)

En combinant (A13.3) avec (A13.4), on obtient :

$$\sigma_T = \left(\frac{2 \cdot V_f - 1}{V_f} \right) \cdot \sigma_L \qquad \text{(A13.5)}$$

c'est-à-dire $\sigma_T = 0$, *pour* $V_f < 0.5$

GADJA (1978) étudie la variation de la conductivité transverse avec la fraction volumique de fibres pour un CFRP à l'aide d'une approche probabiliste. Il considère le stratifié comme un empilement de couches chacune constituée de fibres réparties aléatoirement. La conductivité dans l'épaisseur est alors donnée par la relation suivante :

$$\sigma_c = \sigma_L \cdot V_f^{\beta} \qquad \text{(A13.6)}$$

avec β, *rapport de l'épaisseur du pli sur le diamètre de fibre*

KADDOUR et coll. (1994) soulignent cependant que cette relation sous-estime les résultats expérimentaux obtenus pour la conductivité dans l'épaisseur, notamment pour les plis relativement épais (c'est-à-dire lorsque l'épaisseur est supérieure à 10 fois le diamètre de fibre).

❑ Pour les stratifiés hors axes, KNIBBS et MORRIS (1974) expriment la conductivité selon θ (angle entre fibres et passage du courant) à l'aide d'une équation analogue à celle utilisée pour la détermination des coefficients d'expansion thermique de ces matériaux:

$$\sigma_\theta = \sigma_L \cdot \sin^2\theta + \sigma_T \cdot \cos^2\theta \qquad \text{(A13.7)}$$

❑ Enfin, peu de travaux ont été effectués pour le cas de composites multidirectionnels. VOLPE (1980) propose une expression empirique pour estimer la conductivité électrique de stratifiés [0°/90°/45°]. Cette dernière dépend de l'orientation des plis par rapport à la direction du courant, et du nombre de pli total.

2. Mesures en courant alternatif

Jusqu'à présent, on trouve peu d'articles concernant le suivi d'endommagement de CFRP par mesures de propriétés diélectriques. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, ces matériaux sont globalement conducteurs puisque les fibres sont conductrices et que l'on se situe toujours au delà du seuil de percolation. Cependant, la fine couche de résine toujours présente en surface peut conférer à l'ensemble un caractère capacitif et rend donc possible la mesure de propriétés diélectriques.
D'une façon générale, le composite peut être modélisé par une association, en série ou en parallèle, de résistances (fibres) et de capacités (matrice). Nous donnons à titre d'exemple le schéma électrique équivalent utilisé par SCHULTE (1990,1994,1995) ainsi que les expressions mathématiques associées aux diverses grandeurs mesurées (Figure A13-1).

Dans le cas de la figure A13-1, l'impédance complexe Z* se décompose en une partie réelle Z', et une partie imaginaire Z", et $Z^* = Z' + iZ''$,

Avec : $$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} = \frac{R}{\sqrt{1 + (2\pi f RC')^2}} \qquad \text{(A13.8)}$$

$$D = \tan\delta = \frac{Z''}{Z'} = \frac{1}{2\pi f RC} \qquad \text{(A13.9)}$$

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon' S}{d} \qquad \text{(A13.10)}$$

$$R = \frac{d}{2\pi f \cdot \tan\delta \cdot \varepsilon_0 \varepsilon' S} \qquad \text{(A13.11)}$$

R : résistance, C : capacité, f : fréquence d'essai, D : facteur de dissipation, tanδ : tangente de l'angle de perte, ε' : constante diélectrique de l'échantillon, ε_0 : permittivité du vide = 8,854.10^{-12} F/m, S : surface des électrodes, et d : distance entre électrodes (épaisseur de l'échantillon).

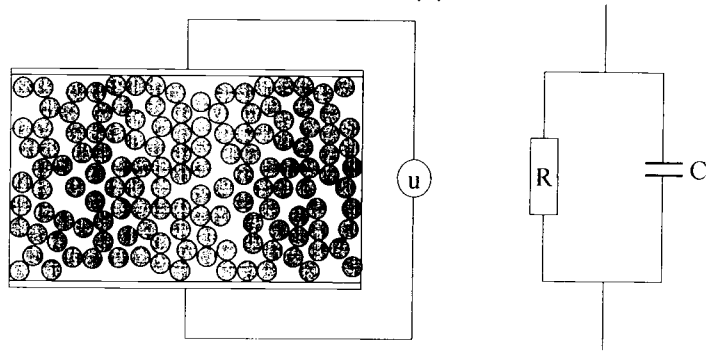


Figure A13-1 : Mesures électriques en courant alternatif – Schéma électrique équivalent (Stratifiés (±45°) et UD(90°))

ANNEXE 14 : THEORIE DE SCHAPERY

Si l'on considère le cas le plus simple d'un chargement uniaxial à température constante, quatre caractéristiques non-linéaires, fonctions de la contrainte appliquée, sont nécessaires à la description du comportement :

$$\varepsilon(t) = g_0 \cdot D_0 \cdot \sigma + g_1 \cdot \int_0^t D_t(\psi - \psi') \cdot \frac{dg_2.\sigma}{d\tau} \cdot d\tau \qquad \text{(A14.1)}$$

avec: σ, *contrainte appliquée*

D_0, *complaisance initiale*

D_t, *complaisance de fluage*

$$\psi = \int_0^t \frac{dt'}{a_\sigma} \quad \text{et} \quad \psi' = \int_0^\tau \frac{d\tau'}{a_\sigma} \quad \textit{sont les temps réduits,}$$

a_σ, *facteur de l'échelle de temps, fonction non linéaire de la contrainte , la température, l'humidité (et autres facteurs environnementaux). Il permet une correction horizontale*

g_0, g_1, g_2, *fonctions non linéaires de la contrainte, température, humidité...Ils permettent une correction verticale.*

Si la contrainte appliquée est suffisamment faible: $g_0 = g_1 = g_2 = a_\sigma = 1$. On retrouve alors l'expression du principe de superposition de BOLTZMAN pour les matériaux viscoélastiques linéaires :

$$\varepsilon(t) = D_0 \cdot \sigma + \int_0^t D_t(t - \tau) \cdot \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} \cdot d\tau \qquad \text{(A14.2)}$$

Dans le cas d'un essai de fluage (contrainte constante), et si on considère une loi FINDLEY pour D_t, la déformation s'exprime selon l'équation suivante :

$$\varepsilon(t) = g_0 \cdot D_0 \cdot \sigma + g_1 \cdot g_2 \cdot k \cdot \left(\frac{t}{a_\sigma}\right)^n \cdot \sigma \qquad \text{(A14.3)}$$

avec k et n, coefficients linéaires indépendants de la contrainte et de la température.

La complaisance de fluage devient alors :

$$D(t) = g_0 \cdot D_0 + g_1 \cdot g_2 \cdot k \cdot \left(\frac{t}{a_\sigma}\right)^n \qquad \text{(A14.4)}$$

Certains auteurs (ZHANG et XIANG, 1992) ont étendu son utilisation à la modélisation de la viscoplasticité et de l'endommagement (fluage en traction de composites Verre/Epoxyde (±45°)) en incorporant un terme supplémentaire dans l'équation (A14.3) :

$$\varepsilon(t) = g_0 \cdot D_0 \cdot \sigma + g_1 \cdot g_2 \cdot k \cdot \left(\frac{t}{a_\sigma}\right)^n \cdot \sigma + B \cdot \sigma^m \cdot t^s \qquad \text{(A14.5)}$$

Avec : B, m et s, fonctions non linéaires de la contrainte et de la température.

ANNEXE 15 : MODELE MICROSTRUCTURAL DE PEREZ

Les trois hypothèses principales de ce modèle sont les suivantes :

① Première hypothèse : Existence de défauts « quasi-ponctuels » (Dqp)

Cette hypothèse a pour but de formaliser et de quantifier le désordre. On appelle « défaut », une unité de répétition qui présente un excès d'enthalpie et d'entropie. Ces défauts, localisés lorsque la température est inférieure à Tg, correspondent à la perturbation des liaisons Van der Waals participant à la rigidité du polymère. Ce sont donc des zones à nanofluctuations de densité. La valeur de la concentration Cd de ces défauts est donnée par :

$$C_d = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-\Delta S}{k}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_F}{kT}\right)} \qquad \text{(A15.1)}$$

Avec : ΔH_F et ΔS_F, enthalpie et entropie de formation du défauts telles que :

$$\Delta H_F = 4kT_g + \frac{\Delta C_p T_g}{4N_a} \qquad \text{(A15.2)}$$

$$\Delta S_F = \frac{\Delta H_F}{T_g} - k \cdot \ln\left(\frac{4N_a \Delta H_F}{\Delta C_p}\right) \qquad \text{(A15.3)}$$

k, constante de Boltzman

N_a, nombre d'Avogadro

En dessous de Tg, ces défauts sont figés. Leur concentration est donnée par Cd(Tg). Cependant, les phénomènes de relaxation structurale ou vieillissement physique va entraîner une diminution du nombre de ces défauts. A des températures supérieures à Tg, ces défauts se redistribuent et leur concentration n'est fonction que de la température.

② Deuxième hypothèse : Microdomaines cisaillés (MDC)

L'application d'une contrainte produit dans ces zones de grande mobilité un cisaillement localisé que l'on désigne par le terme « microdomaines cisaillés ». La limite entre cette zone cisaillée et la zone non cisaillée constitue une boucle de dislocation. La déformation macroscopique est ainsi associée à l'augmentation de l'aire des MDC. L'extension de ces MDC emmagasine de l'énergie élastique qui est restituée lorsque l'on relâche la contrainte (anélasticité). Cette déformation macroscopique, qui est la somme des déformations élémentaires, est donc recouvrable dans le temps. Pour des temps d'application de la charge plus longs, ou pour des températures élevées, les frontières des MDC se rejoignent et perdent l'énergie élastique emmagasinée. La déformation macroscopique devient alors irréversible.

③ Troisième hypothèse : Mouvements moléculaires hiérarchiquement corrélés

Dans ce modèle, le mouvement moléculaire ne peut avoir lieu qu'avec une configuration précise de l'état microstructural obtenue par des mouvements plus rapides d'autres unités structurales. Le temps caractéristique de ce mouvement moléculaire est donné par :

$$\tau_{mol} = t_0 \cdot \left(\frac{\tau_\beta}{t_0} \right)^{\frac{1}{\chi}} \qquad \text{(A15.4)}$$

Avec : τ_β, temps élémentaire caractéristique de la relaxation β

t_0, traduit l'importance des phénomènes lents en regard des phénomènes rapides (plus les premiers sont importants, plus la relaxation se produit sur des temps longs, c'est-à-dire plus la valeur de τ_{mol} est grande, plus t_0 est faible)

χ, paramètre de corrélation compris entre 0 et 1 :

χ=0 correspond à un degré de corrélation maximal (cristal parfait)

χ=1 correspond à un degré de corrélation minimal ou nul (gaz parfait)

χ est donc un paramètre structural : sa valeur est d'autant proche de 1 que la matière est désordonnée. L'expression de χ en fonction de la concentration de défauts Cd est donnée par :

$$\chi = \chi(T_g) + a(C_d - C_d(T_g)) \qquad \text{(A15.5)}$$

$$\frac{d\chi}{dt} = a \cdot \left(\frac{dC_d}{dt} \right) \qquad \text{(A15.6)}$$

$$\chi = \chi(T_g) + a(T - T_g) \qquad \text{(A15.7)}$$

Avec : a, constante

⇨ Quand T>Tg, la concentration de défauts est constante et égale à Cd(Tg). Par conséquent, χ(T) est également constant et égal à χ(Tg).

⇨ Quand T<Tg, χ est fonction de Cd, donc de la température.

⇨ Selon l'échelle de temps considérée, on peut avoir :

- Une réponse purement élastique si $t<\tau_\beta$
- Une réponse constituée d'une composante anélastique, si $\tau_\beta<t<\tau_{mol}$
- Une réponse complétée par une composante viscoplastique, si $\tau_{mol}<t$

dernière page de la thèse

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 30 Mars 1992,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur L. VINCENT

et les rapports de

Monsieur J. RENARD
Chargé de Recherche à ENSMP - Centre des Matériaux P.M. Fourt - Enceinte SNECMA - 91003 EVRY Cedex

et de

Monsieur J.P. SOULIER
Directeur adjoint de l'Ecole Supérieure de Plasturgie - 85, rue H. Becquerel - 01100 BELLIGNAT

Mademoiselle RISSON Tania

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Spécialité : **Matériaux Macromoléculaires et Composites**

Fait à Ecully, le 22 juin 1998

P/Le Directeur de l'E.C.L.
Le Directeur
de l'Administration de la Recherche

F. LEBOEUF

Titre : Comportement en fluage de composites à renfort carbone et matrices époxyde et PEEK

Résumé : Les excellentes propriétés mécaniques spécifiques (rapport performance / poids) des matériaux composites à fibres longues de carbone renforçant une matrice polymérique (CFRP) ont conduit depuis une vingtaine d'années à leur utilisation dans nombre d'applications de haute technologie. Néanmoins, les coûts de matière et de mise en œuvre, leur faible résistance aux dommages et la méconnaissance de leur comportement à long terme sont les principales limitations à une diffusion encore plus importante. Plus particulièrement, dans le cas de pièces soumises à des conditions sévères de sollicitation (charges importantes et températures élevées), l'étude du comportement en fluage devient essentielle pour une conception optimale.
L'enjeu scientifique se situe donc au niveau du développement de méthodes de caractérisation accélérée et de modélisation permettant une extrapolation fiable des résultats expérimentaux aux conditions réelles d'utilisation. Une bonne compréhension des mécanismes de dégradations intervenant sous sollicitation thermomécanique s'avère par conséquent nécessaire.
Deux classes de composites sont considérées, l'une à matrice thermodurcissable (RTM), l'autre à matrice thermoplastique (APC-2). La première étape consiste à définir un domaine d'expérimentation pour les essais de fluage (en termes de température et de contrainte appliquée).
Les différents aspects du comportement en fluage intervenant sous diverses conditions de sollicitations thermomécaniques sont ensuite analysés. Ces résultats sont complétés par une étude de l'évolution structurale des matériaux en cours d'essai.
Pour la caractérisation de l'endommagement, deux types de méthodes sont employés :
- les techniques d'émission acoustique et de mesures de propriétés électriques sont utilisées pour le suivi de l'initiation et de la propagation de dégradations en cours d'essai mécanique.
- une analyse par spectrométrie mécanique est réalisée afin de caractériser "l'état d'endommagement" des matériaux suite à l'application d'une sollicitation thermomécanique.

L'ensemble des informations ainsi collectées permet l'élaboration d'une carte d'endommagement. La prévision du comportement à long terme peut finalement être abordée : une approche basée sur le principe de superposition Temps-Température-Contrainte est adoptée et complétée par une analyse plus physique inspirée du modèle microstructural de PEREZ.

Mots clefs : Composites à renfort carbone, Epoxy, PEEK, Fluage, Endommagement, Spectrométrie mécanique, Propriétés électriques, Nanoindentation, PSTTC, Modèle de PEREZ

CONSULTATION UNIQUEMENT SUR PLACE