



Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of some Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author's version published in: <https://oatao.univ-toulouse.fr/20210>

To cite this version :

Paroissien, Eric Reprise Hydrique des Matériaux Composites Carbone Epoxy (IM7/977-2). (2003) [Report] (Unpublished)

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator:

tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier Didier Guedra-Degeorges, responsable du département, et Serge Maison-Le Poec, chef de service, pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe durant ces mois de stage.

Je souhaite particulièrement remercier Sébastien Didierjean, mon maître de stage, pour sa gentillesse et sa disponibilité et surtout pour m'avoir fait confiance en me donnant la possibilité de traiter une partie de sa thèse.

Je remercie également Alain Vinet, docteur ingénieur à DCR/SE/LC, pour sa gentillesse et ses explications, qui m'ont permis d'avancer tout au long de mon stage.

Je remercie Gérard Dallemagne (EADS CCR) pour son aide précieuse pour l'interprétation des essais DMA, ainsi que Thierry Lemettais pour son aide lors de la réalisation de ces essais (EADS CCR).

J'adresse un grand merci à tous mes collègues de bureau, Frédéric Hoëppe, Rémi Lopez, Florence Paumier, Didier Simonet et Silvère Barut, et plus largement tout le personnel du CCR, qui m'ont permis de travailler pendant les six mois de stage dans les meilleures conditions.

Je souhaite également remercier l'équipe enseignante du DGM de l'ENSICA, en particulier, Laurent Michel, mon tuteur de stage, Frédéric Lachaud, enseignant chercheur, Jacky Aboissière, ancien thésard à l'ENSICA, pour les conseils et les explications qu'ils m'ont apportés lors de la préparation, la réalisation et l'interprétation de mes essais.

J'adresse mes remerciements à l'équipe technique du DGM de l'ENSICA, en particulier, Pierre Erizé et Daniel Boitel, pour avoir toujours été disponibles pour m'aiguiller lors de la préparation et la réalisation des essais.

Je remercie l'équipe de l'atelier de l'ENSICA, ainsi que le menuisier, M. Neugnot, pour la qualité des pièces qui ont été fabriquées pour moi ainsi que pour leur diligence.

Je tiens à remercier Michel Salaun, enseignant chercheur à l'ENSICA, pour ces conseils pour les problèmes numériques rencontrés.

SOMMAIRE

	page
Tables des illustrations	4
I Présentation du projet	7
1.1. Introduction et problématique	8
1.2. Sujet et Objectif	8
1.3. Déroulement	8
II Etude théorique et bibliographique	9
2.1. Le vieillissement	10
2.1.a. Le vieillissement physique	10
2.1.b. Le vieillissement chimique	10
2.1.c. Signification du vieillissement	10
2.1.d. Le vieillissement accéléré	11
2.1.e. Modèle de vieillissement thermique	11
2.1.f. Vieillissement hydrique	12
2.2. La modélisation de la pénétration d'eau	12
2.2.a. La masse à saturation et le coefficient de diffusion	14
2.2.b. Le modèle de Fick	15
2.2.c. Le modèle de Langmuir	16
2.2.d. Un autre modèle : masse à saturation visqueuse	17
2.2.e. Etat actuel	17
2.3. La température de transition vitreuse	18
2.3.a. Généralités	19
2.3.b. Tg en fonction de la température et du taux d'humidité	20
2.4. Matériau homogénéisé	21
2.5. Les caractéristiques mécaniques	23
2.5.a. Statique	23
2.5.b. Fluage	25
2.6. L'IM7/977-2	25
2.6.a. La fibre IM7	25
2.6.b. La résine 977-2	26
2.6.c. Le composite IM7/977-2	28
III Les essais	29
3.1. Les besoins en éprouvettes	30
3.2. La préparation des éprouvettes	31
3.2.a. Découpes et polymérisation	31
3.2.b. Le vieillissement	33

3.2.c. Les pesées	35
3.2.d. Les talons	35
3.3. Les mesures de la Tg	38
3.3.a. La mesure DSC	38
3.3.b. La mesure DMA	39
3.3.c. La thermogravimétrie	43
3.3.d. Retour sur la Tg	44
3.4. Les essais mécaniques	44
3.4.a. La machine à traction	44
3.4.b. Le four	46
3.4.c. Conclusion	47
IV Résultats et Modélisation	48
4.1. Le conditionnement des éprouvettes	49
4.2.a. Absorption et désorption	49
4.1.b. Etat de santé	52
4.2. La transition vitreuse	53
4.2.a. La température de simple ramollissement	53
4.2.b. La transition alpha	57
4.2.c. La transition bêta	62
4.2.d. Conclusion sur les essais DMA	63
4.3. Les caractéristique mécaniques	63
4.3.a. Résultats brutes issus du dépouillement	63
4.3.b. Hypothèses et modèles	65
4.3.c. Détermination des paramètres et vérification des hypothèses	66
4.3.d. Modélisation du comportement de la matrice	72
4.3.e. Conclusion sur les essais de caractérisation	74
4.3.f. Rupture	75
4.4. Récapitulatif des modèles	76
V Conclusion et perspectives	77
Bibliographie	79
Annexe 1 : Les résines époxy	83
Annexe 2: Modèle de réaction/diffusion	87
Annexe 3 : Protocole expérimental	95
Annexe 4 : Méthodes de dépouillement utilisées	98
Annexe 5 : La viscoélasticité	103
Annexe 6 : Comportement mécanique des composites	117
Annexe 7 : Présentation de l'entreprise	126
Essais DMA	130

Table des illustrations

- Figure 2-1 (p. 12) :** Courbe d'absorption d'eau classique correspondant au modèle de Fick ; en bleu la partie linéaire en rouge le plateau
- Figure 2-2 (p. 13) :** Absorption avec phénomène irréversible
- Figure 2-3 (p. 13) :** Cinétique de diffusion plus rapide que le phénomène irréversible
- Figure 2-4 (p.14) :** Illustration du second plateau dans l'absorption d'eau
- Figure 2-5 (p. 18) :** Réaction d'hydrolyse d'un groupe époxyde
- Figure 2-6 (p. 19) :** Chaleur en fonction de la température pour un polymère cristallin sur la gauche et un polymère amorphe sur la droite
- Figure 2-7 (p. 22) :** Élément représentatif parallélépipédique, sens transverse
- Figure 2-8 (p. 23) :** Élément représentatif cylindrique
- Figure 2-9 (p. 26) :** Caractéristiques de la fibre IM7 (source : Hexcel Fiberite)
- Figure 2-10 (p. 27) :** Elasticité et viscosité en fonction de la température d'un thermoplastique
- Figure 2-11 (p. 27) :** Fonction époxyde
- Figure 2-12 (p. 28) :** Caractéristiques de la résine 977-2 ; donnée de Cytec Fiberite pour un cycle de cuisson de 3heures
- Figure 2-13 (p. 28) :** Caractéristiques du composite IM7/977-2 (pour un taux de fibre de 65%)
- Figure 3-1 (p. 31) :** Tableaux récapitulatifs de la fabrication des éprouvettes
- Figure 3-2 (p. 32) :** Schéma de fabrication
- Figure 3-3 (p. 32) :** Cycle de polymérisation des plaques (origine : cytecfiberite)
- Figure 3-4 (p. 36) :** Représentation de l'éprouvette et des talons
- Figure 3-5 (p. 37) :** Comportement en cisaillement de la colle, en fonction de la température pour différentes conditions de collage (source : Aradilte)
- Figure 3-6 (p. 38) :** Principe de fonctionnement d'une mesure DSC
- Figure 3-7 (p. 39) :** Allure de la courbe obtenue par DSC
- Figure 3-8 (p. 40) :** Allure des courbes obtenues avec un DMA (flexion trois points)
- Figure 3-9 (p. 42) :** Conditionnement des éprouvettes
- Figure 3-10 (p. 43) :** Principe de la mesure par thermogravimétrie
- Figure 3-11 (p. 45) :** Schéma du biextensomètre avec son éprouvette (d'après INSTRON)
w=144 ou 154mm, l=127mm et d=63.5mm
- Figure 3-12 (p. 47) :** Matrice d'essai
- Figure 4-1 (p. 49) :** Masse à saturation obtenue sous 70°C et 85% ; masse à saturation moyenne pour un taux de fibre de 60%
- Figure 4-2 (p. 49) :** Prise de masse des éprouvettes 90°, +/-45° et +/-30° en fonction de la racine carrée du temps en heure ; conditionnement à 70°C et 85%.
- Figure 4-3 (p. 50) :** Prise de masse des éprouvettes à 0° en fonction de la racine carrée du temps en heure ; conditionnement à 70°C et 85%.
- Figure 4-4 (p. 50) :** Masse à saturation obtenue sous 70°C et 65% ; masse à saturation moyenne pour un taux de fibre de 60%
- Figure 4-5 (p. 51) :** Prise de masse des éprouvettes 90°, +/-45° et +/-30° en fonction de la racine carrée du temps en heure ; conditionnement à 70°C et 65%.
- Figure 4-6 (p. 51) :** Masse à saturation obtenue en désorption
- Figure 4-7 (p. 52) :** Perte de masse des éprouvettes 90°, +/-45° et +/-30° en fonction de la racine carrée du temps en heure.
- Figure 4-8 (p. 53) :** Tableau des proportions de fibres et de résine dans chaque plaque

- Figure 4-9 (p. 54) :** Détermination graphique de la température de simple ramollissement (cas des éprouvettes sèches)
- Figure 4-10 (p. 55) :** Détermination graphique de la température de simple ramollissement (cas des éprouvettes humides)
- Figure 4-11 (p. 55) :** Température de simple ramollissement en fonction de l'état de vieillissement
- Figure 4-12 (p. 56):** Quantité d'eau reprise selon le conditionnement pour les éprouvettes concernées lors des essais
- Figure 4-13 (p. 56) :** Quantité d'eau reprise en % par la résine
- Figure 4-14 (p. 56) :** Modèle linéaire de : $M \longrightarrow T_{sr}$
- Figure 4-15 (p. 57) :** Modèle exponentiel de : $M \longrightarrow T_{sr}$
- Figure 4-16 (p. 58) :** Largeur de bande de températures
- Figure 4-17 (p. 58) :** Bande de températures moyennes à 80% en fonction du vieillissement
- Figure 4-18 (p. 58) :** Bande de températures moyennes à 80% de la transition alpha
- Figure 4-19 (p. 59) :** Bande de températures moyenne de la transition alpha
- Figure 4-20 (p. 59) :** Bande de températures moyennes de la transition alpha
- Figure 4-21 (p. 60) :** Proposition de détermination graphique de la T_g
- Figure 4-22 (p. 60) :** Proposition de T_α
- Figure 4-23 (p. 61) :** Modèle linéaire appliqué à la T_g
- Figure 4-24 (p. 61) :** Modèle exponentiel appliqué à la T_g
- Figure 4-25 (p. 62) :** Bande de température moyennes à 80% de la transition bêta et T_β
- Figure 4-26 (p. 62) :** Bande de températures moyennes à 80 % de la transition bêta
- Figure 4-27 (p. 63) :** Matrice des modules transverses moyens obtenus après le dépouillement
- Figure 4-28 (p. 64) :** Matrice des modules longitudinaux moyens obtenus après le dépouillement
- Figure 4-29 (p. 64) :** Matrice des ν_{lt} moyens obtenus après le dépouillement
- Figure 4-30 (p. 64) :** Matrice des modules de cisaillement moyens obtenus après le dépouillement
- Figure 4-31 (p. 65) :** Matrice des modules à 30° moyens obtenus après le dépouillement
- Figure 4-32 (p. 66) :** Matrice des modules longitudinaux moyens pour un taux de fibres de 60%
- Figure 4-33 (p. 67) :** Matrice des ν_{lt} moyens pour un taux de fibre de 60%
- Figure 4-34 (p. 67) :** Tableau des coefficients de Poisson
- Figure 4-35 (p. 68) :** Valeurs retenues
- Figure 4-36 (p. 68) :** Sensibilité de E_{fy} autour du point de fonctionnement
- Figure 4-37 (p. 69) :** Sensibilité de E_{fx} autour du point de fonctionnement
- Figure 4-38 (p. 69) :** Sensibilité de η_y
- Figure 4-39 (p.70) :** Sensibilité de η_s
- Figure 4-40 (p. 70) :** Schéma de détermination des caractéristique
- Figure 4-41 (p. 71) :** Matrice des modules moyens de la résine
- Figure 4-42 (p. 71) :** Matrice des modules de cisaillement moyens de la résine
- Figure 4-43 (p.71) :** Tableaux des erreurs relatives suite à l'étude de sensibilité
- Figure 4-44 (p. 72) :** Vue 3D du comportement de E_m en fonction de la température et de quantité en % d'eau reprise par la résine
- Figure 4-45 (p. 72) :** Matrice du paramètre \bar{T}
- Figure 4-46 (p. 73) :** Détermination de bêta

Figure 4-47 (p. 73) : Matrice des modules moyens de la matrice issus du modèle

Figure 4-48 (p. 74) : Matrice des modules de cisaillement moyens de la résine issus du modèle

Figure 4-49 (p. 74) : Vue 3D du comportement du module de la matrice et de ces valeurs issues du modèle

Figure 4-50 (p. 75) : Tableau récapitulatif des paramètres

Figure 4-51 (p. 75) : Matrice des contraintes moyennes de rupture des éprouvettes à 90°

Figure 4-52 (p. 76) : Graphique donnant les contraintes de rupture en fonction de l'humidité

Photo 1 (p. 33) : Seconde machine à découper

Photo 2 (p. 34) : Les éprouvettes dans l'étuve de conditionnement à 85%HR et 70°C

Photo 3 (p. 35) : Collage des talons sur les éprouvettes

Photo 4 (p. 36) : Les éprouvettes avec leur talons collés sous poche à vide

Photo 5 (p. 37) : Outil pour coller les talons

Photo 6 (p. 41) : Le DMA disponible à EADS CCR Suresnes

Photo 7 (p. 42) : Pendule de torsion et son enceinte thermique

Photo 8 (p. 44) : La machine à traction

Photo 9 (p. 45) : L'extensomètre

Photo 10 (p. 46) : Le four qui entoure l'éprouvette entre les deux mâchoires de la machine à traction

Photo 11 (p. 47) : Générateur à air chaud sur la droite

Photo 12 (p. 89) : Le DSC de l'ENSICA

PARTIE I :

Présentation du projet

1.1. Introduction et problématique

1.2. Sujet et Objectif

1.3. Déroulement

1.1. Introduction et problématique

Les structures en matériaux composites sont utilisées dans de nombreux domaines, souvent en raison de leurs excellentes performances mécaniques. En particulier, dans les domaines de l'aéronautique et du spatial, les structures en matériaux composites ont, par rapport aux métaux, l'avantage de satisfaire à la problématique du gain de masse.

Aujourd'hui, la majeure partie de leur comportement a été étudiée et l'enjeu principal des recherches sur les matériaux composites est de comprendre leur comportement face aux vieillissements, physiques ou chimiques, afin de mieux prédire à la fois leurs performances à long terme et leur durée de vie.

C'est dans ce cadre que se situe le projet. Il s'agit d'étudier l'effet de la reprise hydrique sur les caractéristiques mécaniques des matériaux composites

1.2. Sujet et objectifs

Plus précisément, il s'agit d'étudier les effets du vieillissement humide qui résulte de la diffusion d'eau au sein des résines organiques. Les matériaux composites à résine organique sont en effet sensibles à l'absorption d'eau.

Pour ce faire, l'étude porte sur le matériau composite carbone/époxy **IM7/977-2**.

Un état de l'art sur la reprise hydrique dans les parties qui concernent la température de transition vitreuse (Tg), le comportement des caractéristiques mécaniques en statique et en fluage a été mené.

De plus, une campagne d'essai a été réalisée. Le projet comporte deux séries d'essais distinctes :

- la mesure de la Tg en fonction de la quantité d'eau absorbée ;
- les essais de caractérisation mécanique (modules sens long, transverse, de cisaillement et coefficient de Poisson) en statique, en fonction de la quantité d'eau absorbée, au moyen d'essais effectués à différentes températures d'essai.

(A l'origine le projet comportait autant d'essai en fluage qu'en statique, mais ceux-ci ont été abandonnés.)

L'étude bibliographique doit servir à définir les lois de comportement existantes et à aider à la mise en place du cahier des charges des essais.

Les objectifs sont alors d'identifier les paramètres de modèles correspondants, d'une part au comportement de la Tg et d'autre part à l'évolution des caractéristiques mécaniques en statique, en fonction du taux d'humidité absorbée.

La donnée de la Tg et son évolution en fonction du vieillissement subit par la résine est fondamentale pour le processus de modélisation de dégradation de ces caractéristiques mécaniques (changement des lois de comportement).

1.3 Dérroulement

Ces travaux viennent en soutien d'une thèse de doctorat, réalisée en partenariat avec **EADS** (European Aeronautics for Defense and Space Company) **CCR** (Centre Commun de Recherche), l'**ENSICA** (Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Constructions Aéronautiques) et l'**UPS** (Université Paul Sabatier). Le thésard est **Sébastien Didierjean** ; il est aussi mon maître de stage.

Les essais ont été effectués au DGM (Département de Génie Mécanique) de l'ENSICA et à EADS CCR Suresnes. Je suis accueilli au sein du service DCR/SE/LC du centre de Toulouse d'EADS CCR.

PARTIE II :

Etude théorique et bibliographique

2.1. Le vieillissement

- 2.1.a. Le vieillissement physique
- 2.1.b. Le vieillissement chimique
- 2.1.c. Signification du vieillissement
- 2.1.d. Le vieillissement accéléré
- 2.1.e. Modèle de vieillissement thermique
- 2.1.f. Vieillissement hydrique

2.2. La modélisation de la pénétration d'eau

- 2.2.a. La masse à saturation et le coefficient de diffusion
 - 2.2.b. Le modèle de Fick
 - 2.2.c. Le modèle de Langmuir
 - 2.2.d. Un autre modèle : masse à saturation visqueuse
 - 2.2.e. Etat actuel
- ### 2.3. La température de transition vitreuse
- 2.3.a. Généralités
 - 2.3.b. Tg en fonction de la température et du taux d'humidité

2.4. Matériau homogénéisé

2.5. Les caractéristiques mécaniques

- 2.5.a. Statique
- 2.5.b. Fluage

2.6. L'im7/977-2

- 2.6.a. La fibre IM7
- 2.6.b. La résine 977-2
- 2.6.c. Le composite IM7/977-2

Une étude bibliographique a été menée tout au long du stage afin d'établir l'état de l'art des deux problématiques précédemment citées.

2.1. Le vieillissement

Le problème de la reprise hydrique s'inscrit au cœur d'une problématique plus large : la durabilité des matériaux composites.

2.1.a. Le vieillissement physique

D'après [48], en dessous de sa température de transition vitreuse, un polymère n'est pas en équilibre thermodynamique.

En fait en dessous de la T_g , le volume, l'entropie et l'enthalpie évoluent vers un état d'équilibre thermodynamique, qui n'est jamais un atteint ; c'est cette évolution lente qui est appelé vieillissement physique. C'est un retour à l'équilibre dans le temps sans impliquer forcément une diminution des propriétés mécaniques.

Lors du refroidissement, le polymère va évoluer vers une diminution de l'espace libre par une réorganisation des molécules dans une configuration bien plus stable. Ce retour vers l'équilibre est d'autant plus rapide que la température à laquelle il est effectué est proche de la T_g . De plus il affecte toutes les propriétés physiques qui sont liées à la mobilité moléculaire (fluage, souplesse ...).

Le vieillissement physique est un phénomène réversible et peut être très largement perturbés par l'application de contrainte ou une augmentation de la température au-dessus de la T_g . Ce vieillissement dépend de l'historique du matériau et de la vitesse de refroidissement lors du passage de l'état caoutchouteux à l'état vitreux ; d'où l'importance du choix **de l'état de référence**.

2.1.b. Le vieillissement chimique

D'après [49], pour des températures permettant une mobilité moléculaire suffisante, on observe une augmentation de la densité de réticulation et par suite une augmentation de la T_g .

L'absorption d'eau peut entraîner un phénomène d'hydrolyse qui diminue la possibilités de post-réticulation (*cf.* 2.2.e.).

2.1.c. Signification du vieillissement

D'après [43], l'état de référence (fin du cycle de cuisson, post-cuisson ...) va conditionner la sensibilité du matériau au vieillissement (plus la vitesse de refroidissement en fin d'élaboration est grande, plus la sensibilité du matériau au vieillissement est grande).

Le vieillissement ne signifie pas forcément une dégradation des caractéristiques mécaniques, physiques et chimiques mais une évolution de ces caractéristiques dans le temps à partir d'un état de référence.

Pour une même T_g , l'état du matériau peut être différent selon le chemin parcouru (en temps et en température).

Par conséquent, il faut garder à l'esprit que tous les résultats, qui seront acquis lors de ce projet, doivent être reliés aux conditions de fabrication des éprouvettes et aux moyens d'essai.

En résumé, d'après [4], le fait qu'on ait affaire à un même polymère (portant le même nom qu'un autre) n'implique pas que l'on ait le même comportement ; cela dépend du processus de polymérisation (taille des chaînes différentes), de la mise en œuvre (alignement des différentes chaînes) et des additifs que l'on n'aura mis.

2.1.d. Le vieillissement accéléré

D'après [43], pour accélérer le processus de vieillissement, on a recours à des températures de vieillissement supérieures à la température d'utilisation ; cependant, vu la complexité des mécanismes mis en jeu, l'extrapolation reste délicate. **C'est notre cas, car le vieillissement hydrique sera accéléré par la température.**

2.1.e. Modèle de vieillissement thermique

Le vieillissement thermique des matériaux polymères peut être évalué selon le modèle d'Arrhenius. En effet, d'après [27], on peut tenir le raisonnement suivant.

Soit p une propriété du matériau.

Soit F la fonction qui décrit l'évolution de p en fonction du temps t .

Soit R la vitesse ou taux de vieillissement.

Soit L la durée de vie du matériau.

Le vieillissement peut être défini par : $F(p) = Rt$.

Quand le matériau atteint une valeur limite p_L , définie comme critère de fin de vie, alors :

$$f(p_L) = RL.$$

Par conséquent, vitesse de vieillissement et durée de vie sont inversement proportionnels.

L'équation Arrhenius définit la constante de vitesse d'une réaction chimique par : $R_t = Ae^{\frac{B}{T}}$

où A et B sont des constantes (B étant l'énergie d'activation en kelvin) ; c'est cette équation que l'on prend pour modèle de vieillissement thermique. T est la température en kelvin. R_t est la constante de vitesse de réaction considérée, et donc, ici le taux de vieillissement. En utilisant le fait que vitesse de vieillissement et durée de vie sont inversement proportionnels,

on peut écrire : $L_t = \frac{k_t}{R_t} = k_t e^{\frac{B}{T}}$ où $k_t = \frac{1}{A}$. En particulier, à température ambiante T_0 , la

constante k_t s'écrit : $k_t = L_0 e^{\frac{B}{T_0}}$. En posant $\Delta T = \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}$, on obtient finalement :

$$L_t = L_0 e^{-B\Delta T}.$$

Par conséquent, on obtient un modèle de durée de vie dans le cas du vieillissement thermique ; on peut penser que l'on pourrait faire de même pour le vieillissement hydrique. Pour cela il faudrait identifier une loi de vieillissement hydrique. Par contre, ce modèle semble trop général pour la complexité du problème.

2.1.f. Vieillissement hydrique

L'hydratation des composites peut dégrader ou préserver les propriétés du stratifié.

Les dégradations sont à relier à deux types de processus d'après [13] :

- la plastification de la résine par l'eau : les liaisons entre les molécules du réseau sont détruites au profit de la création de liaisons entre l'eau et la résine ; par conséquent, la mobilité des chaînes est augmentée.
- la formation de micro vides et de fissures dans la résine, qui se manifeste à hautes températures et à des degrés d'humidité élevés.

Par contre, l'absorption d'humidité gonfle le réseau ; cela permet de relaxer les contraintes résiduelles induites par la polymérisation et peut retarder l'amorçage de la rupture, même si la présence d'eau implique une augmentation des contraintes.

2.2. La modélisation de la pénétration de l'eau

Les premières études menées sur le vieillissement hydrique des matériaux composites à matrice organique ([44]) ont mis en avant le mécanisme de propagation de l'eau au sein des composites fibres de carbone et résine époxy. Ce dernier peut se modéliser par les lois de diffusion de Fick, dont les caractéristiques sont les coefficients de diffusion et la masse à saturation.

D'autres études ([31]) ont également été menées sur le mécanisme de « diffusion/réaction » (diffusion à deux phases) de Langmuir qui avait pour avantage de pouvoir modéliser certains comportements particuliers de reprise qui pouvaient être attribués au fait que la résine peut immobiliser au sein de son réseau des molécules d'eau et en laisser d'autres libres.

Cependant, un autre modèle de propagation, dit modèle de Weitsman, est utilisé ([51]). Il peut être considéré comme une très bonne approximation du modèle précédent pour des stratifiés de faible épaisseur. Cette plastification dégrade alors toutes les caractéristiques mécaniques liées à la résine du pli élémentaire, comme en particulier le module transverse et le module de cisaillement.

On observe généralement sur les courbes de diffusion en fonctions du temps :

- une partie linéaire, dont la pente permet de calculer le coefficient de diffusion ;
- un plateau, succédant à la partie linéaire et correspondant la saturation.

Cette configuration est traitée par les équations de Fick.

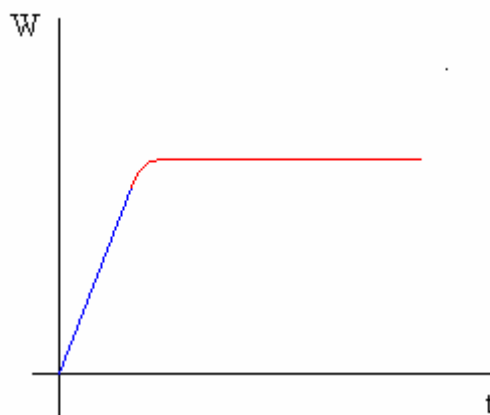


Figure 2-1 :

*Courbe d'absorption d'eau classique correspondant au modèle de Fick
En bleu la partie linéaire en rouge le plateau*

Cependant, il existe d'autres cinétiques ([41]).

Il peut ne pas exister de plateau après la partie linéaire et que l'absorption d'eau peut continuer à augmenter : cela traduit la présence d'un phénomène irréversible (processus chimique, endommagement physique ...).

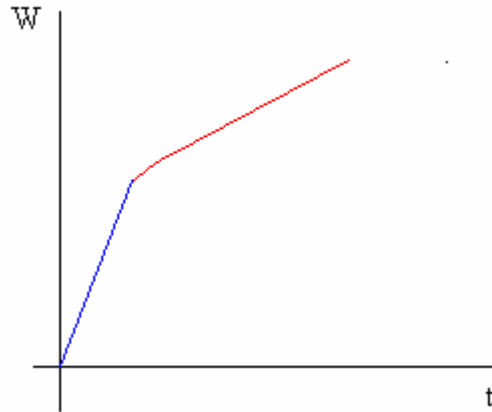


Figure 2-2 :
Absorption avec phénomène irréversible ([41])

Quand la cinétique de diffusion est plus rapide que le phénomène irréversible, on obtient alors une augmentation de la quantité d'eau absorbée après s'être stabilisée sur le plateau.

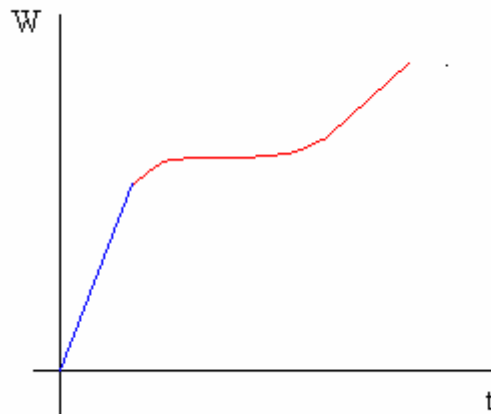


Figure 2-3 :
Cinétique de diffusion plus rapide que le phénomène irréversible

Par conséquent si le phénomène irréversible aboutit finalement à un équilibre, on aboutit à l'existence d'un second plateau.

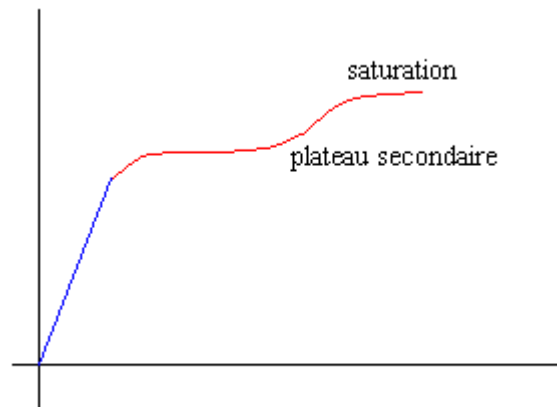


Figure 2-4 :
Illustration du second plateau dans l'absorption d'eau

C'est ce genre de courbe qu'on obtient dans le cas d'une diffusion avec hydrolyse qui sont deux processus réversibles avec deux vitesses différentes.

On s'aperçoit donc qu'un matériau composite dans certaines conditions hydriques est le lieu d'une compétition cinétique, qui peut dépendre, entre autre, de la longueur sur laquelle l'eau se diffuse.

2.2.a. La masse à saturation et le coefficient de diffusion

La masse à saturation est souvent exprimée en pourcentage et représente la masse d'eau reprise par le matériau par rapport à sa masse propre :

$$Ms(\%) = \frac{M_{saturation} - M_{sèche}}{M_{sèche}} \cdot 100$$

(Ordre de grandeur: $Ms=1\%$ pour un carbone-époxy, 4% dans le cas d'un verre-époxy)

Des études récentes au sein d'EADS CCR menées entre autres par Alain VINET, ont pu mettre en évidence la très forte dépendance de la masse à saturation avec le taux de fibre V_f . Jusqu'à présent, la prise en compte de ce facteur est évaluée à l'aide d'une formule qui se base uniquement sur le fait que les fibres de carbone sont imperméables à l'eau et qu'en conséquence, la résine polymère est le seul vecteur hydrique d'un pli composite (il n'y a pas de prise en compte d'un quelconque effet d'interface). Cette formule issue d'un simple calcul volumique (négligeant le gonflement de la résine) donne la masse à saturation pour $V_f = 60\%$ en fonction d'un taux de fibre quelconque :

$$\frac{Ms(V_f = 60\%)}{Ms(V_f)} = \frac{(1 - V_f)\rho_{\infty mat} + V_f \cdot \rho_f}{0,4 \cdot \rho_{\infty mat} + 0,6 \cdot \rho_f} \cdot \frac{0,4}{1 - V_f}$$

où $\rho_{\infty mat}$ représente la densité de la matrice « saturée » et V_f représente la densité des fibres de carbone.

Le taux d'humidité extérieur influence de manière encore plus importante la valeur de la masse à saturation **pour un temps infini**. Son effet est modélisé par une loi type « puissance » ([44]):

$$M_s = a(HR\%)^b$$

Le coefficient D est peu sensible au degré d'humidité, par contre, il est fortement activé par la température. On modélise cette évolution avec une loi type « Arrhenius » ([44]):

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

où R est la constante des gaz parfaits, T température absolue (K) et l'énergie d'activation est en général comprise entre 20 et 70 kJ/mol.

C'est cette loi, à un taux de fibre fixé (car D_0 dépend de v_f), qui sera utilisée pour modéliser les effets du chargement sur le coefficient de diffusion. Enfin, d'après [17], le coefficient de diffusion dépend aussi de l'empilement des plis. Par exemple, la diffusion sera plus rapide (ie : le palier sera plus vite atteint), pour un empilement croisé que pour un empilement unidirectionnel.

Par ailleurs, comme un matériau composite est anisotrope, les coefficients de diffusion seront différents dans les trois directions. En effet, dans le sens des fibres, ceux-ci seront plus importants que ceux relatifs aux directions orthogonales aux fibres, c'est la résine qui contrôlera la rupture. La diffusion sera également anisotrope, car dans le sens des fibres, il existe la possibilité du cheminement de l'eau le long de l'interphase ; orthogonalement aux interfaces, la diffusion le long des interfaces n'interviendra pas et elle s'effectuera essentiellement dans la matrice, mais modifiée par l'arrangement des fibres. Nous pouvons alors écrire trois coefficients de diffusion D_L (dans le sens des fibres), D_T (sens transverse) et D_r coefficient de diffusion dans la résine pure. En considérant que la diffusion dans la fibre

est nulle, une analogie thermique conduit à : $D_L = (1 - V_f)D_r$ et $D_T = \left(1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}}\right)D_r$, avec

les notations précédentes.

2.2.b. Le modèle de Fick

C'est le scénario le plus simple : il consiste à considérer que l'eau pénètre librement et sans interaction avec les composants. On considère alors que le gradient de concentration d'eau est le moteur de la diffusion d'eau. Ainsi, la quantité d'eau F_x qui diffuse dans la

direction X est proportionnelle au gradient $\frac{\partial c}{\partial x}$ à travers le coefficient de diffusion D :
 $F_x = -D \frac{\partial c}{\partial x}$. D'où l'équation de diffusion unidirectionnelle : $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)$.

Cette équation peut être résolue dans le cas d'une plaque infiniment grande et pour laquelle la diffusion s'effectue dans l'épaisseur e . De plus, il est supposé que les parois se saturent en eau instantanément. Mathématiquement, cela revient à poser les conditions limites suivantes : $\forall t < 0, \forall x \in [0; e], c(x, t) = 0$ et $\forall t \geq 0, c(0, t) = M_s$. On trouve alors une solution analytique que l'on intègre sur l'épaisseur, afin de donner le pourcentage massique M d'eau repris lors du vieillissement : $M(t) = M_s \left(1 - \frac{8}{\pi} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2p+1)^2 \pi^2 t}{e^2}\right) \right)$. Cette équation peut être simplifiée en : $M(t) = M_s \left(1 - e^{-7.3 \left(\frac{Dt}{e^2}\right)^{0.75}} \right)$ et l'absorption initiale peut être décrite par :

$M(t) = M_s \frac{4}{e} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$. On remarque alors que l'absorption d'eau est une fonction linéaire de \sqrt{t} au début, puis tend asymptotiquement vers M_s .

Si on considère que la diffusion se fait dans les trois directions et que les coefficients de diffusion ne varient pas avec la concentration d'eau, l'équation de diffusion s'écrit : $\frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$. On considère donc maintenant un parallélépipède de longueur e suivant x , l suivant y et h suivant z . Il est possible de résoudre analytiquement cette équation en posant les mêmes conditions aux limites que précédemment ([15]) : les faces se saturent en eau instantanément. La solution s'écrit alors :

$$M(t) = M_s \left[1 - \left(\frac{8}{\pi^2} \right)^3 \sum_{m,n,p=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2 (2n+1)^2 (2p+1)^2} \exp\left(-t \frac{\pi^2}{4} \left(D_x \frac{(2m+1)^2}{e^2} + D_y \frac{(2n+1)^2}{l^2} + D_z \frac{(2p+1)^2}{h^2} \right) \right) \right]$$

2.2.c. Le modèle de Langmuir

Le modèle précédent est applicable à certains composites, mais il est souvent constaté que la diffusion dans les matériaux ne lui obéit pas ([7]).

Un autre modèle, plus souple, existe : le modèle de Langmuir. Il considère que l'eau ne se diffuse plus librement dans le composite, mais qu'une partie de cette eau s'attache à la résine. La différence entre les deux modèles réside en l'introduction de deux paramètres en plus des deux autres paramètres D et M_s ; il s'agit de la probabilité α d'une molécule d'eau de la phase liée de se libérer et de la probabilité β d'une molécule d'eau de la phase libre de se lier.

Si on appelle n le nombre de molécules d'eau diffusantes (ou libres) et N le nombre de molécules piégées, le phénomène de diffusion se traduit alors par le système d'équation :

$$\begin{cases} \frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n(x,t)}{\partial x^2} - \frac{\partial N(x,t)}{\partial t} \\ \frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = \beta n(x,t) - \alpha N(x,t) \end{cases}$$

La cinétique d'absorption en unidimensionnel s'écrit alors ([12], [9], [28], [10]) :

$$M(t) = M_s \left(1 - \frac{\beta}{\alpha + \beta} e^{-\alpha t} - \frac{8}{\pi^2} \frac{\alpha}{\alpha + \beta} e^{-\beta t} \sum_{n=0, p=2n-1}^{\infty} \frac{1}{p^2} e^{-\left(\frac{\pi p}{e}\right)^2 D t} \right), \text{ si } \alpha \text{ et } \beta \text{ sont}$$

négligeables devant $\frac{\pi^2 D}{e^2}$.

2.2.d. Un autre modèle : masse à saturation visqueuse

Ce modèle résulte d'une approche visqueuse de la diffusion de l'eau, liée au comportement viscoélastique de la résine époxy. En se basant sur les modèles des temps de relaxation en fluage des composites, Weitsman ([52]) propose de faire évoluer la masse à saturation du matériau en fonction du temps selon la loi : $M_s = m_a + m_b \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$ où m_a et

m_b sont des constantes. On remarque que $\lim_{t \rightarrow \infty} \left(m_a + m_b \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \right) = M_s$. De plus les modèles précédents se limitaient à la partie statique, qui correspond dans le cas présent à m_a . Le temps de relaxation est introduit pour modéliser le fait que la capacité de la résine à emmagasiner de l'eau variait en fonction du temps, comme semblent le montrer les résultats expérimentaux.

Sébastien Didierjean ([17]) utilise alors la solution analytique de Fick en tridimensionnel et y substitut les masses à saturation comme suit :

$$M(t) = \left(m_a + m_b \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \right) \left[1 - \left(\frac{8}{\pi^2} \right)^3 \sum_{m,n,p=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2 (2n+1)^2 (2p+1)^2} \exp \left(-t \frac{\pi^2}{4} \left(D_x \frac{(2m+1)^2}{e^2} + D_y \frac{(2n+1)^2}{l^2} + D_z \frac{(2p+1)^2}{h^2} \right) \right) \right]$$

Cette solution approchée donne une erreur qui n'excède pas 2%.

L'auteur montre aussi que m_a et m_b dépendent de l'humidité extérieure et du taux de fibres.

2.2.e. Etat actuel

A la vue des ces éléments, il existe deux approches pour cerner la propagation de l'eau au sein des matériaux composites : la théorie du volume libre (la libre circulation de l'eau dans les espaces libres de la matrice) et l'approche interactionnelle (les molécules d'eau se trouvent piégées ou libérées par la résine).

D'après l'entretien que Sébastien Didierjean a eu avec J. Verdu, le 04 avril 2003, il faut privilégier l'approche interactionnelle pour les résines époxy. Ce mode de diffusion est directement lié au caractère hydrophile de la résine. Des études récentes ([46]) montrent que parallèlement au mécanisme de diffusion, existe une réaction chimique (hydrolyse des

fonctions époxydes non-réticulées). Les réactifs de la réaction d'hydrolyse en question sont l'eau et une fonction époxyde, le produit de la réaction est le diol, selon l'équilibre suivant :

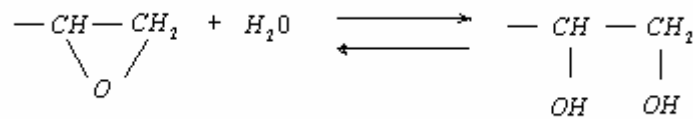


Figure 2-5 :
Réaction d'hydrolyse d'un groupe époxyde

Cette réaction est un équilibre, elle fonctionne donc aussi bien dans un sens que dans l'autre (absorption et désorption) : elle est donc réversible.

Par ailleurs, on voit que cette réaction, et donc la diffusion, dépend du nombre de fonctions époxydes « libres » dans la résine : elle dépend donc des conditions de fabrication.

De plus, le temps caractéristique de la cinétique de diffusion est fortement dépendant de l'épaisseur du matériau, ce qui n'est pas le cas pour les constantes de réaction d'hydrolyse : cela peut expliquer l'existence d'un second plateau, dans les courbes expérimentales. Il apparaît donc que l'équation de la diffusion doit être écrite, en faisant intervenir les termes liés à la cinétique de la réaction d'hydrolyse et que le modèle diphasique de Langmuir peut être utilisé pour identifier le phénomène. On aboutit alors, en unidimensionnel, au système différentiel non-linéaire à coefficients constants (D , k_h et k_r) suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_h c E + k_r A \\
 \frac{\partial A}{\partial t} = k_h c E - k_r A \\
 \frac{\partial E}{\partial t} = k_r A - k_h c E
 \end{array} \right. .$$

dont il faut définir les conditions aux limites et où E est la concentration en fonctions époxydes, A la concentration en diol, k_h la constante de la réaction d'hydrolyse et k_r la constante de la réaction inverse. La première équation traduit bien le fait que la cinétique de c est due la combinaison de deux phénomènes : un gradient de c associé à un équilibre chimique.

2.3. La Température de transition vitreuse

La Tg est souvent considérée comme un critère de qualité lors de la fabrication du composite, car elle qualifie l'état de cuisson du matériau. Il est intéressant de connaître les évolutions de la Tg car :

- elle est sensible à la présence d'eau dans le composite ;
- elle détermine la température en dessous de laquelle apparaisse les contraintes de cuisson ;
- c'est une donnée indispensable pour étudier l'état du réseau polymère.

2.3.a. Généralités

La transition vitreuse est un phénomène propre aux polymères amorphes, c'est-à-dire aux polymères dont les chaînes sont disposées au hasard, de n'importe quelle façon, sans arrangement en réseau cristallin. Il existe une certaine température (différente pour chaque polymère), dite de transition vitreuse telle qu'en dessous de cette température le matériau est dit vitreux (état solide) et présente le comportement d'un corps solide élastique, et telle qu'au-dessus il présente un comportement de solide plastique (viscoélastique). La chaleur est l'énergie qui permet aux chaînes d'être plus ou moins mobiles et qui permet donc au matériau d'être plus ou moins visqueux.

Plus particulièrement, la transition vitreuse est réversible et s'observe essentiellement sur les polymères thermoplastiques et ce d'autant plus qu'ils sont peu réticulés et cristallisés. Elle s'observe également sur certains polymères thermodurcissables (comme par exemple les résines époxydes), dont la densité de réticulation n'est pas trop élevée.

Ce changement d'état s'accompagne toujours d'une variation importante des propriétés mécaniques (chute du module d'élasticité, par exemple). Une structure devra toujours être conçue avec des résines ayant une température de transition vitreuse nettement supérieure à la température d'utilisation.

Enfin, ce changement d'état s'effectue sur une plage de température, on ne peut donc pas, à priori, parler de température de transition vitreuse mais plutôt de domaine de transition vitreuse dans lequel on prendra une valeur moyenne et qui sera cette température de transition vitreuse.

Par ailleurs, lors de la transition vitreuse d'un polymère amorphe à 100%, la capacité calorifique de ce polymère augmente ; de plus la quantité de chaleur augmente continûment à mesure que la température augmente contrairement à un polymère cristallin, pour lequel il faut attendre que tout le polymère atteigne la même température pour observer un quelconque changement (comme par exemple la fusion). La transition vitreuse correspondrait alors pratiquement (cf. plus bas) à une transformation de second ordre.

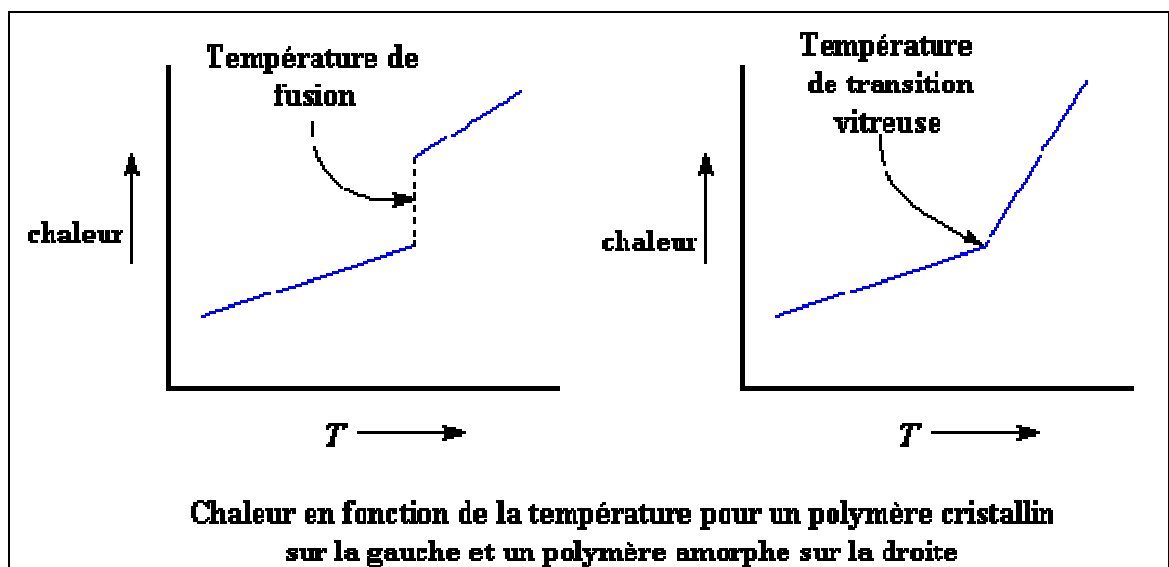


Figure 2-6

Plus précisément, la température de transition visqueuse est celle où les forces qui lient les chaînes entre elles sont telles que l'agitation thermique est suffisante pour qu'elles

puissent se désolidariser les unes des autres, pour une vitesse de sollicitation donnée ; l'ensemble va se déformer en formant des cavités ([8]).

Il existe par ailleurs des transitions sous-vitreuses (β, γ, δ) qui sont caractéristiques de mouvements de certains groupes d'atomes qui ne peuvent intervenir qu'à partir d'une certaine température. Ainsi, quand on arrive à la température de transition vitreuse (transition α), ces mouvements concernent un nombre plus grand de groupes d'atomes, qui se déplacent, sans que les mécanismes exacts soient décrits. La structure moléculaire fixe donc la transition vitreuse et on constate que la température de transition vitreuse est abaissée par la flexibilité et la symétrie de la chaîne et la taille des groupes latéraux.

Pour finir, la transition vitreuse n'est pas exactement une transition thermodynamique du second ordre car, même si le plateau caoutchoutique peut être considéré comme un état d'équilibre thermodynamique, l'état vitreux n'en est pas un, alors que dans une transition thermodynamique de second ordre, en particulier, l'état initial et l'état final doivent être des états d'équilibre. Il s'agit plutôt d'un phénomène cinétique. Sa caractéristique est de dépendre du temps (vitesse de sollicitation du matériau, temps de stockage, dynamique d'essai) ; la température vitreuse obtenue au moyen d'essai ne peut donc pas servir de caractéristique intrinsèque à 1 ou 2 degrés près. Par contre, la valeur de la T_g obtenue est caractéristique de l'état actuel du matériau et de sa méthode d'obtention.

2.3.b. T_g en fonction de la température et du taux d'humidité

La T_g dépend, à priori, à la fois de la **température** et du **taux d'humidité** repris.

En effet, d'après [43], sur des éprouvettes composites de même résine que la nôtre (977-2), il est mis en évidence, que pour des températures de vieillissement de 180°C et 210°C et pour des durées de vieillissement inférieures à six mois, la T_g varie dans un intervalle compris entre 205°C et 230°C (mesure avec DMA). En revanche, ces variations ne sont pas visibles pour des durées de vieillissement inférieures à six mois, pour des éprouvettes vieilles à 150°C. Par conséquent, **nous n'aurons pas à nous préoccuper des effets du vieillissement thermique** quand nous ferons les mesures de la T_g de nos éprouvettes vieilles hydriquement. Par contre, du fait que le vieillissement hydrique soit accéléré par la température, **les mesures de T_g seront effectuées sur un état de référence particulier.**

De plus, d'après [14], la T_g est fonction de la teneur en humidité (M_r) du matériau selon l'expression suivante :

$$T_g = T_g^0 \exp(\beta M_r)$$

où β est une constante (valant -0.1062, d'après des tests sur 6 résines époxy) et T_g^0 la température de transition vitreuse à sec.

Nous pourrions donc nous inspirer de cette loi et voir si elle se vérifie sur le composite utilisé, en essayant de déterminer, par exemple une valeur pour cette constante β qui permet de caler cette courbe sur les points expérimentaux.

Enfin, il semble que la présence d'humidité abaisse la température de transition vitreuse ; cela signifie que la température d'utilisation doit être réduite.

Par ailleurs une autre publication ([11]) propose un modèle selon lequel la Tg décroît linéairement avec le taux d'humidité selon l'équation suivante :

$$T_g = T_g^0 - \beta M_r$$

où β est une constante et T_g^0 la température de transition vitreuse à sec.

(Il apparaît que si βM_r est petit, on développe à l'ordre 1 et les deux expressions précédentes reviennent au même.)

D'après [32], l'absorption d'humidité peut diminuer la Tg car la cinétique de gonflement et du dégonflement de la résine est similaire à la relaxation durant le vieillissement physique (essais réalisés sur composite à résine 977-3).

Dans l'hypothèse de volume libre, la température de transition pour un polymère, d'indice p, et un solvant, d'indice s, avec une fraction volumique de solvant ν est donné par (Kelly et Bueche) :

$$T_g = \frac{(1-\nu)T_{gp} + \nu\alpha_s T_{gs}}{(1-\nu)\alpha_p + \nu\alpha_s}, \text{ où } \alpha_s \text{ et } \alpha_p \text{ sont les coefficients d'expansion du volume libre, } T_{gp}$$

est la température de transition vitreuse du polymère sec et T_{gs} la température de transition vitreuse du solvant (de l'ordre de 100 à 150 kelvin, pour l'eau).

2.4. Matériau homogénéisé

On présente ici quelques modèles d'homogénéisation qui permettent d'obtenir les caractéristiques mécaniques à partir de celles de ses constituants (fibre et résine).

C'est à partir de ces représentations que nous travaillerons sur les variations des caractéristiques mécaniques en fonction de l'humidité absorbée.

α) Loi des mélanges

Il est supposé que les fibres sont noyées dans la résine et que le volume occupé par le vide est faible. Matrice et résine sont supposées avoir un comportement isotrope ; ils adhèrent parfaitement entre eux ; résine et fibres ont le même comportement que l'éprouvette en déformation ou bien en contrainte.

On utilise les repères et les notations classiques.

Soient E_f , ν_f et G_f les caractéristiques de la résine et E_m , ν_m et G_m les caractéristiques de la matrice.

Soient V_f et V_m respectivement les fractions de fibres et de matrice en volume. On suppose donc que $V_f + V_m = 1$.

On imagine un essai de traction dans le sens des fibres et, par hypothèse, l'éprouvette, la résine et les fibres subissent le même allongement relatif.

On a alors :

$$E_l = E_f V_f + E_m V_m \text{ et } \nu_l = \nu_f V_f + \nu_m V_m.$$

On réalise le même type de calcul pour déterminer le module transverse. On prend de la même manière que précédemment un parallélépipède de composite et on réalise un essai de traction ; ici on modélise le parallélépipède comme le montre la **Figure 2-20** et on suppose que l'éprouvette, la résine et les fibres subissent la même contrainte.

On obtient alors la relation suivante : $\frac{1}{E_t} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f}$

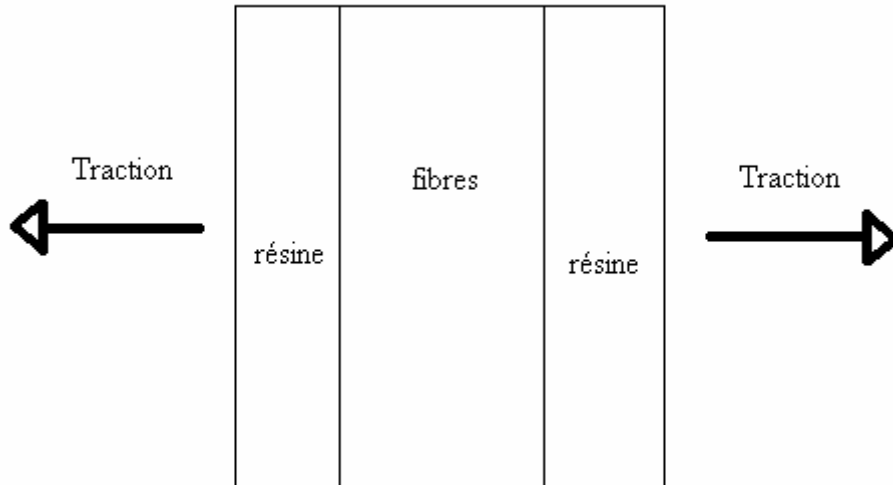


Figure 2-7 :
Élément représentatif parallélépipédique, sens transverse

On imagine enfin un chargement en cisaillement pur ; il vient alors :

$$\frac{1}{G_{lt}} = \frac{V_m}{G_m} + \frac{V_f}{G_f}$$

Généralement, on a : $G_f \gg G_m$; d'où : $G_{lt} \approx \frac{G_m}{V_m}$.

Remarque : en considérant que les constituants ne sont plus isotropes, c'est-à-dire en distinguant les modules transverses et longitudinaux de chaque constituant, on arrive à une loi des mélanges par axe du type :

$$E_l = E_l^f V_f + E_l^m V_m$$

Dans notre cas, comme les fibres de carbone ne sont pas isotropes, on peut donc écrire que :

$$\frac{1}{E_t} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_{f_y}} \text{ et } E_l = E_{f_x} V_f + E_m V_m$$

β) Loi des mélanges modifiées pour le cisaillement et le sens transverse

On se place toujours dans le cas d'un matériau isotrope. Les lois de mélange classique supposent que l'élément représentatif est un parallélépipède dans lequel les fibres sont placées d'un côté de la plaque et la résine de l'autre ; on imagine alors faire un essai de traction sur un tel matériau. Cependant, dans le matériau composite, les fibres sont entourées de résine. C'est pourquoi Tsai et Hahn, dans [47] propose un élément représentatif en forme de cylindre, dans lequel le centre est occupé par les fibres et le reste par la résine.

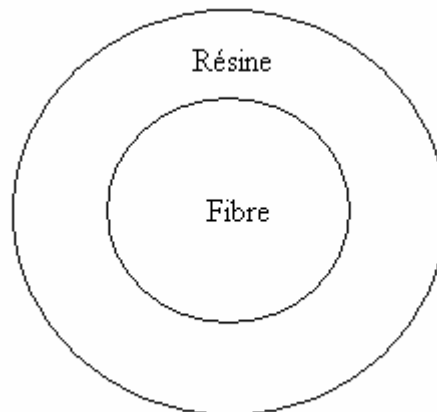


Figure 2-8 :
Elément représentatif cylindrique

La matrice étant plus molle que les fibres, les auteurs relient les valeurs des contraintes moyennes dans la résine et la matrice par :

$\sigma_{fy} = \eta_y \sigma_{my}$ et $\tau_{fxy} = \eta_s \tau_{mxy}$, où η_y et η_s sont des paramètres de répartition de contraintes, moyennés et strictement positif et inférieurs à 1.

Dans ce cas, ils écrivent le module transverse E_y et le module de cisaillement G_{xy} comme :

$$\frac{1}{E_y} = \frac{1}{V_f + \eta_y V_m} \left(V_f \frac{1}{E_f} + \eta_y V_m \frac{1}{E_m} \right) \quad \text{et} \quad \frac{1}{G_{xy}} = \frac{1}{V_f + \eta_s V_m} \left(V_f \frac{1}{G_f} + \eta_s V_m \frac{1}{G_m} \right)$$

2.5. Les caractéristiques mécaniques et le fluage

Comme le fluage était à l'origine dans le sujet, une recherche bibliographique a quand même été menée.

2.5.a. Statique

Les caractéristiques mécaniques se dégradent par absorption d'humidité.

α) Le modèle de Chang

D'après [20], sur des éprouvettes testées en statique jusqu'à rupture, il a été déterminé des lois d'évolution des caractéristiques mécaniques, basées sur des modèles micromécaniques.

En posant :

$$\bar{T} = \frac{T_g(T_{xp}, HR) - (T_{xp} - T_0)}{T_g^0(T_{xp})}, \quad \text{paramètre sans dimension, qui permet de prendre en}$$

compte les conditions d'essai avec $(T_{xp} - T_0)$, la T_g , il apparaît que, dans ces conditions de température et d'humidité, le module d'élasticité de la résine pure s'écrit :

$E_m = (\bar{T})^{\alpha_E} E_m^0$, où α_E est un coefficient empirique hygrothermique compris entre 0 et 1 (déterminé par l'expérience) et E_m^0 le module élastique de la résine à l'air sec et température ambiante.

Le module de cisaillement de la résine pure s'exprime alors :

$G_m = \frac{E_m}{2(1+\nu_m)}$, où ν_m est le coefficient de Poisson de la résine pure, supposé indépendant de la température et de l'humidité.

Chang part des équations données par Tsai (cf. 2.4) et donne l'équation suivante pour le module transverse :

$\frac{1}{E_y} = \frac{\nu_f}{E_{fy}} + \frac{\eta_y \nu_m}{(\bar{T})^{\beta_E} E_m^0}$ où E_{fy} est le module transverse d'une fibre, indépendant de la température et de l'humidité, β_E est un coefficient empirique hygrothermique de la matrice dans le composite et η_y le paramètre de répartition de contrainte, déterminé en air sec et à température ambiante.

De la même manière, il donne pour le module de cisaillement : $\frac{1}{G_{xy}} = \frac{\nu_f}{G_f} + \frac{\eta_s \nu_m}{(\bar{T})^{\beta_G} G_m^0}$.

Il ne prend donc pas en compte le coefficient $\nu_f + \eta \nu_m$.

Conclusion :

On adopte alors la même démarche que Chang. On part de la donnée de la Tg de la résine vieillie thermiquement et hydriquement pour aboutir aux caractéristiques mécaniques de la résine vieillie. On applique ensuite un modèle d'homogénéisation, issu de la micromécanique, à partir des caractéristiques fibres et matrice, pour aboutir aux caractéristiques du composite (la fibre étant insensible aux variations de température et d'humidité et les caractéristiques dépendant du taux de fibre). Contrairement à Chang, on utilise les équations complètes de Tsai et Hahn, de sorte que l'on ait :

$$\frac{1}{E_y} = \frac{1}{\nu_f + \eta_y \nu_m} \left(\nu_f \frac{1}{E_f} + \eta_y \nu_m \frac{1}{\bar{T}^{\beta_E} E_m^0} \right) \text{ et } \frac{1}{G_{xy}} = \frac{1}{\nu_f + \eta_s \nu_m} \left(\nu_f \frac{1}{G_f} + \eta_s \nu_m \frac{1}{\bar{T}^{\beta_G} G_m^0} \right)$$

On rappelle que ces formules sont valables pour des constituants isotropes ; nous adapterons alors cette loi en remplaçant E_f par E_{fy} .

β) Travaux sur l'IM7/977-3

Dans [32], une étude a été menée sur le composite IM7/977-3 et dont le but est de déterminer une équivalence entre les effets de la température (entre 23°C et 185°C) et de l'humidité (entre 0% et 1,3% de masse en eau reprise), sur la compliance élastique et la souplesse de fluage. Les auteurs détaillent le déroulement de leurs expériences.

Les résultats peuvent être décrit par :

$$s_x^e(t_a, M, \psi = 0) = s_x^e(t_a, M = 0, \psi) \left(\frac{a_M^e}{a_\psi^e} \right)$$

où s est la souplesse élastique dans le sens des fibres x , t_a le temps de vieillissement, $\psi = \frac{T-23}{23}$, M le taux d'humidité reprise et les coefficients a des coefficients d'homothétie déterminés à partir d'une référence (air sec et $T=23^\circ\text{C}$) et des courbes d'essai et dépendant affinement de M ou bien de ψ .

Par conséquent, on peut déduire l'effet d'un vieillissement à partir de l'autre pour tous les temps de vieillissement.

2.6.b. Fluage

Quant aux essais de fluage réalisés, avec différentes charges d'humidité sur quatre période différentes, à $T=23^\circ\text{C}$, toujours d'après [32], il semble que la souplesse en fluage est insensible à T quand $T < T_g$; le vieillissement thermique ne semble donc pas intervenir aux températures d'essais à faire. Les résultats peuvent être décrit finalement par la relation :

$$s_x^c(M) = s_x^c(T)^{\frac{\beta_0}{b_M}} \left(\frac{a_M^c}{a_T^c} \right)^{\frac{\beta_0}{b_M}}$$

où les coefficients a et b sont des coefficients homothétiques (l'indice donne le paramètre dont dépendent ces coefficients : M ou bien T), β_0 un temps de relaxation de référence (air sec et 23°C).

Il faut noter que cette relation est une relation instantanée et n'inclut donc pas la durée de vieillissement. Elle permet de prédire la souplesse à un moment donné pour une éprouvette humide avec un vieillissement humide donné à partir d'une éprouvette sèche vieillie isothermiquement.

Par ailleurs, d'après [50], pour des essais en fluage à une température de 120°C , sur le matériau composite T800H/F655-2 non vieilli hydriquement, il apparaît que pour décrire les déformations totales constatées, un modèle purement viscoélastique ne suffit pas. L'auteur propose un modèle qui, pour décrire les déformations totales, ajoute, aux déformations viscoélastiques non linéaires (modèle de type Shapery), les déformations plastiques dépendant du temps (modèle de Lai et Becker modifié). Il s'agit alors, sur des éprouvettes ayant subies un vieillissement humide, de se demander si cette approche ne pourra pas être appliquée aux essais de fluage en condition de vieillissement humide.

2.6. L'IM7/977-2

2.6.a. La fibre IM7

Les fibres de carbone IM7 sont développées par la société Hexcel Carbon Fibers. Elles sont de modules intermédiaires (IM). Elles sont fabriquées à partir de la fibre de polyacrylonitrile (PAN); cette fibre PAN est connue pour être la meilleure fibre précurseur car elle peut conduire à un squelette entièrement carboné. De ce fait, ces fibres sont produites sous forme de long filament, de diamètre très faible. Ces filaments sont ensuite assemblés en mèche de 12000. De plus, les fibres qui résultent de ces mèches ont une très grande résistance en traction. L'élaboration des filaments de PAN se déroulent en plusieurs étapes ([24]) :

- fusion du PAN et filage, étirage ;

- stabilisation pour rendre infusible le PAN lors de la pyrolyse, par oxydation à basse température (200-300°C), ce qui entraîne des réactions de réticulation et de cyclisation ;
- carbonisation, qui, à haute température (700-1800°C) transforme le PAN en carbone presque pur ;
- traitement de surface, par oxydation ou par application d'un film de résine polymérique (ensimage), afin de renforcer l'adhérence des fibres à la résine.

Enfin, il faut remarquer que les fibres de carbone sont fortement anisotrope. En effet dans le graphite les atomes de carbone sont organisés en réseau hexagonaux. D'un plan à l'autre, un atome de carbone d'un plan se trouve au-dessus du centre d'un hexagone d'un autre plan. De plus, la distance entre les deux atomes les plus proches d'un même plan est deux fois inférieure à la distance entre les deux plans différents. Enfin, les atomes d'un même réseau sont liés par des liaisons fortes, de type covalent. Par conséquent, tout ceci crée une tenacité et une rigidité élevée dans la direction parallèle au plan. Le tableau suivant résume les principales caractéristiques données par le fabricant :

Caractéristique d'une fibre IM7	Valeurs (SI)
Résistance	5,15GPa
Module de Young (traction)	276GPa
Allongement maximal	1,81%
Taux de carbone	94,00%
Densité	1,78
Diamètre du filament	5
Section du filament	disque
Rapport masse/longueur	0,223

Figure 2-9 :

Caractéristiques de la fibre IM7 (source : Hexcel Fiberite)

2.6.b. La résine 977-2

Les matériaux polymères peuvent être séparés, suivant leur comportement thermique, en deux catégories : les thermoplastiques et les thermodurcissables.

Les thermoplastiques se ramollissent quand la température augmente et leur module d'élasticité chute ; ils se déforment et présentent des viscosités décroissantes. Lors d'essais mécaniques à déformation croissante, la déformation du thermoplastique va jusqu'à sa limite, la rupture ; cependant cette limite est repoussée quand on augmente la température et on aboutit à un liquide visqueux. La viscosité diminue encore, au point où l'élévation de température ne peut que dégrader chimiquement la composition du thermoplastique. Enfin, la particularité des thermoplastiques réside dans le fait que, une fois portés à la température où ils se comportent comme un liquide visqueux, ils peuvent retrouver leur forme et dimension initiales par refroidissement lent : il y a transformation thermique réversible.

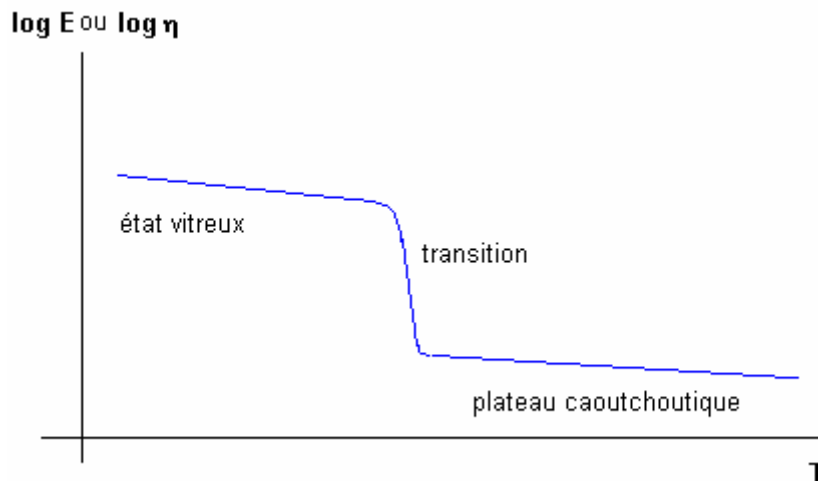


Figure 2-10 :
Elasticité et viscosité en fonction de la température d'un thermoplastique

Les thermodurcissables ne peuvent jamais revenir à l'état initial quand leur température a été augmentée : ils sont transformés thermiquement irréversiblement. De la même manière que les thermoplastiques, une élévation instantanée de température diminue le module d'élasticité et la viscosité ; cependant, à long terme, on observe une augmentation de ces deux paramètres. Cette augmentation est limitée par la composition chimique initiale du thermodurcissable, jusqu'à la transition vitreuse : la transition vitreuse est limitée par l'état initial du thermodurcissable. Enfin, chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse, le polymère possède un module moins élevé qu'à l'état initial mais ne se comporte pas comme un liquide visqueux, jusqu'à atteindre la décomposition chimique.

Notre résine est une résine époxyde ; la fonction époxyde (ou oxirane) de base est représentée ci-dessous :

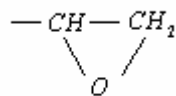


Figure 2-11 :
Fonction époxyde

La résine époxyde 977-2, fabriquée par Fiberite, est thermodurcissable (les chaînes polymères sont liées entre elles par des ponts rigides, par une molécule appelé durcisseur, et mettent en jeu des liaisons covalentes). Quatre constituants de base ([16]) :

- le durcisseur : du DiaminoDiphénylSulphone (DDS) ;
- une résine difonctionnelle : du DiGlycidylEther de Bisphénol F (DGEBF prépolymère époxy) ;
- une résine trifonctionnelle : du TriGlycidylEther Para AminoPhénol (TGPAP) ;
- un polymère linéaire, du PolyEtherSulfone (PES), dont l'intérêt est d'améliorer la résistance au choc.

C'est un réseau époxy-amine présentant une forte concentration en groupements polaires (hydroxyles), ce qui explique son comportement global très hydrophile.

Les résines époxy absorbent en général entre 2 et 5% d'eau (en masse) se qui fait d'eux des polymères parmi les plus hydrophiles. C'est la résine qui va piloter l'absorption d'eau et **le comportement du composite en résistance** vis à vis de l'eau.

Caractéristiques 977-2	Valeurs
Module d'Young	3,5GPa
Contrainte à rupture (traction)	81MPa
Densité	1,31

Figure 2-12 :

Caractéristiques de la résine 977-2

Donnée de Cytec Fiberite pour un cycle de cuisson de 3heures

2.6.c. Le composite IM7/977-2

Le composite se présente sous la forme d'un rouleau de préimprégné dont la largeur est 305mm. L'épaisseur d'un pli est 0.125mm.

Quelques caractéristiques on pu être obtenues de la part de Hexcel Composites sur l'IM7/M72, ou IM7/977-2 ; elles sont regroupées dans le tableau suivant :

		Traction	Compression	Cisaillement
σ_{max} (Mpa)	0°	2400	1500	130
	90°	55	250	
Module (GPa)	0°	165	150	4,9
	90°	7,4	9	

Figure 2-13 :

Caractéristiques du composite IM7/977-2

(pour un taux de fibre de 65%)

PARTIE III :

Les essais

3.1. Les besoins en éprouvettes

3.2. La préparation des éprouvettes

3.2.a. Découpes et polymérisation

3.2.b. Le vieillissement

3.2.c. Les pesées

3.2.d. Les talons

3.3. Les mesures de la Tg

3.3.a. La mesure DSC

3.3.b. La mesure DMA

3.3.c. La thermogravimétrie

3.3.d. Retour sur la Tg

3.4. Les essais mécaniques

3.4.a. La machine à traction

3.4.b. Le four

3.4.c. Conclusion

Tous les essais se déroulent au DGM de l'ENSICA ou à EADS CCR, à Suresnes.

3.1. Les besoins en éprouvettes

On doit réaliser des mesures de température de transition vitreuse et des mesures de caractérisation mécanique (le fluage ayant été abandonné) à partir d'éprouvette en composite. Le taux de fibres et la porosité sont aussi mesurés.

Les éprouvettes sont vieilles hydriquement et trois niveaux d'humidité ont été pris en compte (sec, saturé à 65% et saturé à 85%).

Les essais mécaniques se déroulent sous trois températures différentes. Ils ont pour but de déterminer E_{11} , E_{22} , G_{12} et ν_{12} (cf. *Annexe 6*). On a alors fabriqué des éprouvettes unidirectionnelles à 0° (E_{11}, ν_{12}), des éprouvettes unidirectionnelles à 90° (E_{22}), des éprouvettes à $\pm 45^\circ$ (G_{12}). On a par ailleurs fabriqué un empilement de validation d'orientation $\pm 30^\circ$. Enfin, pour une température, un niveau d'humidité donné et un drapage, on réalise trois mesures.

De plus, une éprouvette par plaque est réservée pour les essais de Tg, ainsi que pour les mesures du taux de fibres effectuées par le CEAT.

En ce qui concerne le nombre de plis, les paramètres importants sont le temps de reprise et les contraintes maximales que la machine peut exercer sur une éprouvette. On a donc fabriqué des éprouvettes de 8 plis (1mm d'épaisseur) pour tous les drapages et de 16 plis (2mm d'épaisseur) pour le drapage unidirectionnel à 90° pour être sûr que les essais donnent des résultats. De plus, cela permet de s'intéresser à l'effet du taux de fibre.

Quant aux dimensions, il faut faire attention à pouvoir aller, le cas échéant, jusqu'à rupture.

En résumé, pour un niveau d'humidité, on a trois éprouvettes pour chacune des trois températures : soit 9 éprouvettes par niveau d'humidité et par drapage. Il faut compter une éprouvette de plus pour assurer les essais de Tg et les mesures de l'état de santé des composites. Il vient donc un besoin de 10 éprouvettes par plaque. Du fait du manque d'expérience dans la fabrication d'éprouvettes, il faut prévoir un nombre d'éprouvettes de marge. Les deux tableaux synthétisent ce qui a été dit précédemment.

PLI	DRAPAGE	BESOIN STRICT	NOMBRE EPROUVETTE	ESSAI MECA
8	0	10	69	traction sens fibre
	90	10	56	traction sens transverse
	± 45	10	56	cisaillement
	± 30	10	42	traction
16	90	10	24	traction sens transverse

NUMERO PLAQUE	PLI	DRAPAGE	DIMENSION	NOMBRE
1	8	0	15*250	23
2	8	0	15*250	23
3	8	90	25*250	14
4	8	90	25*250	14
5	8	+/- 45	25*250	14
6	8	+/- 45	25*250	14
7	16	90	25*250	14
9	8	0	15*250	23
10	8	90	25*250	14
11	16	90	25*250	14
12	8	+/- 45	25*250	14
13	8	+/- 45	25*250	14
14	8	0	25*250	14
20	8	+/- 30	25*250	14
21	8	+/- 30	25*250	14
22	8	+/- 30	25*250	14

Figure 3-1 :

Tableaux récapitulatifs de la fabrication des éprouvettes

On remarque qu'il a été fabriqué bien plus d'éprouvettes que nécessaire car, à l'origine, des essais de fluage devaient être réalisés et le calcul du nombre d'éprouvettes nécessaire est intervenu avant l'abandon des essais de fluage.

3.2. La préparation des éprouvettes

On va définir l'état de référence à partir duquel les essais sont réalisés.

3.2.a. Découpes et polymérisation

Le matériau se présente donc sous forme d'une bobine de film (50m*305mm) de préimprégné unidirectionnel de 145g/m² d'IM7/977-2 (lot n°G502199), que l'on a découpé en plaques de 300*450 et que l'on a ensuite drapé.

Les plaques sont ensuite polymérisées à l'aide d'une presse.

Après découpe et avant polymérisation, les plaques sont entourées :

- d'un tissu d'arrachage ;
- d'un tissu de pompage de 100g/m² (comme c'est la résine qui est sensible à l'humidité et afin d'avoir des résultats visibles, il faut donc un taux de fibres peu important, donc un tissu à faible pompage) ;
- d'un démoulant ;

selon le schéma suivant.

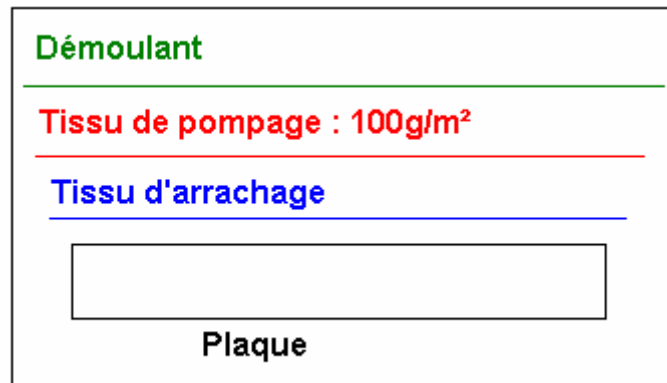


Figure 3-2 :
Schéma de fabrication

Le cycle de cuisson est donné par le schéma suivant :

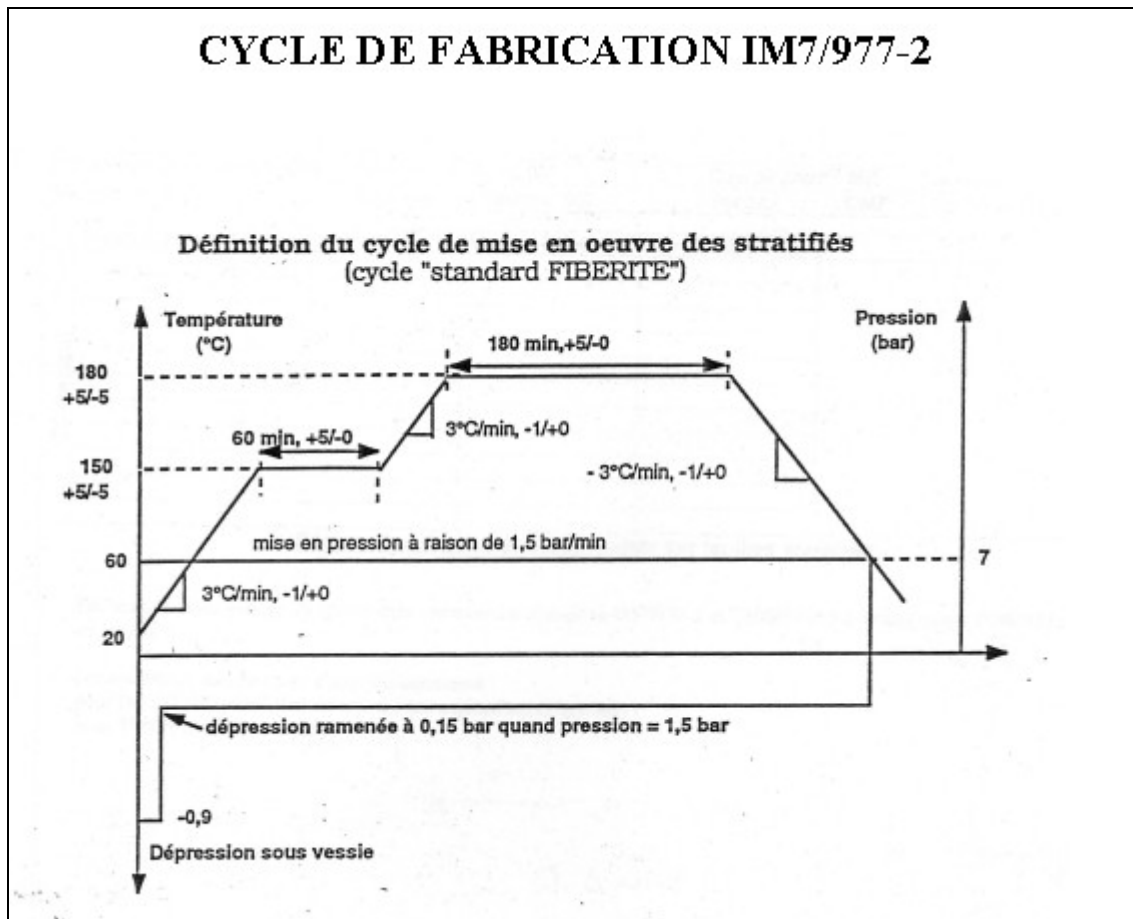


Figure 3-3 :
Cycle de polymérisation des plaques (origine : cytecfiberite)

Une fois polymérisées les plaques sont découpées à 250*200 sur une première machine à découpe (peu précise) pour pouvoir les découper ensuite en éprouvette sur une seconde machine à découpe (plus précise).



Photo 1 :
Seconde machine à découper

A partir de l'éprouvette numéro 9 de chaque plaque, on extrait deux morceaux de 30*10 pour les mesures du taux de fibre et de la porosité, effectuées par le CEAT.

3.2.b. Le vieillissement

Trois types de niveaux d'humidité ont donc été pris en compte :

- type sec (qui pourra servir de référence);
- type saturé à 65% HR;
- type saturé à 85% HR.

Les éprouvettes de type saturées à 85% sont vieilles hydriquement dans une étuve au taux d'humidité de 85% et à une température de 70°C.

D'après [18], les valeurs de a et b , pour l'IM7/977-2, dans la formule qui exprime la masse à saturation en fonction du taux d'humidité (cf. 2.2.a) sont :

- pour un croisé à 48 plis : $a = 0.0007$ et $b = 1.6036$; soit : $M_s = 0.0007(HR\%)^{1.6036}$ et par exemple, pour $HR\% = 85\%$, on obtient une $M_s = 0.87\%$; pour $HR\% = 65\%$, on obtient $M_s = 0.56\%$;
- pour un 16 plis UD : $M_s = 0.0003(HR\%)^{1.7882}$; d'où : $M_s(85\%) = 0.84\%$ et $M_s(85\%) = 0.52\%$.

Les valeurs expérimentales données dans ce rapport pour un 16 plis UD sont $M_s = 0.82\%$ et pour un 16 plis croisés $M_s = 0.796\%$.

Enfin, on peut remarquer que, d'après les mesures réalisées par Sébastien Didierjean à l'été 2002 sur des petites plaques carrées, pour différents drapages et pour un taux d'humidité de 85% et à une température de 70°C, les valeurs de masse à saturation étaient comprises entre 0.5% et 0.6% pour des 8 plis et entre 0.6% et 0.7% pour des 16 plis.

Comme la seconde étuve n'est pas encore prête, les éprouvettes de type demi-saturées sont vieilles hydriquement dans la même étuve et dans les mêmes conditions que

précédemment ; ensuite une fois, que la seconde étuve est prête, ces éprouvettes continuent leur vieillissement à 65% d'humidité et à 70°C. Afin d'obtenir des résultats qui permettent de mettre en évidence les phénomènes attendus, on a utilisé le rapport de Delphine Morin ([39]); en page 20, on s'aperçoit que pour un taux d'humidité correspondant à 70% de l'équilibre une chute notable de la contrainte interlaminaire, et, qui surtout correspond presque à la valeur pour l'équilibre.

Ainsi, connaissant la masse à l'équilibre pour un taux d'humidité de 85%, on arrive au taux d'humidité correspondant à 70% de la masse à saturation, soit $HR\% = 68\%$ pour les valeurs de a et b du 48 plis croisés et $HR\% = 49\%$ pour les valeurs de a et b de l'UD 16 plis. On choisit 65% par sécurité. Cependant, les valeurs de a et b correspondent à des cas particuliers : croisé 48 plis ou UD 16 plis.

Enfin, en ce qui concerne les éprouvettes de type sec, on les fait sécher sous vide (du moins le « meilleur » vide possible) dans une poche à vide dans laquelle on glisse des sachets absorbant d'humidité. Ces sachets sont en fait des morceaux de tissu de pompage, dans lesquelles on a mis des grains de silice.

On trouve dans le rapport [18], quelques valeurs pour la désorption d'eau (ou de solvants) pour l'IM7/977-2. Il ne s'agit pas de la même technique utilisée pour la désorption : les éprouvettes de 16, 32 et 48 plis ont été séchées sous vide à 70°C jusqu'à atteindre des valeurs constantes.

On obtient une M_s de -0.230% pour un 16 plis UD (dont la direction des fibres correspond à la plus grande dimension des éprouvettes, comme dans notre cas) et de -0.278% pour un 16 plis croisés.

Enfin, la température de 70°C, qui peut s'apparenter à une température de vieillissement, permet d'accélérer la diffusion dans les éprouvettes. Les résultats obtenus seront donc à relier à cet état de référence. Par ailleurs, d'après [43], le vieillissement thermique a peu d'effets sur les propriétés élastiques du pli, sachant que le matériau utilisé est l'IMS/977-2, et d'autant plus que 70°C n'est pas une température élevée par rapport à la T_g et que le vieillissement prend dans notre cas aux alentours de 2 mois.

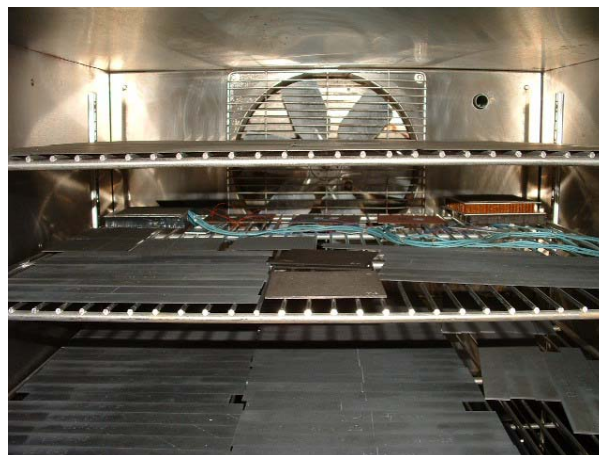


Photo 2 :

Les éprouvettes dans l'étuve de conditionnement à 85%HR et 70°C

3.2.c. Les pesées

Afin de suivre l'évolution d'absorption ou de désorption des pesées régulières ont été effectuées à l'aide d'une balance de marque METTLER TOLEDO (modèle AG204, maximum 210 grammes, précision 0.1mg).

On considère alors qu'une éprouvette est à saturation quand sa masse ne varie plus.

Par conséquent, le protocole expérimental suivi impose de découper les plaques en éprouvettes avant de les faire vieillir, puisque dans le cas contraire il serait impossible de suivre l'évolution de reprise en eau.

3.2.d. Les talons

Sur chaque éprouvette qui subit des essais de caractérisation mécanique, on colle quatre talons. Les talons sont collés sur l'éprouvette, afin de diffuser les efforts de pression de la mâchoire de la machine de traction.

Ces talons sont réalisés par l'empilement de quatre plis de tissu taffetas de verre ; les plaques ainsi réalisées sont ensuite polymérisées en étuve. Pour ce faire, on met sur une grande plaque métallique un tissu démoulant, un tissu d'arrachage, la plaque, un autre tissu d'arrachage, un séparateur et un tissu de drainage ; pour pouvoir réaliser le vide, du joint est déposé sur chaque côté de la plaque, puis un tube percé est positionné sur le joint ainsi qu'une poche à vide.



Photo 3 :
Collage de talons sur les éprouvettes



Photo 4 :

Les éprouvettes avec leurs talons collés sous poche à vide

10 plaques sont réalisées pour fabriquer les talons.

Les talons mesurent tous 75mm de long et ils prennent la largeur de l'éprouvette, à savoir 15 ou 25mm. Cette longueur de 75mm représente la longueur maximale du talon qui peut être utilisée dans les essais mécaniques que l'on effectue.



Figure 3-4 :

Représentation de l'éprouvette et des talons

Ces talons sont collés à l'aide d'une colle époxy, l'Araldite 2014. Cette colle possède un excellent comportement vis-à-vis de l'humidité et de la chaleur. De plus c'est une colle qui peut polymériser à froid ; l'intérêt, par rapport aux colles à chaud, est qu'on ne touche pas à la valeur de la T_g lors du collage et qu'il y aura moins de risques de désorption.

On peut calculer la contrainte de cisaillement que la colle doit supporter sur la surface du talon. Le cas dimensionnant correspond au cas de l'éprouvette unidirectionnelle à 0°C. D'après les données fournies par Hexcel Composites (*cf. 2.7.c.*) la contrainte maximale en traction vaut 2400MPa. Cela représente alors une force de traction maximale de $2400 \cdot (15 \cdot 1) \text{N}$ soit 36000N, c'est à dire sur chaque talon 18000N. La contrainte correspondante vaut donc ici $18000 / (15 \cdot 75) \text{MPa}$, soit 16MPa (pour ce calcul on néglige l'effort de pression normal au talon et on suppose que l'effort de traction maximal dans l'éprouvette correspond au cisaillement appliqué à la colle par l'intermédiaire du talon lors du déplacement de la mâchoire).

On peut remarquer que ce niveau de contraintes n'est pas repris par la colle quand la température vaut 120°C. Par conséquent on ne peut pas aller jusqu'à rupture en utilisant cette colle. Mais, ce n'est pas important car la contrainte maximale en traction dans le sens des fibres est très peu dépendante de la température ou de l'hygrométrie.

Pour l'unidirectionnel à 90°C, le calcul donne 0.22MPa ; pour le croisé +/- 45°, cela donne 0.52MPa.

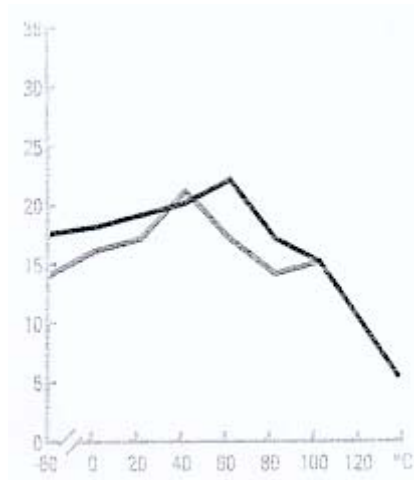


Figure 3-5 :

*Comportement en cisaillement de la colle, en fonction de la température pour différentes conditions de collage (source : Aradilte)
en abscisse, la température et, en ordonnée, la contrainte de cisaillement*

Enfin, vu le nombre de talons à coller (780) et pour faciliter le collage, un outillage a été conçu. On peut noter que l'on frotte avec du papier de verre la zone où l'on colle le talon sur le papier de verre. La photo ci-dessous représente cet outillage :



Photo 5 :

Outil pour coller les talons

Pour que la colle prenne et que l'éprouvette ne perde pas l'état vieilli acquis, les éprouvettes sont disposées sur une grande plaque et recouvertes par une poche à vide. Les talons sont donc pressés sur les éprouvettes grâce à la pression extérieure.

3.3 Les mesures de la Tg

On s'est intéressé à deux moyens différents pour mesurer la Tg : le DMA (Dynamic Mechanical Analysis) et le DSC (Differential Scanning Calorimetry). Ces deux moyens ne donnent pas les mêmes résultats. On présente ci-dessous ces différents moyens.

3.3.a. La mesure DSC

Afin de mesurer la Tg (ou plutôt de distinguer le domaine de transition vitreuse), une technique, déterminant la variation de flux thermique dans un échantillon lorsqu'il est soumis à une variation de température, est utilisée : l'analyse enthalpique différentielle (DSC : Differential Scanning Calorimetry).

Le principe de fonctionnement, d'après ([1] et [2]) d'une mesure DSC peut être représenté par la figure suivante :

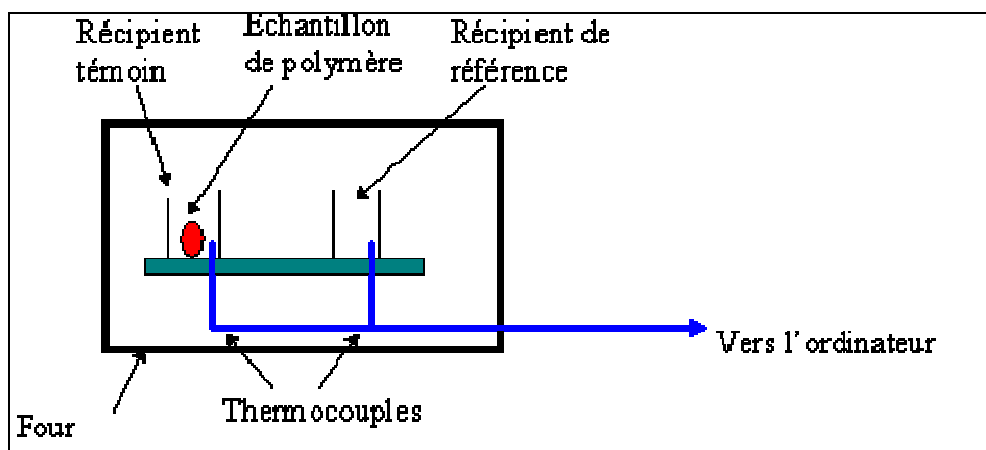


Figure 3-6 :
Principe de fonctionnement d'une mesure DSC

L'ordinateur s'assure de chauffer les deux récipients avec la même vitesse de chauffage : il doit donc ajuster le flux de chaleur à donner selon que le récipient soit vide (récipient de référence) ou pas (récipient témoin). Dans le récipient témoin, le polymère devra prendre plus de chaleur pour que le récipient puisse suivre la même évolution d'apport de chaleur. Ainsi, une mesure DSC représente les variations de quantités de chaleur apportées aux deux récipients lors de la montée en température. Enfin, l'ordinateur tracera la différence des variations de chaleurs apportées entre les deux récipients : il sera donc représenter la quantité de chaleur absorbée par le polymère. (La capacité calorifique est donnée par $\Delta Q = C_p \Delta T$)

Lors d'une mesure DSC, on obtient alors une courbe qui ressemble à celle d'un dosage acido-basique en chimie, ce qui montre bien l'existence d'un domaine de transition vitreuse.

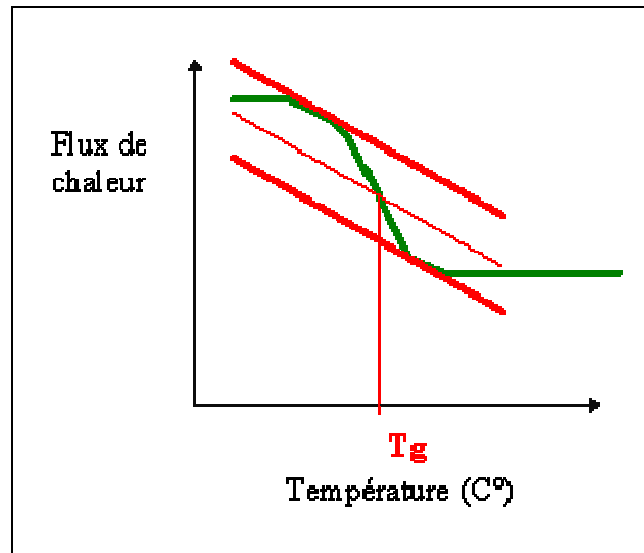


Figure 3-7 :
Allure de la courbe obtenue par DSC

On obtient alors la valeur de la T_g , par la méthode classique des tangentes. Cependant, du fait de la présence des fibres, le pourcentage en masse de résine dans l'échantillon de composite diminue (généralement 25%) et le dégagement de chaleur est limité, ce qui rend les mesures de T_g assez imprécises.

3.3.b. La mesure DMA

D'après l'entretien que Sébastien Didierjean eu avec Jacques Verdu, le 4 avril 2003, dans les locaux du Laboratoire de Transformation et de Vieillessement des Polymères à l'ENSAM de Paris, les mesures de la T_g des éprouvettes seraient plus précises pour les essais envisagés avec l'utilisation d'un DMA (Dynamic Mechanical Analyser) qu'avec l'utilisation du DSC (Differential Scanning Calorimetry) de l'ENSICA, comme prévu initialement. De plus, les mesures de T_g humide est particulièrement délicate car le passage à de hautes températures active la désorption du matériau : il faut être vigilant quant à ce phénomène.

α) Principe de la mesure

Un DMA permet de réaliser différentes mesures (des mesures de modules, de dissipation d'énergie, de viscosité, de coefficient de relaxation, de transition vitreuse ...) sur différents matériaux.

Les mesures effectuées au moyen d'un DMA présentent les avantages suivants :

- peu coûteuses en temps d'analyse (typiquement 150min) ;
- facilité de préparation des éprouvettes ;
- une large gamme de température est accessible.

Avec un DMA, on réalise des mesures dynamiques sur des matériaux soumis à des déformations périodiques telles que : $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$ pendant que la température varie dans une large bande – les températures typiquement accessible sont comprises entre -150°C et 800°C . Les chargements appliqués peuvent être un chargement en traction, en compression, en flexion ou en torsion. On mesure alors la contrainte correspondante ; on rappelle que :

- pour un solide hookien, la contrainte s'écrit $\sigma = E\varepsilon$ d'où $\sigma = \varepsilon_0 E \sin \omega t$ avec E module d'Young ;
- pour un liquide newtonien, la contrainte s'écrit $\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$ d'où $\sigma = \varepsilon_0 \eta \omega \cos \omega t$ avec η la viscosité.

On aura alors pour un matériau viscoélastique deux termes dans la contrainte : $\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$ où on rappelle que E' est le module de conservation (associé au caractère élastique) et que E'' est le module de perte (associé au caractère visqueux). Enfin le rapport des deux modules est égal à la tangente de l'angle de perte et traduit l'écart par rapport au solide élastique idéal : $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$.

Avec des essais DMA, l'allure des courbes obtenues sont les suivantes, pour une sollicitation périodique de type flexion trois points :

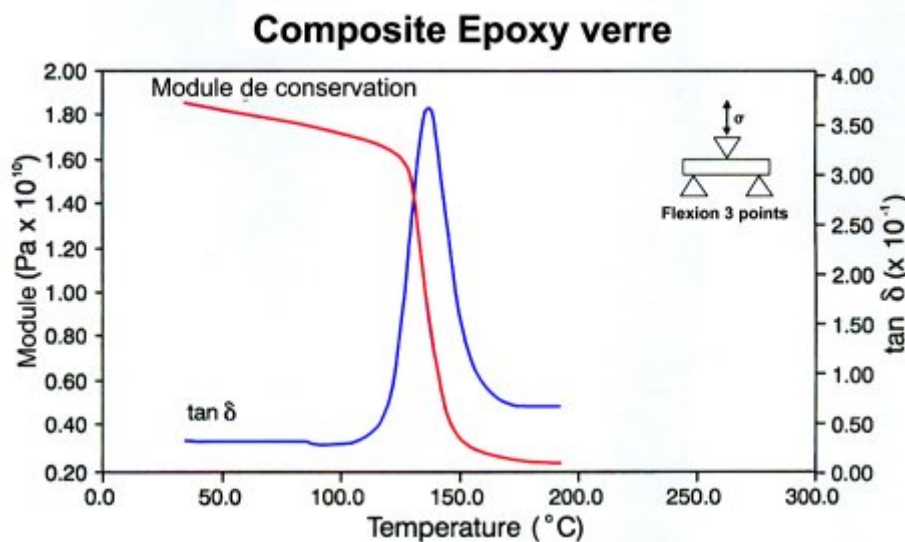


Figure 3-8 :
*Allure des courbes obtenues avec un DMA (flexion trois points)
d'après [3]*

De la même manière que pour une mesure DSC, on obtient une courbe de type dosage acido-basique pour E' ; cela met en évidence l'existence d'un domaine de transition vitreuse, dans lequel il faut repérer la température qui sera prise comme la température de transition vitreuse (méthode des tangentes par exemple). La courbe qui donne $\tan(\delta)$ en fonction de la température met bien en évidence l'énergie absorbée par le matériau lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux ($\tan(\delta)$ représente le rapport entre l'énergie dissipée et l'énergie stockée par cycle).

En conclusion, les paramètres $\tan \delta$ et E' sont très sensibles aux mouvements moléculaires ; il est donc possible par cette méthode d'accéder à des évolutions qui affectent peu la capacité calorifique, comme c'est le cas pour la transition vitreuse. Il est plus difficile de localiser cette transition par analyse thermique au moyen du DSC. En effet, un DSC mesure les variations de quantité de chaleur apportées. De plus, pour la transition vitreuse, il n'existe pas de chaleur latente de changement d'état, et il n'y a pas de brusque variation

d'apport de chaleur puisque seule la capacité calorifique change un peu (le matériau voit sa température continuer à augmenter).

Remarque :

La mesure DMA ne permet pas d'atteindre exactement la température de transition vitreuse. Les phénomènes mis en évidence sont les relaxations mécaniques intrinsèques du matériau et principalement :

- la relaxation principale α (caractérisée par la température T_α), associée à la transition vitreuse ; elle apparaît à de hautes températures et traduit la mobilité de segments de chaînes intermoléculaire ;
- la relaxation secondaire β (caractérisée par la température T_β), la transition sous vitreuse, qui apparaît à de basses températures et qui est associée à des mouvements de groupements intramoléculaires.

T_α n'est pas rigoureusement égale à T_g , puisque la transition vitreuse est un phénomène activé thermiquement, alors que la relaxation α est un phénomène thermomécanique : le matériau dissipe de la chaleur par frottement mécanique interne.

β) Moyen d'essai utilisé

On utilise le DMA, disponible à EADS CCR Suresnes. C'est le Rheometrics Dynamic Spectrometer RDS 7700-3.



Photo 6 :
Le DMA disponible à EADS CCR Suresnes

C'est un DMA qui travaille en torsion rectangulaire. Les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes issues de plaques UD sens long de 1mm d'épaisseur. Il a fallu conditionner les éprouvettes pour effectuer les transport entre Toulouse et Suresnes.

Les éprouvettes ont tout d'abord été découpées à l'ENSICA aux dimensions 58*10. Elles ont été mesurées et pesées. On a découpé 3 éprouvettes dans les éprouvettes des plaques concernées, à savoir l'éprouvette 20 de la plaque 1 pour le représentant du taux d'humidité de 85%, l'éprouvette 10 de la plaque 2 pour le représentant du taux d'humidité de 65% et l'éprouvette 10 de la plaque 9 pour le représentant de l'état sec. Deux éprouvettes ont été testées, la troisième étant une éprouvette de sécurité.

Ensuite, elles ont été entourées d'un feuillet d'aluminium, scotchées sur une plaque en aluminium que l'on a placée dans un plastique ; le vide a été fait dans le plastique avant d'être

fermé hermétiquement. Un sachet d'absorption d'humidité a été placé dans le plastique des éprouvettes sèches.

Eprouvette	Masse au conditionnement (g)	Masse avant essai (g)
1-20-1	0,9174	0,9162
1-20-2	0,9258	0,9255
2--1	0,8667	0,8665
2--2	0,8988	0,8988
9-10-1	0,8857	0,8853
9-10-2	0,9014	0,901

Figure 3-9 :
Conditionnement des éprouvettes

On s'aperçoit donc que les éprouvettes ont bien été conditionnées, du fait de leur faible variation de masse.



Photo 7 :
Pendule de torsion et son enceinte thermique

Le protocole expérimental est :

- pesée des éprouvettes ;
- mesure de l'épaisseur et de la largeur des éprouvettes (moyenne sur trois points de mesure) ;
- installation de l'éprouvette dans les cavaliers et serrage des mords ;
- mesure de la longueur de l'éprouvette entre les cavaliers, ce qui correspond à la longueur travaillante, au moyen de cales Johnson ;
- fermeture du four ;
- réglage du cycle de température ;
- mise en température ;
- entrée des données dans le logiciel.

Le cycle utilisé est une rampe de 3°C/min entre -130 et 330°C à une fréquence de 1Hz, à un taux de déformation de 0.1% (pour rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire).

3.3.c. La thermogravimétrie

Afin d'affiner les mesures de la Tg de notre composite, il a été envisagé, puis abandonné, d'effectuer des mesures par thermogravimétrie. Ces essais se seraient déroulés à l'IUT Paul Sabatier de Toulouse, sous la direction de Philippe Olivier.

La thermogravimétrie permet d'évaluer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Son application dans le domaine des matériaux est liée à l'étude de leur dégradation thermique qui a pour but de déterminer dans quelle gamme de températures peuvent être utilisés ces matériaux. Si la dégradation thermique des matériaux organiques (polymères ou " plastiques ") est liée à une perte de masse (combustion, thermolyse...), celle des matériaux métalliques peut se traduire par une prise de masse correspondant à la formation d'un oxyde.

D'autre part, la thermogravimétrie constitue une méthode de mesure du degré d'avancement d'une réaction et permet de caractériser la vitesse des réactions hétérogènes de substances solides, du moment qu'elles s'accompagnent d'une variation de masse. La réaction peut avoir lieu en présence d'une circulation d'un gaz inerte (décomposition thermique, déshydratation) ou participant à la pyrolyse (pyrolyse oxydante, oxydation) ou à la réaction.

Le principe de mesure par thermogravimétrie est le suivant :

dans une thermobalance, l'échantillon solide est le plus souvent placé dans un creuset suspendu au fléau de la balance ; l'atmosphère gazeuse et le cycle thermique imposé à l'échantillon sont choisis en fonction de la réaction à étudier ; la cinétique de la réaction est déduite de l'enregistrement en continu du poids de l'échantillon en fonction du temps.

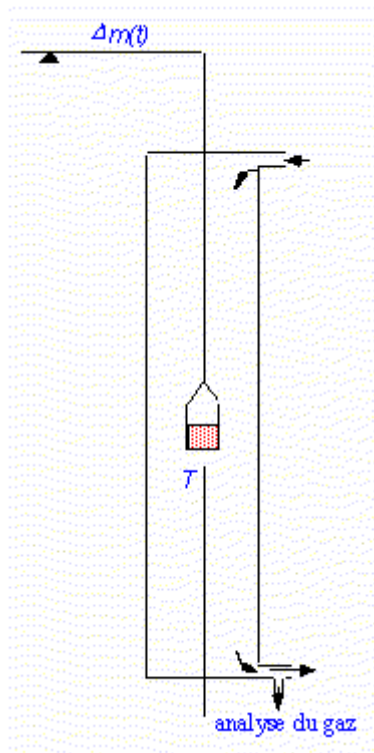


Figure 3-10 :
Principe de la mesure par thermogravimétrie

3.3.d. Retour sur la Tg

Dans ([40]), il est montré que pour un matériau complètement polymérisé, la Tg est une constante notée $T_{g\infty}$; ce matériau est dit alors stabilisé.

Si le système n'est pas complètement stabilisé alors la Tg est strictement inférieure à $T_{g\infty}$.

Dans une analyse thermomécanique par exemple, on fait évoluer la température ; deux cas peuvent alors apparaître :

- soit la vitesse de montée à température est lente et le matériau subit un complément de cuisson ;
- soit la vitesse de montée est rapide et le matériau n'a pas le temps d'atteindre l'état stable.

L'écart entre la Tg mesurée et $T_{g\infty}$ semble alors proportionnel aux défauts de cuisson (La présence d'eau peut être considérée comme un défaut de cuisson).

Pour savoir l'état dans lequel se trouve un matériau, un bon moyen est de comparer les largeurs de pic de $\tan \delta$: plus le pic est large, moins le matériau est stabilisé. Par exemple, si on réalise deux montées successives, il apparaît une diminution de la largeur du pic et une augmentation de la Tg : on tend à arriver à l'état stable.

Si on ajoute des fibres de carbonées, qui sont de bonnes conductrices de la chaleur, alors l'élévation de la température liée à l'exothermie de la réaction, nécessaire à la complète cuisson, est limitée. Par conséquent, la présence des fibres implique que la température apparente de la résine dans le composite est inférieure strictement à $T_{g\infty}$.

3.4. Les essais mécaniques

3.4.a. La machine à traction

Les essais de traction sont effectués avec une machine de traction disponible au DGM (INSTRON 8862) et qui possède une capacité de chargement de 10 tonnes, soit une force d'environ 100kN.

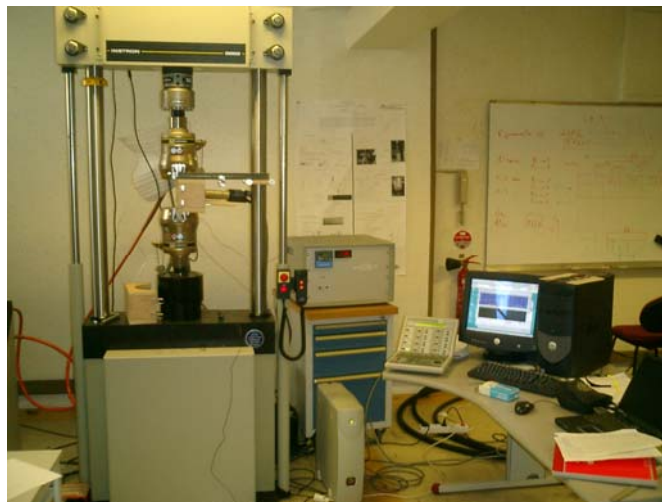


Photo 8 :
La machine à traction

Les mesures sont faites par un extensomètre (INSTRON 2620-602) pour les drapages à 90°, +/- 45° et +/- 30° et par un bi-extensomètre pour le drapage à 0°.

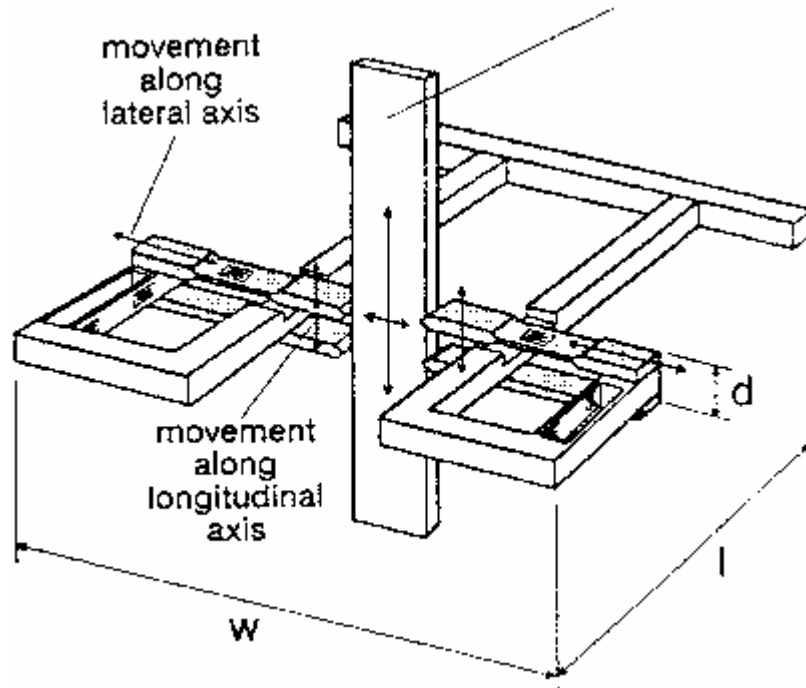


Figure 3-11 :
Schéma du biextensomètre avec son éprouvette (d'après INSTRON)
 $w=144$ ou 154mm , $l=127\text{mm}$ et $d=63.5\text{mm}$

L'extensomètre est placé sur l'éprouvette à l'aide d'élastique pour les essais à température ambiante et à l'aide de deux ressorts pour les essais à températures plus élevées (70°C et 120°C).



Photo 9 :
L'extensomètre

Un protocole expérimental plus détaillé est fourni en **Annexe 3** ; toutefois, on donne ci-après les grandes lignes du protocole suivi et notamment du type de cycle subi par les éprouvettes :

- si l'essai est à température, un maintien à charge nulle est effectué, afin d'éviter la mise en compression, et le flambage éventuel de l'éprouvette, dû à la dilatation thermique lors de la montée en température ;

- une rampe à un taux de déformation de 1mm/min jusqu'à une certaine valeur qui dépend du type d'éprouvette, de telle sorte que l'on reste dans le domaine linéaire ;
- un maintien en position de 3min pour enlever l'extensomètre de l'éprouvette et, le cas échéant, permettre une nouvelle stabilisation de la température ;
- une rampe à un taux de 1 ou 2mm/min selon le type d'éprouvette, afin d'avoir la charge à rupture.

Pour les essais sens long, on ne va pas à rupture et la rampe appliquée est en charge.

3.4.b. Le four

Trois niveaux de températures (ambient, 70°C et 120°C) d'essai sont utilisés pour les essais mécaniques, afin de constater l'influence de la température d'essai sur les caractéristiques mécaniques ; la mise en température doit pouvoir amplifier la chute des caractéristiques mécaniques dues à la présence d'humidité. Par conséquent, aucun « couplage de vieillissement » entre vieillissement hydrique et thermique ne sera constaté (une seule température de vieillissement thermique) ; en quelque sorte, on aura affaire à un « couplage transitoire ou instantané ».



Photo 10 :

Le four qui entoure l'éprouvette entre les deux mâchoires de la machine à traction

Ces niveaux de température sont assurés pendant les essais par un dispositif conçu pour les essais. L'éprouvette et l'extensomètre sont entourés par un « four » qui enserre une partie des mords. Ce « four » a été réalisé en bois (contre-plaqué de 22mm d'épaisseur) par le menuisier de l'ENSICA, Didier Neugnot. Un générateur produit de l'air chauffé par une résistance qui chauffe l'air et l'envoie par l'intermédiaire d'une buse dans l'enceinte en bois ; c'est un générateur à pulsion d'air chaud. Par ailleurs, le générateur à air dispose de deux thermocouples qui permettent de mesurer et de réguler la température à l'intérieur du four.



Photo 11 :
Générateur à air chaud (sur la droite)

3.4.c. Conclusion

En résumé, pour la caractéristique mécanique cherchée (dépendant de l'orientation des fibres dans l'empilement), trois vieillissement humide seront appliqués à trois températures d'essai différentes. D'où la **matrice d'essai** suivante :

	Ambiant	70°C	120°C
sec			
saturé à 65%			
saturé à 85%			

Figure 3-12 :
Matrice d'essai

Pour chaque case de cette matrice d'essai, il y a 3 éprouvettes de chacun des quatre drapage, auxquelles il faut ajouter les éprouvettes 16 pli de conditionnement sec et saturé à 85% HR. Il y a en tout 127 éprouvettes à essayer.

Le but des essais est de caractériser le matériau au mieux. Par conséquent, on a réalisé les essais jusqu'à rupture pour les empilements intéressants à savoir : 90°, +/- 45° et +/- 30°.

PARTIE IV :

Résultats et Modélisation

- 4.1. Le conditionnement des éprouvettes
 - 4.1.a. Absorption et désorption
 - 4.1.b. Etat de santé
- 4.2. La température de transition vitreuse
 - 4.2.a. Exploitation des résultats
 - 4.2.b. La transition alpha
 - 4.2.c. La transition bêta
 - 4.2.d. Conclusion des essais DMA
- 4.3. Les caractéristiques mécaniques
 - 4.3.a. Résultats brutes issus du dépouillement
 - 4.3.b. Hypothèses et modèles
 - 4.3.c. Détermination des paramètres et vérification des hypothèses
 - 4.3.d. Modélisation du comportement de la matrice
 - 4.3.e. Conclusion sur les essais de caractérisation
 - 4.3.f. Rupture
- 4.4. Récapitulatif des modèles

4.1. Le conditionnement des éprouvettes

4.1.a. Absorption et désorption

a) Absorption

Les masses à saturation obtenues pour le conditionnement à 70°C et 85% sont données dans le tableau suivant :

Plaque	Drapage	Plis	Eprouvette	Ms(%)	<Ms(Vf=0,6)%>
4	90°	8	4	0,51	0,62
			11	0,51	
6	+/- 45	8	4	0,49	0,60
			11	0,49	
11	90°	16	4	0,69	0,73
			11	0,70	
21	+/- 30°	8	4	0,54	0,64
			11	0,49	
1	0°	8	6	0,40	0,49
			17	0,34	

Figure 4-1 :

*Masse à saturation obtenue sous 70°C et 85%
Masse à saturation moyenne pour un taux de fibre de 60%*

Les courbes d'absorption pour les éprouvettes à 90°, +/-45° et +/-30°, sous 85% d'humidité relative, sont données dans le graphique suivant :

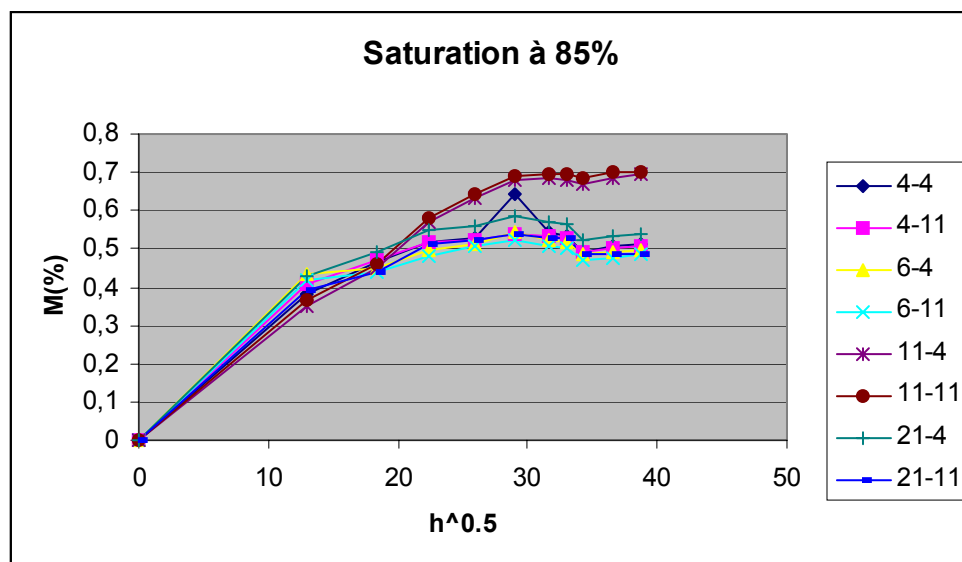


Figure 4-2 :

*Prise de masse des éprouvettes à 90°, +/-45° et +/-30°
en fonction de la racine carrée du temps en heures ;
conditionnement à 70°C et 85%.*

Les courbes d'absorption pour les éprouvettes à 0° sont données dans le graphique suivant :

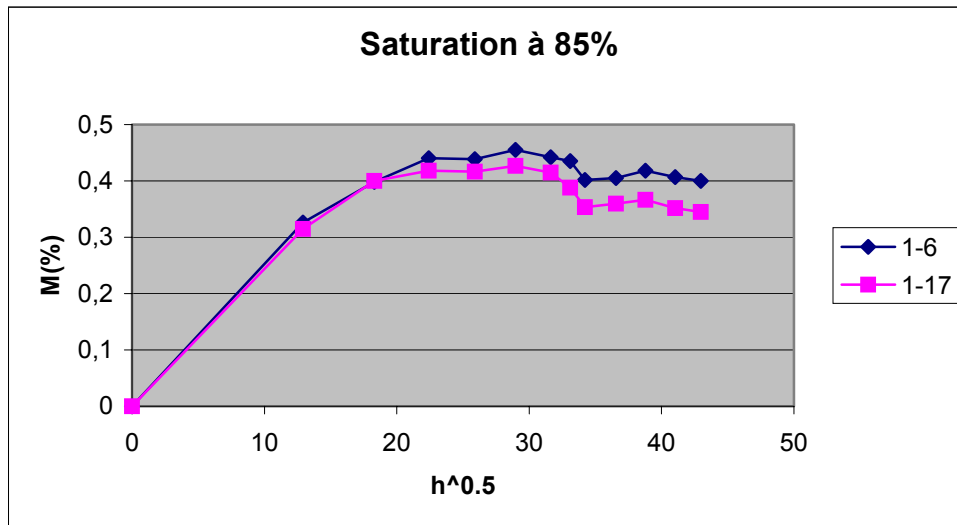


Figure 4-3 :
*Prise de masse des éprouvettes à 0°
en fonction de la racine carrée du temps en heure ;
conditionnement à 70°C et 85%.*

On constate donc que les éprouvettes vieilles sous 85% d'humidité et 70°C sont arrivées à saturation. Afin de pouvoir comparer, on se ramène au taux de fibres de 60% ; la démarche de ce calcul est expliquée en **Annexe 4**. Il apparaît donc que les éprouvettes 8 plis à 90°, +/-45° et +/-30° ont leur masse à saturation à environ 0,6%, les éprouvettes 16 plis à 90° à environ 0,7% et les éprouvettes 8 plis à 0° à environ 0,5%. Enfin, on constate un décrochage de la courbe au niveau de la fin du plateau, ce qui est inhabituel.

Les masses à saturation obtenues pour le conditionnement à 70°C et 65% sont données dans le tableau suivant :

Plaque	Drapage	Plis	<Ms(Vf=0,6)%>
2	0°	8	0,26
13	+/- 45	8	0,30
14	90°	8	0,27
20	+/- 30°	8	0,32

Figure 4-4 :
*Masse à saturation obtenue sous 70°C et 65%
Masse à saturation moyenne pour un taux de fibre de 60%*

Les courbes d'absorption pour les éprouvettes à 90°, +/-45° et +/-30°, sous 85% puis 65% d'humidité relative, sont données dans le graphique suivant :

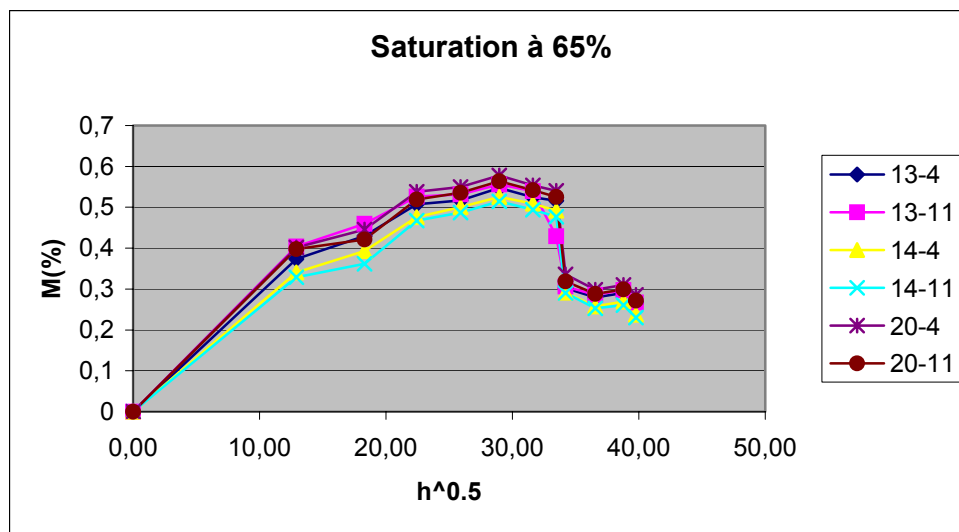


Figure 4-5 :
*Prise de masse des éprouvettes 90°, +/-45° et +/-30°
en fonction de la racine carrée du temps en heure ;
conditionnement à 70°C et 65%.*

Les éprouvettes vieilles sous 65% d'humidité et 70°C sont arrivées à saturation. On rappelle que, pour des raisons de disponibilité de machine et de planning, ces éprouvettes ont d'abord subi une ambiance 85% et 70°C, ce qui explique la désorption à 1120 heures. Il a été possible de déterminer la masse à saturation pour un taux de fibres de 60% (cf. *Annexe 4*). Il apparaît alors que les éprouvettes 8 plis à 90°, +/-45° et +/-30° ont leur masse à saturation à environ 0,3% et les éprouvettes 8 plis à 0° à environ 0,25%.

β) Désorption

Les masses à saturation obtenues lors de la désorption sont données dans le tableau suivant ; il s'agit de la donnée d'une moyenne sur les pesées de six éprouvettes :

Plaque	Drapage	Plis	Ms(%) moyen
3	90°	8	-0,06
5	+/- 45°	8	-0,16
7	90°	16	-0,06
9	0°	8	-0,19
22	+/- 30°	8	-0,15

Figure 4-6 :
Masse à saturation obtenue en désorption

Les courbes de désorption pour les éprouvettes à 90° , $\pm 45^\circ$ et $\pm 30^\circ$ sont données dans le graphique suivant :

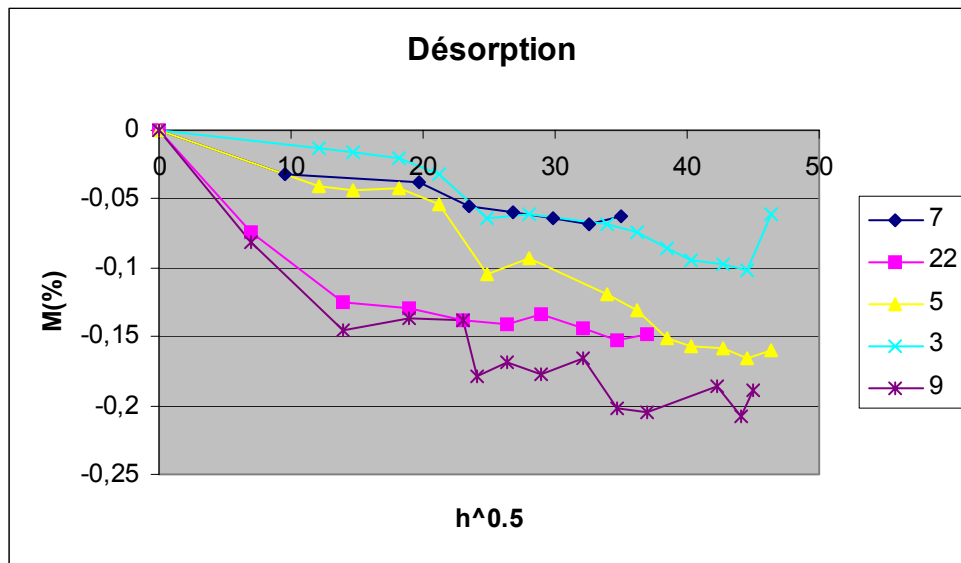


Figure 4-7 :
*Perte de masse des éprouvettes 90° , $\pm 45^\circ$, 0° et $\pm 30^\circ$
en fonction de la racine carrée du temps en heure.*

On constate que les éprouvettes ont bien désorbé.

4.1.b Etat de santé

Le tableau suivant donne les résultats des mesures du taux de fibre et de la porosité, réalisés au CEAT. L'indice f se rapporte à la fibre tandis que l'indice r se rapporte à la résine ; W est la fraction massique tandis que V est la fraction volumique.

Plaque	Drapage	Plis	Fibre		Résine		Porosité
			Wf	Vf	Wr	Vr	Vo
1	0°	8	71,691	65,34	28,309	35,059	-0,398
2	0°	8	72,155	65,889	27,845	34,548	-0,437
3	90°	8	72,81	66,549	27,19	33,769	-0,318
4	90°	8	73,221	67,105	26,779	33,348	-0,453
5	+/- 45°	8	71,817	65,191	28,183	34,762	0,046
6	+/- 45°	8	72,279	65,82	27,721	34,301	-0,12
7	90°	16	68,313	61,127	31,687	38,527	0,346
9	0°	8	72,463	65,794	27,537	33,972	0,234
10	90°	8	72,869	65,950	27,131	33,359	0,691
11	90°	16	70,466	63,62	29,534	36,231	0,149
12	+/- 45°	8	72,594	65,713	27,406	33,709	0,577
13	+/- 45°	8	73,514	66,757	26,486	32,681	0,562
14	90°	8	73,444	66,663	26,556	32,753	0,584
20	+/- 30%	8	72,214	66,59	26,786	33,103	0,307
21	+/- 30%	8	73,283	66,736	26,717	33,057	0,207
22	+/- 30%	8	73,57	67,21	26,43	32,807	-0,016

Figure 4-8 :

Tableau des proportions de fibres et de résine dans chaque plaque

Les taux de porosité indiquent que les plaques fabriquées sont de bonnes qualité (car inférieurs à 2%). On remarque que certains taux sont négatifs, ce qui peut être dû à de légères erreurs de mesure. Or un taux de porosité ne peut pas être négatif. Cependant, cela ne signifie pas que les résultats sont faux, puisqu'ils sont très proches de zéro.

4.2. La transition vitreuse

4.2.a. La température de simple ramollissement

Gérard Dallemagne (EADS CCR) appelle *la température de simple ramollissement*, notée T_{sr} , la température à partir de laquelle le module de conservation (G') décroît, juste **avant** la transition vitreuse. Cette température définit la température maximale d'utilisation continue du matériau.

La montée en température implique une désorption rapide du matériau, d'autant plus que le coefficient de diffusion augmente à mesure que la température augmente : plus la température est élevée, plus la désorption est rapide.

Comme cette température se trouve avant la transition vitreuse, elle permet de caractériser l'état du matériau vieilli, alors qu'une fois rentré dans la zone de transition vitreuse, on ne caractérise plus vraiment le même état du matériau ; puisque celui-ci sera changé au passage

de la zone de transition vitreuse (cf. 2.1). Par ailleurs, on ne sait pas trop ce qui se passe entre le phénomène de désorption, dû à la montée de la température, et le passage dans la zone vitreuse.

Cette température semble donc être un moyen plus rigoureux pour caractériser l'influence de l'humidité sur l'état thermique du matériau et permet donc d'amoindrir l'impact du problème de la désorption de l'eau au cours de l'essai, qui rend imprécise la mesure de la Tg. On va supposer qu'à cette température la masse à saturation est la même que celle mesurée avant l'essai.

On réalise alors une détermination graphique de cette température (cf. page 130 et 131). Cette détermination graphique est basée sur le fait que la courbe de G' en fonction de la température possède sur une large bande de température sur laquelle G' décroît linéairement selon une pente quasi constante selon les états de vieillissement, comprise entre 8.8 et 10.7Mpa/°C : on a la même pente à l'état sec et à l'état saturé. Dans le cas des éprouvettes saturées à 65% et à 85%, cette bande de température correspond à l'intervalle [-70°C ;110°C] ; la courbe se poursuit ensuite par une seconde pente plus prononcée, avant d'atteindre la zone de transition vitreuse. Dans le cas des éprouvettes sèches, il n'y a pas de seconde pente avant la transition vitreuse ; cette seconde pente est donc caractéristique de la présence de l'eau au sein de l'éprouvette.

On choisit alors de prendre la température de simple ramollissement la température de l'intersection entre le prolongement de la première pente et le prolongement de la pente de l'escalier de la transition vitreuse comme le précise le schéma suivant.

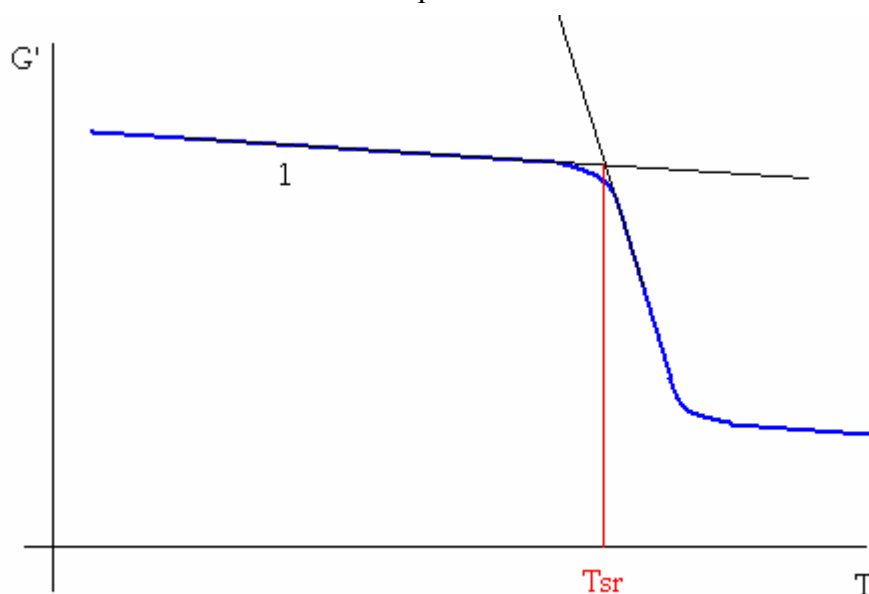


Figure 4-9 :
Détermination graphique de la température de simple ramollissement
(cas des éprouvettes sèches)

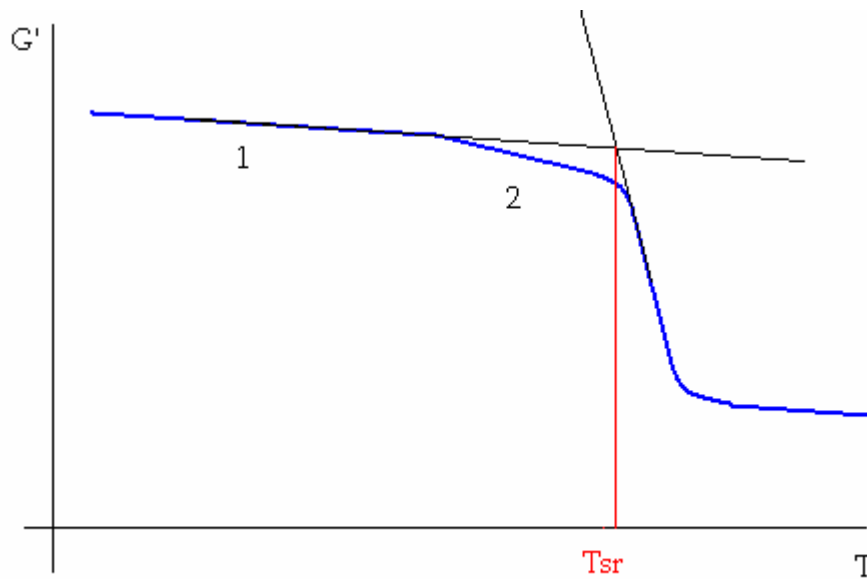


Figure 4-10 :
Détermination graphique de la température de simple ramollissement
(cas des éprouvettes humides)

Les résultats sont détaillés dans le tableau suivant :

	Tsr(°C)	Tsr(K)
sec	186	459,15
65%	157	430,15
85%	142	415,15

Figure 4-11 :
Température de simple ramollissement
en fonction de l'état de vieillissement

On a donc entre l'état sec et l'état saturé à 65% une chute de la température de simple ramollissement (en kelvin) de 29K soit 6,3%, et, entre l'état sec et l'état saturé à 85%, une chute de 44K soit 9,6%.

On modélise alors l'influence de l'absorption d'eau par les modèles suivants (comme en 2.3.b.) :

- exponentielle décroissante : $T_{sr} = T_{sr}^0 \exp(-\alpha_{exp} M)$;
- linéaire décroissante : $T_{sr} = T_{sr}^0 - \alpha_{lin} M$.

La quantité d'eau absorbée en pourcentage correspond à M . La température de simple ramollissement de référence, T_{sr}^0 , est celle de l'état sec. On cherche donc à déterminer les deux réels strictement positifs α_{exp} et α_{lin} .

Les valeurs de M selon les états de conditionnement sont regroupées dans le tableau suivant :

	M(%)
sec	0,00
65%	0,26
85%	0,38

Figure 4-12 :

Quantité d'eau reprise selon le conditionnement pour les éprouvettes concernées lors des essais

Dès lors, on calcule la masse reprise par la matrice avec une technique similaire au calcul de la masse à saturation pour 60% de fibre (cf. *Annexe 4*).

	M(%)
sec	0
65%	0,70
85%	1,45

Figure 4-13 :

Quantité d'eau reprise en % par la résine

On place ensuite les points $T_{sr}(M)$ (avec le M de la résine) et on trace la meilleure des droites qui passent par les trois points.

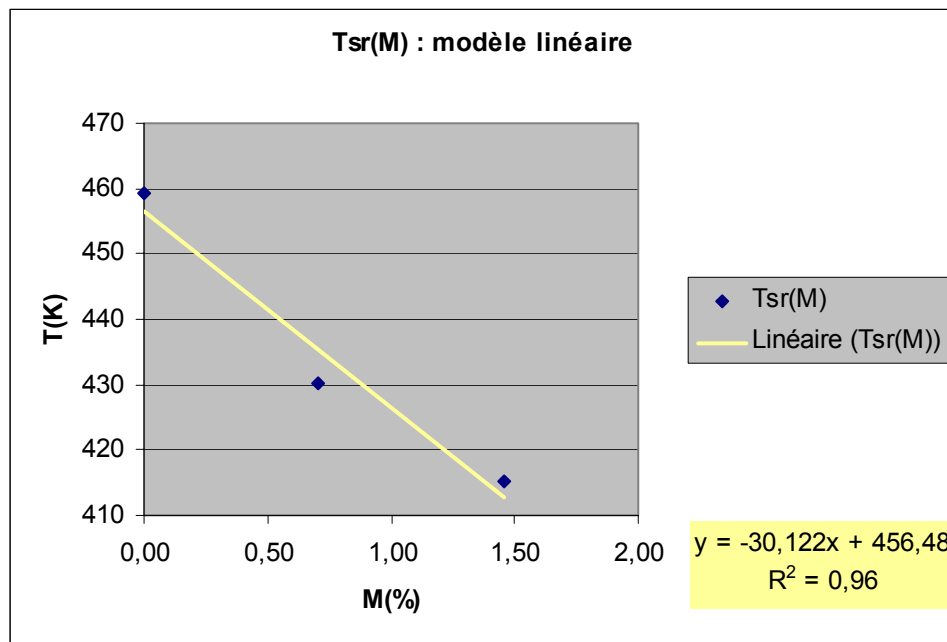


Figure 4-14 :

Modèle linéaire de : $M \longrightarrow T_{sr}$

Le meilleur α_{lin} vaut donc 30,122 et T_{sr}^0 vaut ici 456.48K.

Par ailleurs, on effectue le même travail avec le modèle en exponentiel décroissante en traçant $-\ln\left(\frac{T_{sr}}{T_{sr}^0}\right)$ en fonction de M .

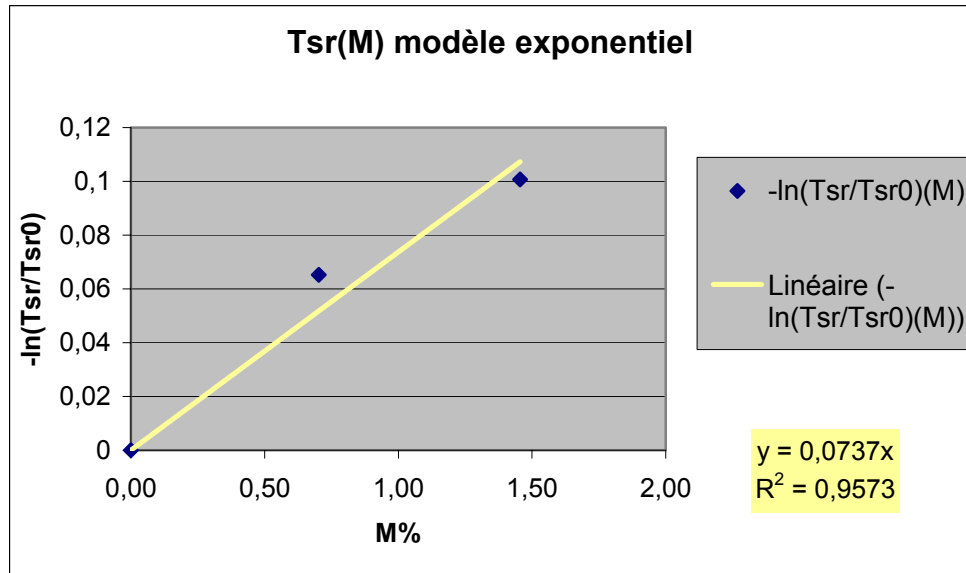


Figure 4-15 :

Modèle exponentiel de : $M \longrightarrow T_{sr}$

Il apparaît donc ici que α_{exp} vaut 0,0737.

Comme on l'a déjà remarqué en 2.3.b., le modèle linéaire est une approximation du modèle exponentiel pour de faible valeur de $\alpha_{\text{exp}}M$ (et c'est justement le cas) et sur l'intervalle de M considéré.

En effet, on peut écrire que :

$$T_{sr} = T_{sr}^0 \exp(-\alpha_{\text{exp}}M) \approx T_{sr}^0(1 - \alpha_{\text{exp}}M) = T_{sr}^0 - (T_{sr}^0\alpha_{\text{exp}})M .$$

Il apparaît donc que : $\alpha_{\text{lin}} \approx T_{sr}^0\alpha_{\text{exp}}$.

On choisira donc plutôt d'utiliser le modèle exponentiel ; on évite ainsi en particulier l'écueil de la température nulle pour une certaine valeur de M .

4.2.b. La transition alpha

On rappelle que la température de transition alpha (T_{α}) correspond au maximum de $\tan(\delta)$. Pour les résultats des essais sur les éprouvette sèches, il n'y aucune ambiguïté et on trouve une T_{α} égale à 211°C, soit 484,15K. Par contre, en ce qui concerne, les éprouvettes humides, il est beaucoup plus difficile de déterminer T_{α} , car il n'y a pas de pic net de $\tan(\delta)$. En effet, au niveau de la transition alpha, le pic de $\tan(\delta)$ est épaulé. Le pic de $\tan(\delta)$ est bien plus large pour les essais avec des éprouvettes humides que pour les essais sur les éprouvettes sèches, ce qui montre bien la présence de l'eau.

On calcule alors les largeurs de bande de températures ; on prend pour températures limites les températures pour lesquelles, on atteint 80% de la valeur maximale de $\tan(\delta)$. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

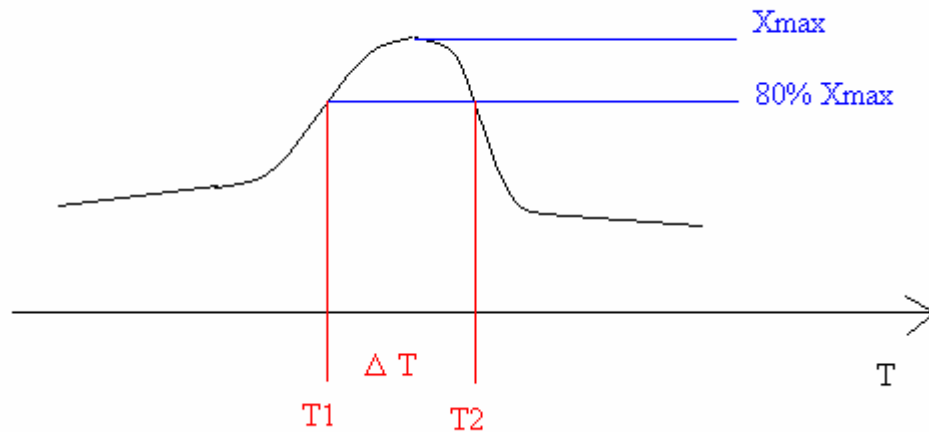


Figure 4-16 :
Largeur de bande de température

	T1	T2	ΔT
sec	473	501	28
65%	447	486	39
85%	431	491	60

Figure 4-17 :
*Bande de températures moyennes à 80%
en fonction du vieillissement*

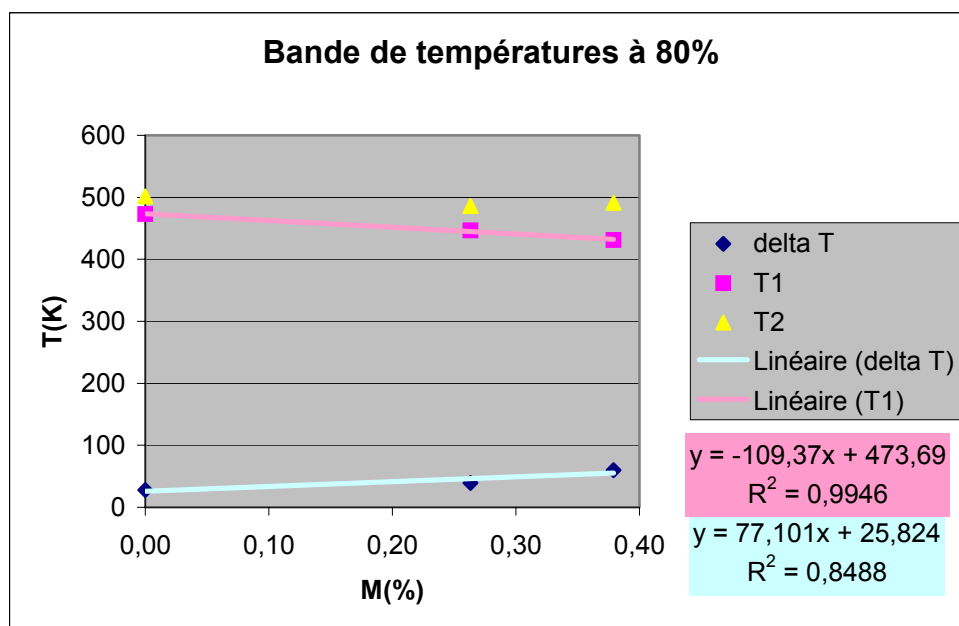


Figure 4-18 :
Bande de températures moyennes à 80% de la transition alpha

On constate bien l'effet de l'absorption d'eau sur la largeur du pic de $\tan(\delta)$: la présence de l'eau élargit le pic. De plus on s'aperçoit que la température limite supérieure varie peu comparée à la variation de la température limite inférieure.

En ce qui concerne la largeur de bande de la transition alpha elle-même (il est facile de déterminer les températures limites de la bande, du fait des brusques changement de pente), on s'aperçoit que la température limite inférieure ($T1$) se décale vers les basses températures à mesure que le taux d'humidité des éprouvettes, tandis que la température limite supérieure ($T2$) augmente peu, par rapport aux variations de $T1$.

	M(%)	T1	T2	ΔT
sec	0,00	419,65	573,15	153,5
65%	0,26	375,15	578,15	203
85%	0,38	362,65	579,15	216,5

Figure 4-19 :

Bande de températures moyenne de la transition alpha

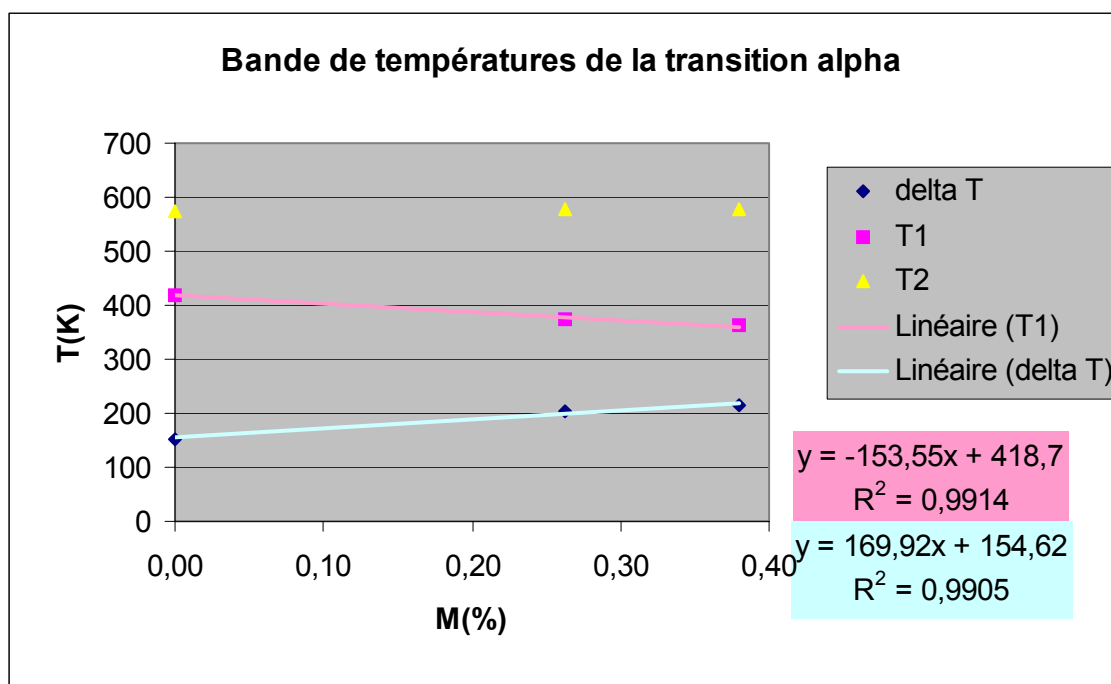


Figure 4-20 :

Bande de températures moyennes de la transition alpha

On peut alors en déduire que plus le taux d'humidité augmente, plus la bande de température de la transition alpha augmente ; cet élargissement se fait majoritairement vers les températures plus basses.

Supposition sur le comportement de la température de transition vitreuse

On propose ci-dessous des valeurs pour la transition alpha. On se base sur la constatation de la présence de deux pics de $\tan(\delta)$: le premier concernerait alors la transition vitreuse, le second représenterait l'effet marqué de la désorption. On détermine alors graphiquement T_{α} ,

en prenant la valeur de la température du premier pic. Ce premier pic est visible pour les éprouvettes saturées à 85%, mais ne l'est pas vraiment pour les éprouvettes saturées à 65% ; dans ce dernier cas, on prend la valeur de température qui précède juste un ralentissement de pente, entre le premier et le second pic.

On obtient alors les résultats suivants :

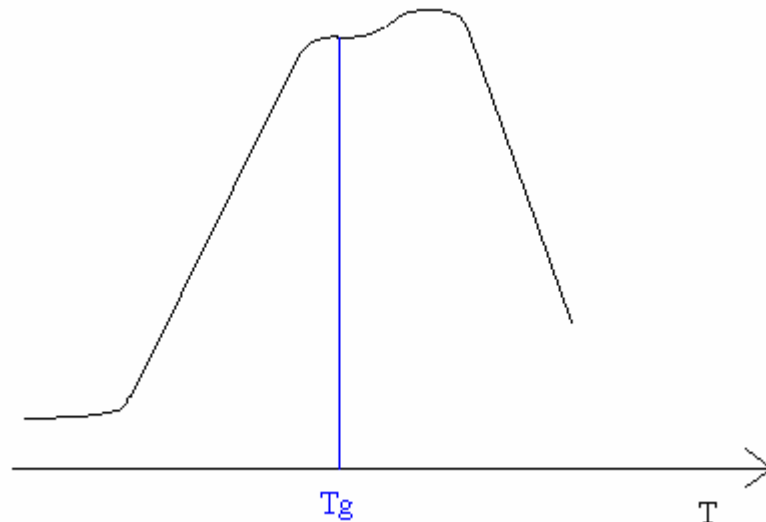


Figure 4-21 :
Proposition de détermination de la T_g

	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_g(\text{K})$
sec	210,5	483,65
65%	180	453,15
85%	170,5	443,65

Figure 4-22 :
Proposition de T_{α}

On assimile la température de transition vitreuse à la température de transition principale, tout en sachant qu'elles ne représentent pas exactement les mêmes phénomènes. On a donc entre l'état sec et l'état saturé à 65% une chute de la T_g (en kelvin) de 30K ou 6,2%, et, entre l'état sec et l'état saturé à 85%, une chute de 40K ou 8,3%.

On applique alors la même modélisation à la T_{α} qu'à la température de simple ramollissement.

On obtient alors les résultats donnés par les graphiques suivants.

Dans le cas du modèle linéaire, on a $\alpha_{lin} = 27.299$, soit une erreur relative de 9,3% par rapport au cas de la température de simple ramollissement ; dans le cas du modèle exponentiel, on a $\alpha_{exp} = 0,0657$, soit une erreur relative de 10,8%.

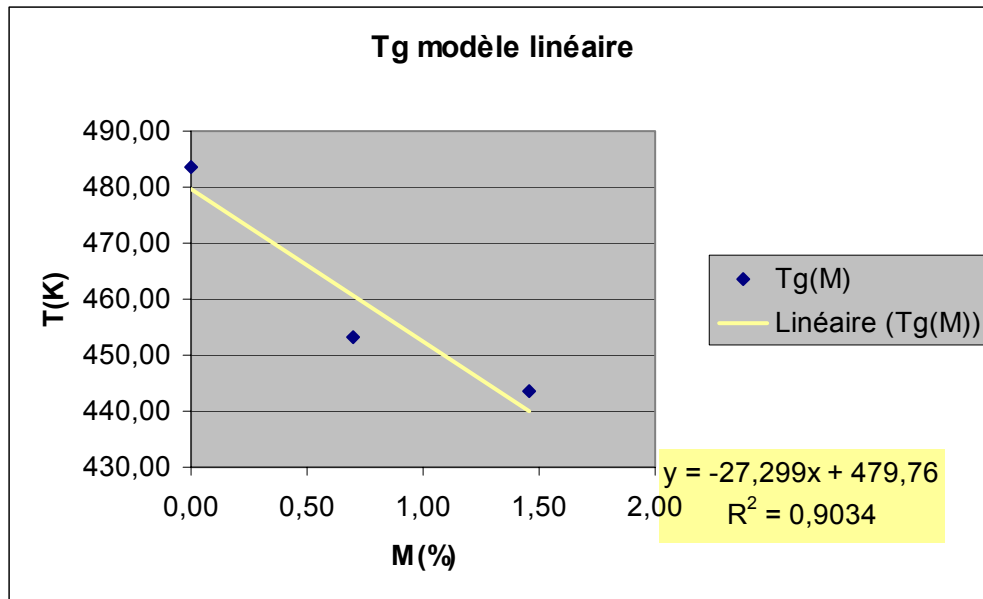


Figure 4-23 :
Modèle linéaire appliqué pour la Tg proposée

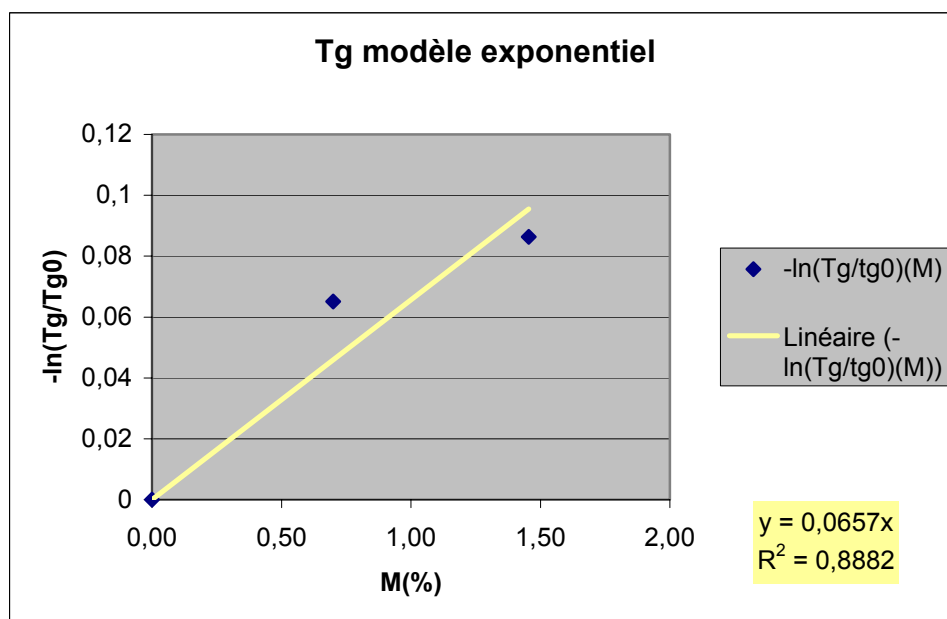


Figure 4-24 :
Modèle exponentiel appliqué pour la Tg proposée

D'après les résultats précédents, à l'état sec, le pic de $\tan(\delta)$ intervient 64°C après T1. Par conséquent si l'absorption d'humidité ne décalait simplement que la transition vitreuse vers les basses températures, alors on aurait pour T_α 439,15K au lieu de 453,15K, pour les éprouvettes saturées à 65%, et, 423,15K au lieu de 443,65K, pour les éprouvettes saturées à 85%. La Tg proposée décroît quasi linéairement avec un coefficient de pente de 107,28K (cf. **Figure 4-23**), alors que T1 décroît quasi linéairement avec un coefficient de pente de 153,55K (cf. **Figure 4-20**).

4.2.c. La transition bêta

On s'intéresse maintenant à la transition bêta. En principe, c'est la seule transition qui n'est pas touchée par les problèmes de désorption des éprouvette, car elle a lieu à très basse température. Sa température caractéristique, T_β , correspond aussi au maximum de $\tan(\delta)$.

On regroupe dans le tableau suivant les valeurs moyennes de T_β , T1, T2 et de la largeur de bande à 80%.

	T1	Tbeta	T2	ΔT
sec	188	209	243	56
65%	181	205	243	61
85%	179	199	240	62

Figure 4-25 :

Bande de température moyennes à 80% de la transition bêta et T_β

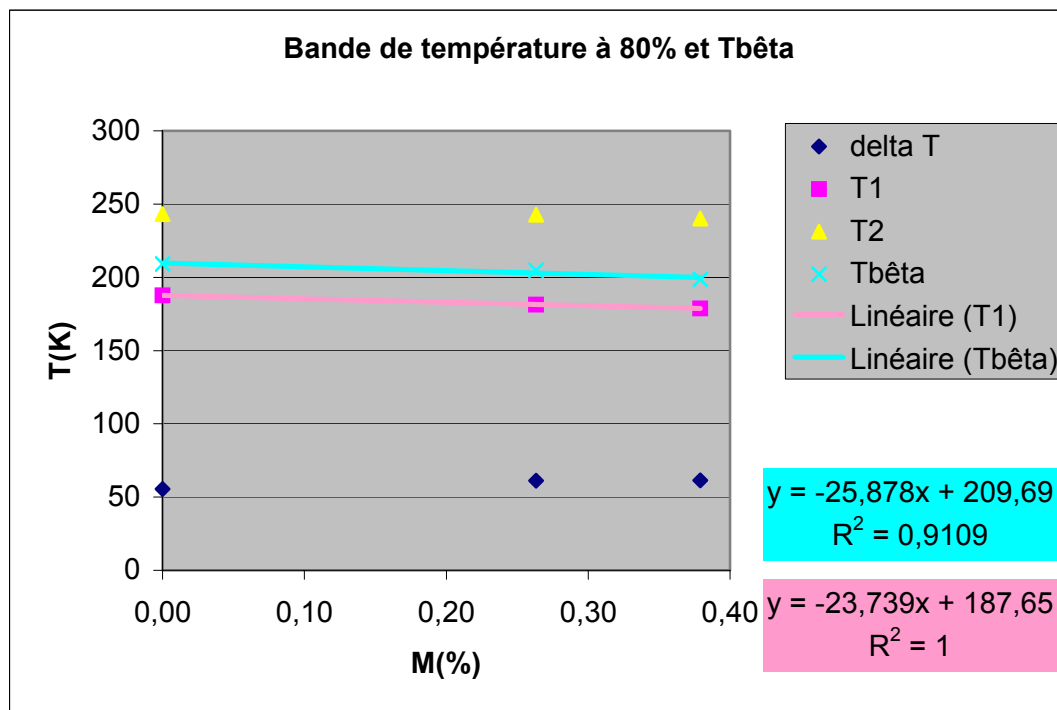


Figure 4-26 :

Bande de températures moyennes à 80 % de la transition bêta

De la même manière que précédemment, on remarque que la température limite supérieure varie peu alors que la température limite inférieure varie fortement. Par contre contrairement, à la transition principale, il n'y a pas d'élargissement de la largeur de bande à 80%.

On peut donc déduire que l'épaule constaté dans la transition principale semble bien due à un phénomène de désorption d'eau (ou de solvants) et que le déplacement vers les plus basses températures de la transition est caractéristique de la présence de l'eau.

La baisse de T_β est trop faible pour être utilisée comme modèle.

4.2.d. Conclusion des essais DMA

Les essais DMA montrent que :

- la transition principale et la transition secondaire se déplacent vers des températures plus basses quand la quantité d'humidité augmente, sans se déplacer vers des températures plus hautes ;
- la présence d'eau élargit la largeur de bande de la transition principale, contrairement à la transition secondaire ; on en déduit que l'épaule de la transition principale correspond à un phénomène activé par la montée en température et la désorption des molécules d'eau ;
- la montée vers le pic de $\tan(\delta)$ est retardée par la présence de l'eau ;
- les températures de transition principale et secondaire, ainsi que la température de simple ramollissement sont abaissées à mesure que le taux d'humidité dans les éprouvettes croît ;
- la présence d'eau donne naissance à une seconde pente, située entre la pente principale et la transition vitreuse sur la courbe qui donne le module de conservation en fonction de la température ;
- la température de simple ramollissement décroît exponentiellement quand l'humidité absorbée augmente selon la loi : $T_{sr}(M) = 459 * \exp(-0.0737M)$, avec M en % ;
- T_{sr} est déterminée de manière plus sûre que T_{α} ; cette dernière est très difficile à déterminer ; c'est pourquoi on prend cette température comme paramètre.

4.3. Les caractéristiques mécaniques

Ici sont présentés les résultats des essais et les modèles qui en sont déduits. En **Annexe 4**, on trouve le détail des méthodes de dépouillement des essais et de caractérisation des paramètres des modèles.

4.3.a. Résultats brutes issus du dépouillement

a) Le module transverse

Les résultats du dépouillement des essais transverses sont données dans le tableau suivant :

Figure 4-27 :

Et	ambient	70°	120°	Vf
sec	8,24	7,99	7,61	0,665
65%	7,98	7,95	7,16	0,667
85%	8,23	7,91	6,69	0,671

Matrice des modules transverses moyens obtenus après le dépouillement (en GPa)

Comme les plaques utilisées pour fabriquer les éprouvettes n'ont pas toutes le même taux de fibres, on ne peut pas comparer les modules obtenus les uns par rapport aux autres.

Le module transverse donné par le constructeur (*cf. 2.7.*) est de 7,4GPa pour un taux de fibre de 65% dans les conditions normales. Les résultats obtenus sont donc corrects, si on prend compte le fait qu'on ne connaît ni les conditions de fabrication et ni les conditions d'expérience de cette valeur.

β) Le module longitudinal et le coefficient de Poisson

Les résultats du dépouillements des essais longitudinaux sont données dans les *tableaux* suivants :

E_l	ambiant	70°	120°	V_f
sec	162,34	162,26	162,14	0,653
65%	160,76	160,75	160,54	0,659
85%	161,20	161,09	160,79	0,658

Figure 4-28 :

Matrice des modules longitudinaux moyens obtenus après le dépouillement (en GPa)

ν_{lt}	ambiant	70°	120°	V_f
sec	0,368	0,368	0,368	0,653
65%	0,367	0,367	0,367	0,659
85%	0,368	0,368	0,368	0,658

Figure 4-29 :

Matrice des ν_{lt} moyens obtenus après le dépouillement

Le module longitudinal donné par le constructeur dans les conditions normales vaut 165GPa (*cf. 2.7.*) pour un taux de fibres de 65% tandis que le coefficient de Poisson (ν_{lt}) vaut habituellement autour de 0,35.

Les résultats des essais et le dépouillement semblent donc corrects.

χ) Le module de cisaillement plan

Les résultats du dépouillements des essais de cisaillement sont données dans le tableau suivant :

G_{lt}	ambiant	70°	120°	V_f
sec	4,96	4,73	4,31	0,651
65%	5,08	4,59	4,44	0,668
85%	5,37	5,07	4,37	0,658

Figure 4-30 :

Matrice des modules de cisaillement moyens obtenus après le dépouillement (en GPa)

Pour un taux de fibres de 65%, la donnée constructeur du module de cisaillement plan est 4,9GPa dans les conditions normales. Les résultats des essais et du dépouillement sont donc corrects.

δ) Le module E_{30}

Les résultats du dépouillements des essais sur les éprouvettes à 30° sont données dans le tableau suivant :

E30	ambiant	70°	120°	Vf
sec	51,17	47,31	45,21	0,672
65%	50,54	46,06	42,36	0,666
85%	52,64	45,36	38,28	0,667

Figure 4-31 :

Matrice des modules à 30° moyens obtenus après le dépouillement

Avec les données constructeurs, dans les conditions normales, pour un taux de fibres de 65%, on devrait avoir pour ce module 48GPa. Par conséquent, les essais et les dépouillements semblent être corrects.

4.3.b. Hypothèses et modèles

Les parties 2.4. et 2.5. ont mis en avant les modèles micromécaniques les plus adaptés à notre étude. Il s'agit, maintenant d'en déterminer les différents paramètres.

α) Le module transverse

En ce qui concerne le module transverse, on utilise la loi des mélanges donnée par Tsai et Hahn (cf. 2.4.), modifiée par le modèle de Chang (cf. 2.5.):

$$\frac{V_f + \eta_y V_m}{E_t} = \frac{V_f}{E_{fy}} + \frac{\eta_y V_m}{(\bar{T})^{\beta_E} E_m^0}, \text{ avec les notations de 2.4. et 2.5..}$$

On fait donc ici les hypothèses classiques selon lesquelles les caractéristiques fibre ne varient ni avec la température ni avec l'humidité. Le paramètre de répartition de contraintes η_y sera de même pris invariant.

On connaît les taux de fibre et de résine, le paramètre \bar{T} (cf. 4.2.) et on mesure le module transverse E_t . Par contre, on ne connaît ni le module transverse des fibres E_{fy} , ni le module de la matrice à l'état sec et ambiant E_m^0 , ni η_y et β_E . Ces paramètres sont donc à déterminer.

β) Le module longitudinal et le coefficient de Poisson

On utilise ici la loi des mélanges classiques :

$$E_l = V_f E_{fx} + V_m E_m \text{ et } \nu_{lt} = V_f \nu_{fx} + V_m \nu_m.$$

On suppose encore ici que les caractéristiques fibre sont constantes. De plus, on fait l'hypothèse classique que le module longitudinal ne dépend ni de l'humidité et ni de la température, tout comme ν_{lt} . Par conséquent, ν_m est supposé constant.

Il faut alors déterminer le module longitudinal de la fibre E_{fx} .

χ) Le module de cisaillement plan

On utilise ici la loi des mélanges de Hahn et Tsai. On fait bien sûr, comme précédemment, l'hypothèse que les caractéristiques fibre sont invariantes et que seules les caractéristiques matrice sont impactées par la température et l'humidité, selon la loi de Chang :

$$\frac{V_f + \eta_s V_m}{G_{lt}} = \frac{V_f}{G_f} + \frac{\eta_s V_m}{(\bar{T})^{\beta_G} G_m^0}.$$

On fait, de plus, l'hypothèse que la matrice est isotrope. Dans ce cas, on a la relation suivante : $G_m = \frac{E_m}{2(1+\nu_m)}$, où ν_m est le coefficient de Poisson de la matrice.

Il vient donc que $\beta_E = \beta_G$.

Le seul paramètre inconnu ici est le module de cisaillement de la fibre G_f , qu'il faut déterminer.

4.3.c. Détermination des paramètres et vérification des hypothèses

a) Le module transverse

On détermine d'abord un ordre de grandeur de E_{f_y} (et de E_m^0). Pour cela, on compare, à l'état sec ambiant, les résultats des essais sur les 8 plis et 16 plis, en utilisant la loi des mélanges modifiée. On utilise le fait que les deux types d'éprouvettes ont des taux de fibres bien différents et on résout le système en $(E_{f_y}; E_m^0)$ suivant :

$$\begin{cases} \frac{V_{f_1} + \eta_y V_{m_1}}{E_{t_1}} = \frac{V_{f_1}}{E_{f_y}} + \frac{\eta_y V_{m_1}}{E_m^0} \\ \frac{V_{f_2} + \eta_y V_{m_2}}{E_{t_2}} = \frac{V_{f_2}}{E_{f_y}} + \frac{\eta_y V_{m_2}}{E_m^0} \end{cases}, \text{ où l'indice 1 correspond à la plaque 8 plis et l'indice 2 à la}$$

plaque 16 plis.

On obtient alors en minimisant l'erreur moyenne relative entre les modules de cisaillement recalculés en inverse à partir de la solution du système précédent et les modules de cisaillement mesurés, en faisant varier le paramètre de répartition des contraintes η_y .

On obtient pour E_{f_y} 12.1GPa. On prend cette valeur pour point de départ. On peut alors calculer pour η_y fixé arbitrairement à 0,5 (valeur théorique), les valeurs des modules de la matrice.

β) Le module longitudinal et le coefficient de Poisson

On utilise alors ces valeurs des modules de la matrice pour déterminer la valeur du module longitudinal moyen de la fibre et des valeurs que donnent les essais, en utilisant la loi des mélanges. On moyenne les valeurs trouvées puisque E_{f_x} est supposé constant. On utilise alors cette valeur pour calculer en inverse les modules longitudinaux et l'erreur relative qu'il y a avec les résultats des expériences. On minimise alors cette erreur en fonction de E_{f_x} et on trouve 241,5GPa.

On utilise alors la loi des mélanges pour calculer les modules équivalents pour un taux de fibre de 60% et on obtient les valeurs suivantes :

El(0,6)	ambient	70°	120°
sec	146,40	146,31	146,17
65%	146,28	146,27	146,01
85%	146,38	146,26	145,89

Figure 4-32 :

Matrice des modules longitudinaux moyens pour un taux de fibres de 60%(en GPa)

On vérifie alors l'hypothèse selon laquelle le module longitudinal est invariant avec l'humidité et la température et vaut 146,2GPa.

On remarque qu'on n'utilise pas le module longitudinal pour calculer les modules de la résine, car la contribution de la résine dans la loi des mélanges à la valeur du module longitudinal est négligeable devant le module longitudinal de la fibre : on ne peut être qu'imprécis sur le module de la résine.

En ce qui concerne, le coefficient de Poisson, on pratique de la même manière que pour le module transverse, en utilisant le fait que ν_f et ν_m sont supposés constants. On obtient alors une valeur de ν_f égale à 0,37 et de ν_m égale à 0,35, comme le suppose Chang dans [20].

On calcule avec ces valeurs et la loi des mélanges les ν_{lt} correspondant à taux de fibre de 60%.

vlt(0,6)	ambient	70°	120°
sec	0,36	0,37	0,36
65%	0,33	0,36	0,36
85%	0,37	0,36	0,39

Figure 4-33 :

Matrice des ν_{lt} moyens pour un taux de fibre de 60%

On est conscient du fait que les taux de fibre concernés sont très peu différents. Cependant on trouve des valeurs cohérentes avec les valeurs classiques de ν_f (0,35). On garde donc les valeurs que l'on a trouvés par résolution du système. De plus, l'influence du coefficient de Poisson sur le module de cisaillement de la matrice, quand on le fait varier autour de 0.35, est négligeable.

Remarque : Il y a deux valeurs qui sont mauvaises et qui ne seront pas prises en compte.

vm	0,35
vf	0,37
vlt	0,36

Figure 4-34 :

Matrice des coefficients de Poisson

χ) Le module de cisaillement plan

On utilise l'hypothèse forte d'isotropie de la matrice et on calcule directement les valeurs de G_m à partir des modules de la matrices calculés précédemment. On peut ainsi calculer avec la loi des mélanges la valeur du module de cisaillement de la fibre.

δ) Optimisation des paramètres : étude de sensibilité

On commence par fixer les paramètres de répartition des contraintes η_y et η_s à une valeur arbitraire (0,5 qui est une valeur classique). A partir des caractéristiques fibre déterminées précédemment, on calcule les caractéristiques matrice et le module E_{30} . On calcule alors l'erreur relative moyenne obtenue avec les résultats d'essai. On a alors les valeurs optimales suivantes :

η_y	0,5
η_s	0,5
E_{fy} (GPa)	12
E_{fx} (GPa)	240

Figure 4-35 :
Valeurs retenues

On effectue alors une étude de sensibilité de ces paramètres sur les erreurs relatives sur les valeurs des modules de cisaillement et de E_{30} , autour du point de fonctionnement déterminé donné dans le tableau précédent (0,5 ;0,5 ;12 ;240).

On commence alors par E_{fy} en faisant varier E_{fy} entre 8 et 14GPa. On obtient alors le graphique suivant :

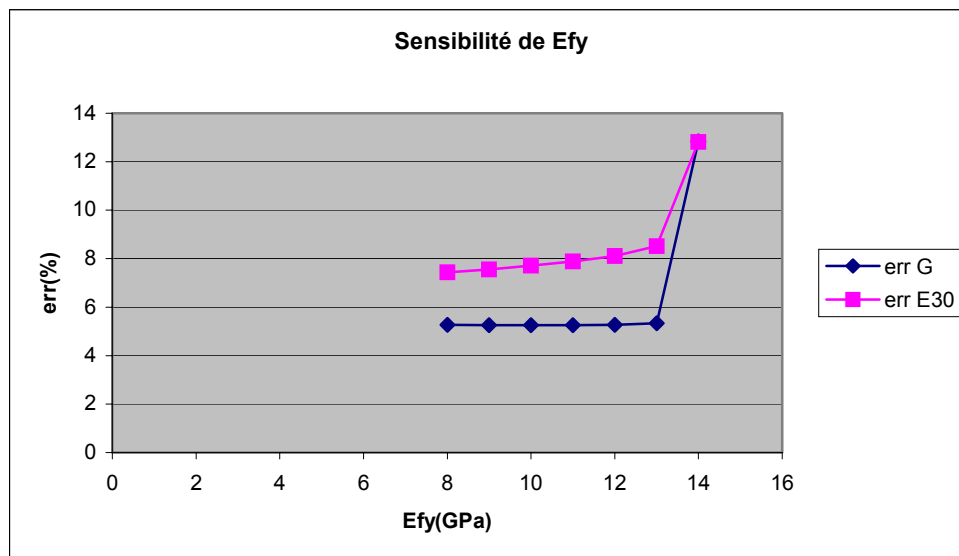


Figure 4-36:
Sensibilité de E_{fy} autour du point de fonctionnement

On s'aperçoit que la sensibilité de E_{fy} est négligeable vis à vis des erreurs. On le garde donc égal à 12GPa, comme on l'a déterminé plus haut.

On trouve dans la littérature, des valeurs autour de 11GPa pour E_{fy} : on a donc une bonne estimation.

On effectue le même travail avec E_{fx} . On obtient le graphique suivant :

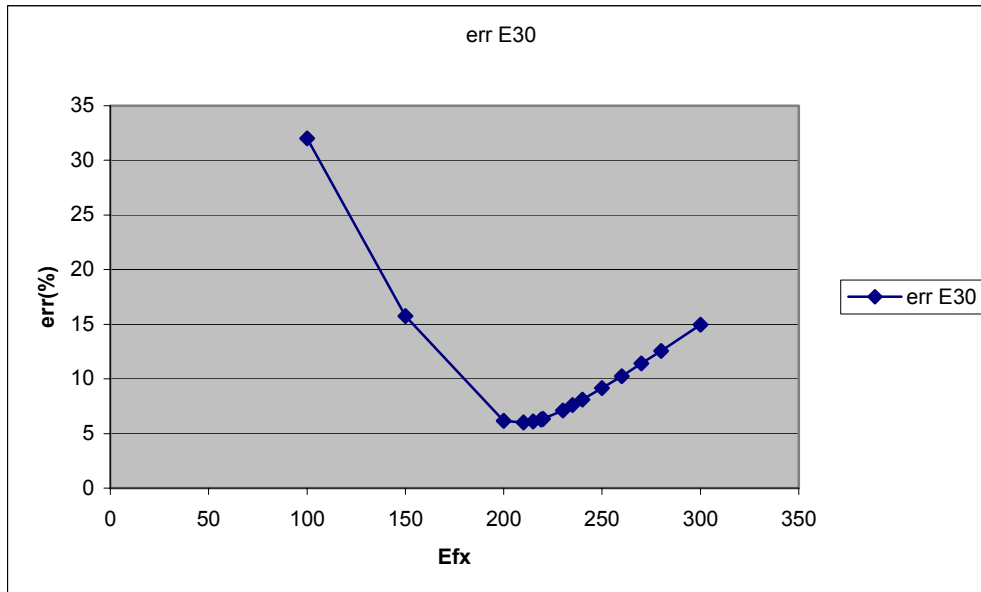


Figure 4-37 :
Sensibilité de E_{fx} autour du point de fonctionnement

Le meilleur résultat est obtenu pour une valeur de 210GPa.

Cependant, on fixe cette valeur à 240 GPa, car d'une part la différence d'erreur relative obtenue sur E_{30} est faible (8 % au lieu de 6 %) et d'autre part cette valeur correspond à la valeur qu'on a déterminée par caractérisation inverse plus haut. On constate de plus que cette valeur est inférieure de 36GPa à celle donnée par le constructeur (cf. 2.6.c).. On obtient donc une bonne approximation. On peut remarquer que pour la donnée constructeur de 276GPa, on obtient une erreur relative de 10%.

On réalise alors le même travail avec les paramètres de répartition des contraintes. On obtient alors les deux courbes suivantes :

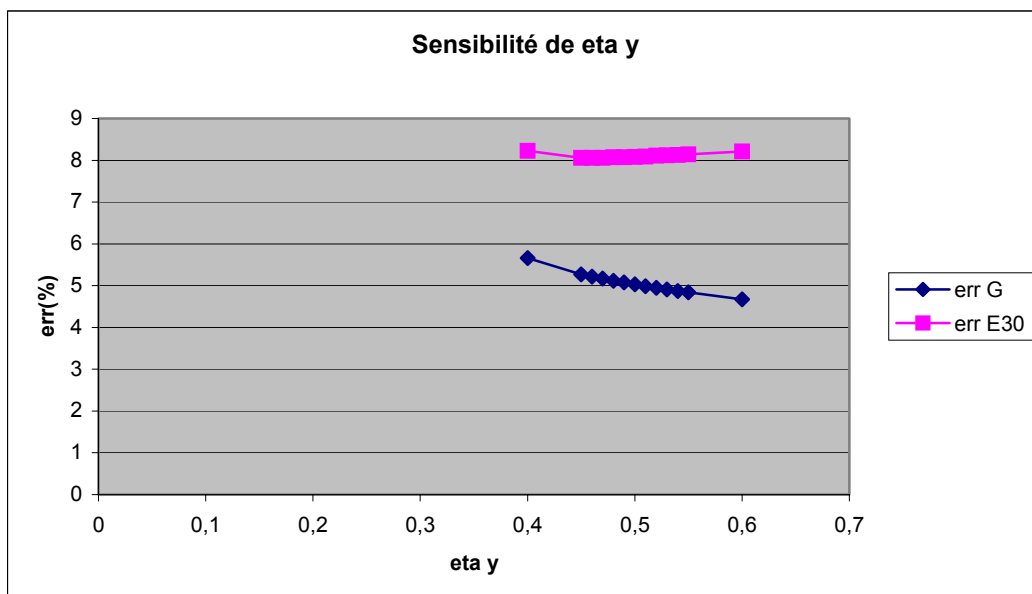


Figure 4-38 :
Sensibilité de η_y

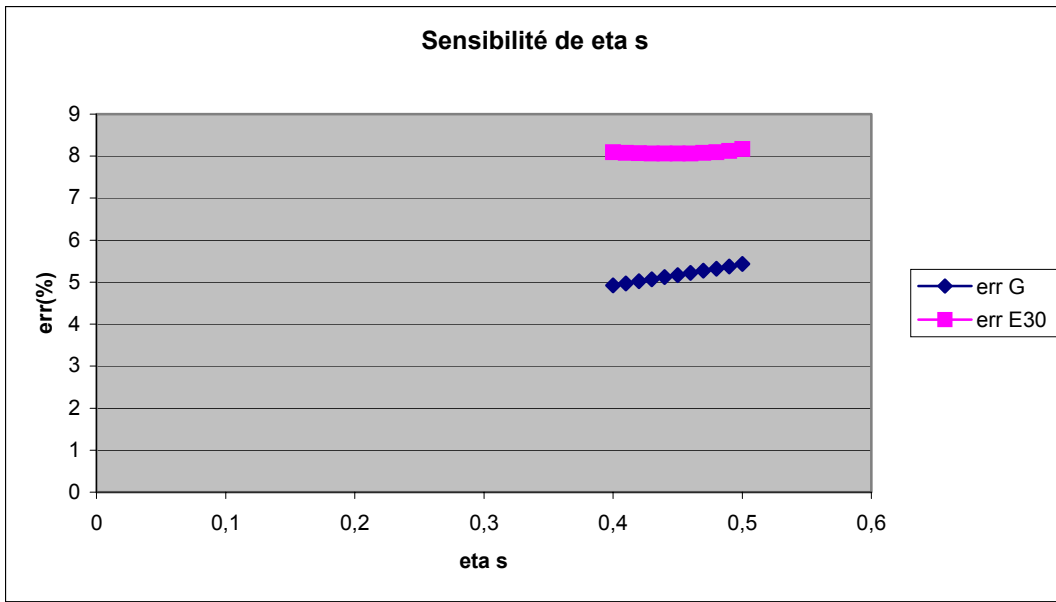


Figure 4-39 :
Sensibilité de η_s

Il apparaît donc que le meilleur couple est : $(\eta_y; \eta_s) = (0,47; 0,45)$. On garde $(0,5 ; 0,5)$ vu les sensibilités de chacun des deux paramètres sur les erreurs relatives.
Le graphique suivant schématise le processus de détermination des caractéristiques.

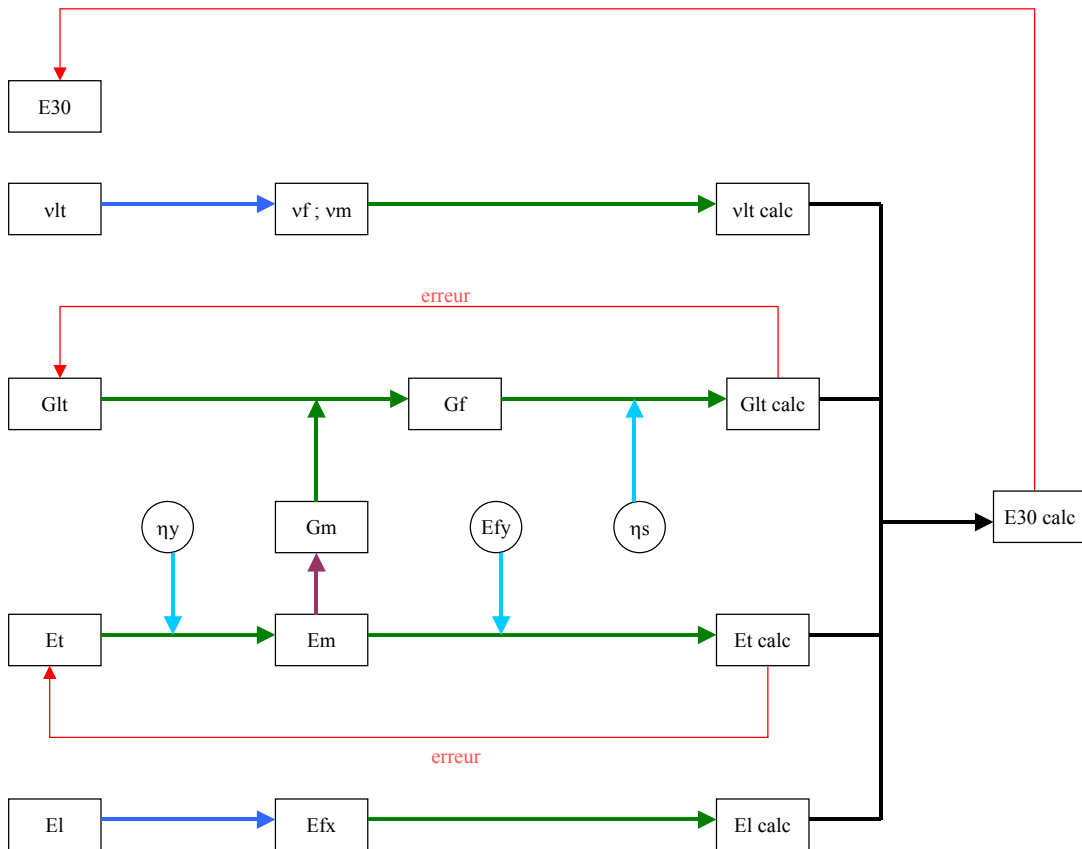


Figure 4-40 :
Schéma de détermination des caractéristiques

ε) Résultats sur les caractéristiques matrice

Les caractéristiques fibres étant fixées et l'optimisation étant réalisée, on obtient des valeurs pour les caractéristiques matrice E_m et G_m .

Em	ambiant	70°	120°
sec	3,69	3,45	3,11
65%	3,38	3,35	2,71
85%	3,63	3,33	2,41

Figure 4-41 :

Matrice des modules moyens de la résine (en GPa)

Gm	ambiant	70°	120°
sec	1,37	1,28	1,15
65%	1,25	1,24	1,01
85%	1,35	1,23	0,89

Figure 4-42 :

Matrice des modules de cisaillement moyens de la résine (en GPa)

On rappelle que la valeur de E_m donnée en 2.7. est 3,5GPa. On a donc une bonne estimation du module de la matrice. De plus, l'évolution des valeurs de ces modules avec la température et l'humidité est tout à fait cohérente, à 120°C, avec l'évolution attendue.

Quand on procède au calcul des erreurs relatives moyennes commises entre les valeurs mesurées de E_t , G_t et de E_{30} et celles recalculées en inverse à partir des caractéristiques fibre et matrice, on obtient les résultats suivants :

	erreur(%)
Et	1,23
Gt	6,05
E30	8,11

Figure 4-43 :

Tableaux des erreurs relatives suite à l'étude de sensibilité

On en déduit donc que les caractéristiques fibre et matrice calculées, précédemment selon les équations données plus haut sont acceptables, vu les faibles niveaux d'erreur.

Remarque : Le module de cisaillement des fibres apparaît comme un résultat de calcul ; sa valeur moyenne est 17GPa.

Le graphique suivant est une vue 3D du comportement du module de la résine en fonction de la température et de l'humidité.

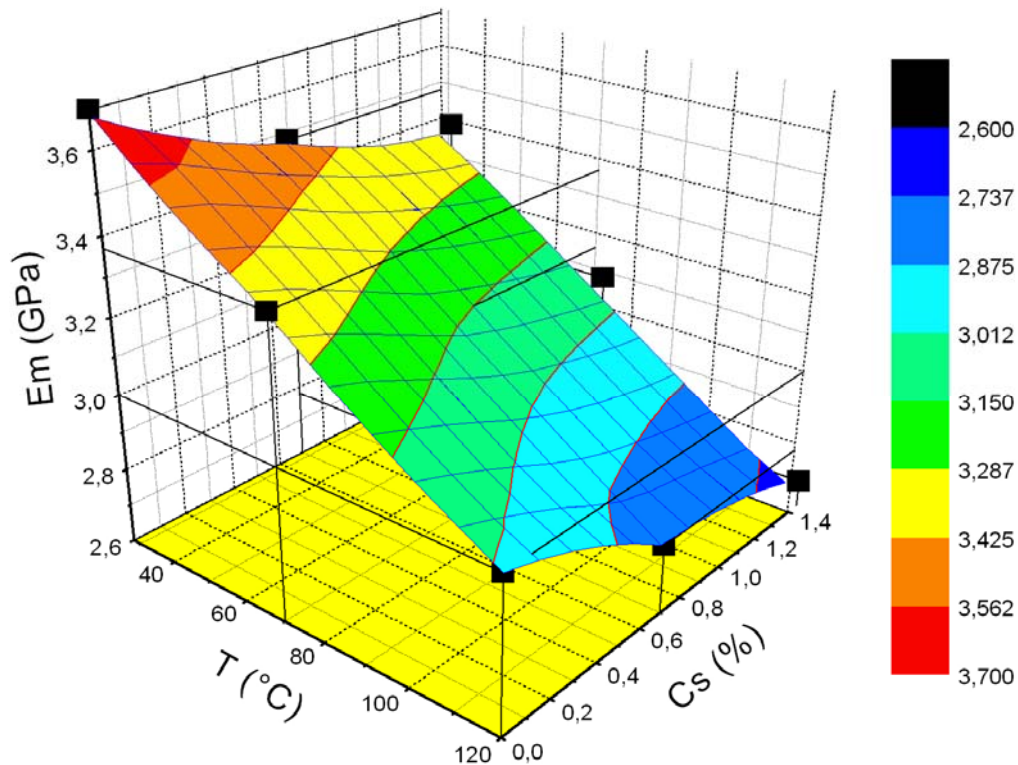


Figure 4-44 :

Vue 3D du comportement de E_m en fonction de la température et de quantité en % d'eau reprise par la résine

4.3.d. Modélisation du comportement de la matrice

On utilise alors ici la modélisation de Chang.

La valeur de E_m dans l'état ambiant et sec va servir de référence car c'est le seul état par lequel nos éprouvettes sont toutes passées et qu'elle est représentative des conditions de fabrication et d'essai des éprouvettes ; on exprimera alors tous les modules de rigidité de la matrice en fonction de cette valeur, que l'on vient de calculer. On a donc $E_m^0 = 3,17GPa$.

On utilise la température de simple ramollissement à la place de la température de transition vitreuse pour calculer le paramètre adimensionnel \bar{T} . Avec les valeurs de température de simple ramollissement en kelvin donnée en 4.2., on obtient les valeurs suivantes pour \bar{T} :

T barre	ambiant	70°	120°
sec	1,000	0,904	0,795
65%	0,938	0,844	0,733
85%	0,905	0,813	0,700

Figure 4-45 :

Matrice du paramètre \bar{T}

On détermine alors l'exposant β_E par régression linéaire, en utilisant le fait que :

$(E_m = \bar{T}^{\beta_E} E_m^0) \Leftrightarrow \ln\left(\frac{E_m}{E_m^0}\right) = \beta_E \bar{T}$. On visualise aussi par deux droites la bande des +/-5% d'écart.

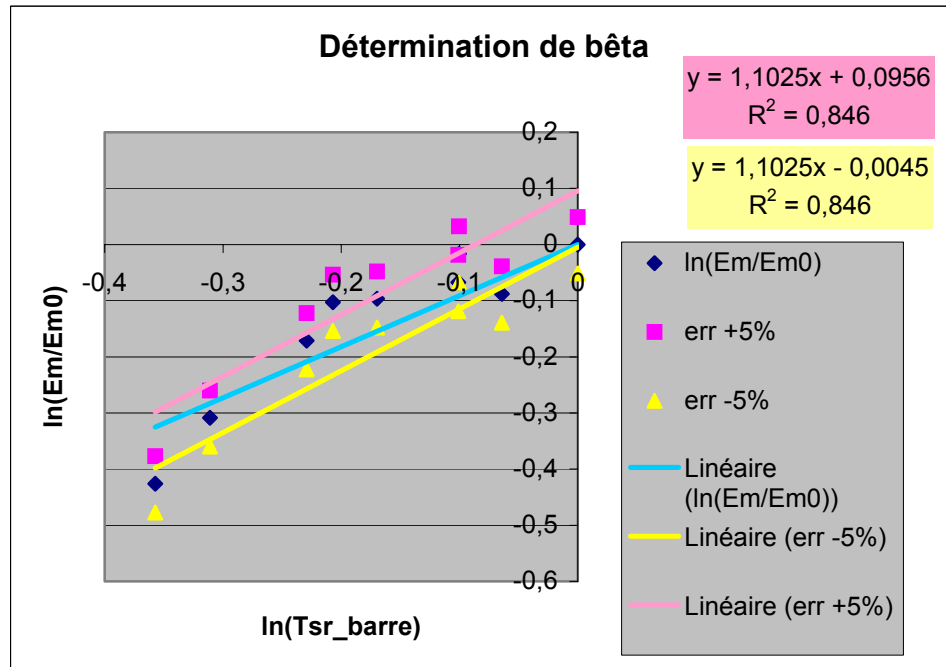


Figure 4-46 :
Détermination de bêta

On obtient donc $\beta_E = 0,9093$.

On remarque qu'on a imposé que la droite passe par l'origine, ce qui explique que celle-ci ne soit pas parallèle aux droites d'erreur.

On constate de plus que la droite ainsi définie se trouve, quasiment dans sa totalité dans la bande des +/-5% d'écart. Le modèle utilisé est donc satisfaisant.

On a bien-sûr la même loi pour le module de cisaillement avec $G_m^0 = 1,37GPa$, d'après notre hypothèse d'isotropie de la matrice.

Les valeurs de E_m et de G_m calculées à partir de ce modèle sont données dans les deux tableaux suivants :

Em(modèle)	ambient	70°	120°
sec	3,69	3,37	3,00
65%	3,48	3,16	2,78
85%	3,37	3,06	2,67

Figure 4-47 :
Matrice des modules moyens de la matrice issus du modèle (en GPa)

Gm(modèle)	ambiant	70°	120°
sec	1,37	1,25	1,11
65%	1,29	1,17	1,03
85%	1,25	1,13	0,99

Figure 4-48 :

Matrice des modules de cisaillement moyens de la résine issus du modèle (en GPa)

On réalise alors une erreur de 2,69% sur le calcul en inverse du module transverse et une erreur de 6.63% sur le calcul en inverse du module de cisaillement.

On représente ci-dessous une vue 3D du comportement de E_m sur lequel apparaisse les valeurs issues du modèle.

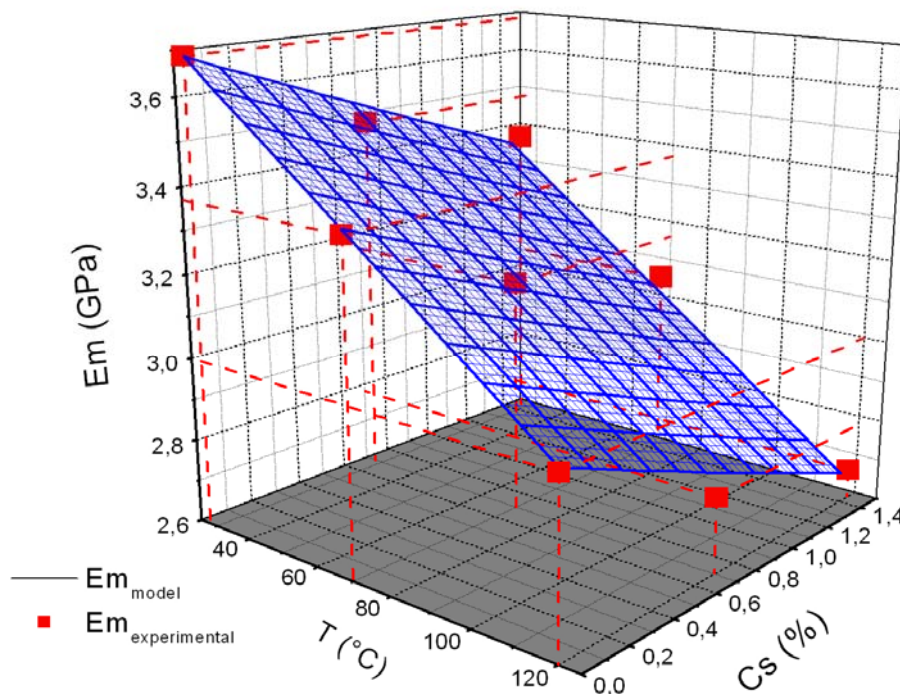


Figure 4-49 :

Vue 3D du comportement du module de la matrice et de ces valeurs issues du modèle

4.3.e. Conclusion sur les essais de caractérisation

Les essais mécaniques ont donc mis en évidence l'influence de l'eau sur les caractéristiques mécaniques : la présence d'eau dégrade ces caractéristiques. Cette dégradation est nettement plus sensible à température élevée ; on peut relier ceci à la présence d'une seconde pente sur la courbe $G'(T)$, mis en avant par les essais DMA.

Si on suppose que la matrice est isotrope et que les caractéristiques des fibres sont invariantes avec l'humidité et la température, on peut modéliser correctement le comportement des caractéristiques mécaniques des éprouvettes en utilisant :

- pour le module transverse et le module de cisaillement plan, la loi des mélanges par axe modifiée de Tsai et Hahn, les caractéristiques de la matrice suivant un modèle de Chang ;
- un module longitudinal constant ;
- un coefficient ν_{lt} constant.

Le modèle de Chang est utilisé ici avec la température de simple ramollissement.

On obtient alors :

- une très bonne approximation pour le module transverse (1,23% d'erreur) ;
- une moins bonne approximation pour le module de cisaillement (6,05% d'erreur), ce qui peut être dû à la difficulté de caractérisation de G_{lt} (non-linéarités).

On présente les paramètres du modèle.

Em0(GPa)	3,69
Gm0(GPa)	1,37
β_e	0,91
β_g	0,91
Efy(GPa)	240
Efx(GPa)	12
ν_f	0,37
Gf(GPa)	17
η_y	0,5
η_s	0,5

Figure 4-50 :

Tableau récapitulatif des paramètres

4.3.f. Rupture

Les essais des éprouvettes à 0°, +/-45° et +/-30°, se sont déroulés jusqu'à rupture.

Pour les éprouvettes à 90°, les ruptures sont nettes.

On peut constater qu'en général, pour les essais se déroulant à l'ambiante et à 70°C, la rupture a lieu au niveau des talons. Par contre pour les essais à 120°C, les ruptures ont lieu en général au milieu de l'éprouvette.

On donne ci-dessous la matrice des contraintes moyennes de rupture :

Rupture	ambient	70°	120°
sec	65,33	79,68	46,35
65%	46,35	46,20	37,82
85%	50,89	46,39	37,01

Figure 4-51 :

Matrice des contraintes moyennes de rupture des éprouvettes à 90°

On place ces points sur un graphique.

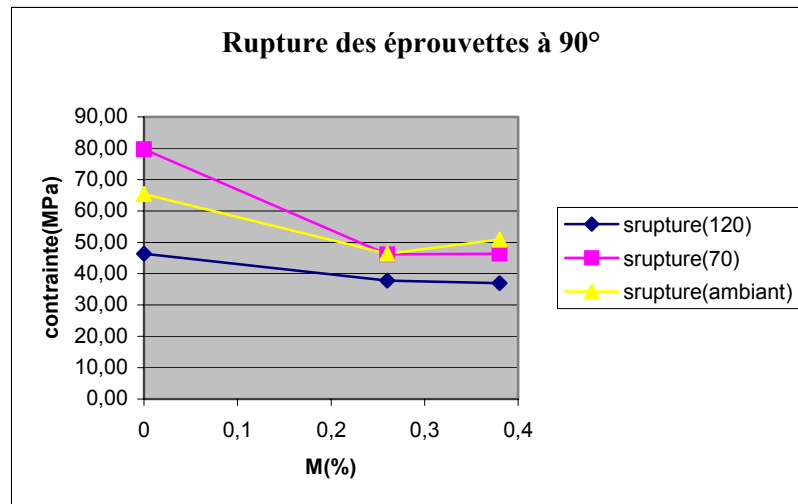


Figure 4-52 :

Graphique donnant les contraintes de rupture en fonction de l'humidité

On constate qu'on ne peut pas traiter les données relatives aux essais à température ambiante et à 70°C.

On se place alors à 120°C. On note alors une chute de la contrainte à rupture de 18% entre l'état sec et l'état saturé à 65% et de 20% entre l'état sec et l'état saturé à 85%.

4.4. Récapitulatif des modèles

On peut modéliser l'évolution de la température de simple ramollissement (T_{sr}) par la loi exponentielle décroissante suivantes :

$$T_{sr} = T_{sr}^0 \exp(-\alpha M)$$

avec $T_{sr}^0 = 459K$, $\alpha = 0,0737$ et M le pourcentage d'eau repris par la matrice.

En ce qui concerne les caractéristiques mécaniques, on fait les hypothèse suivantes :

- la résine est isotrope ;
- la fibre est insensible à la température et à l'humidité.

On peut alors modéliser l'évolution du module transverse par :

$$\frac{V_f + \eta_y V_m}{E_t} = \frac{V_f}{E_{f_y}} + \eta_y \frac{V_m}{(\bar{T})^{\beta_E} E_m^0}$$

avec $\eta_y = 0,5$, $E_{f_y} = 12GPa$, $E_m^0 = 3,61GPa$, $\beta_E = 0,91$ et $\bar{T} = \frac{T_{sr}(M) - (T_{essai} - T_{ambient})}{T_{sr}(M=0)}$.

On modélise alors l'évolution du module de cisaillement plan par :

$$\frac{V_f + \eta_s V_m}{G_{lt}} = \frac{V_f}{G_f} + \eta_s \frac{V_m}{(\bar{T})^{\beta_G} G_m^0}$$

avec $\eta_s = 0,5$, $G_f = 17GPa$, $G_m^0 = 1,37GPa$, $\beta_G = 0,91$.

Le module longitudinal est constant et vaut 146,2GPa, tandis que ν_{lt} est constant aussi et vaut 0,36 pour un taux de fibre de 60%.

PARTIE V :

Conclusion et perspectives

Cette étude a permis dans un premier temps la réalisation d'une synthèse sur les modèles utilisés pour décrire l'évolution de plusieurs caractéristiques thermiques et mécaniques face à l'absorption d'eau dans les composites. En particulier, elle a mis en avant les liens qui existe entre transition vitreuse et caractéristiques mécaniques.

Dans cette optique, une campagne d'essais assez lourde a été mise en place sur le composite carbone/époxy IM7/977-2. Il est intéressant de noter que la phase de préparation des essais s'est déroulée sur quatre mois entre la fabrication de plus de 200 éprouvettes et des talons (drapage et découpe), le collage des talons avec un outil conçu spécialement, la fabrication d'un four pour les essais à chaud et le conditionnement des éprouvettes.

Cette campagne d'essai s'est alors scindée en deux parties : essais sur la température de transition vitreuse et essais de caractérisation mécanique. Elle s'est déroulée sur environ un mois.

Ainsi, cette démarche a permis de suivre les éprouvettes depuis leur fabrication (à l'état de préimprégné) jusqu'à leur essais, ce qui rend possible une exploitation sérieuse des résultats d'essai. Cette phase de l'étude a duré environ un mois. A partir de l'état de l'art effectué auparavant, on a pu alors modéliser le comportement, vis-à-vis de l'absorption d'humidité de la transition vitreuse, grâce à la température de simple ramollissement. Il en est de même pour les modules élastiques, cette fois ci en s'appuyant sur des lois micromécaniques, du composite considéré. De plus, les deux modèles sont liés par la dépendance des modules de la résine vis-à-vis de la température de simple ramollissement.

On constate alors un abattement de 35% sur les modules de la résine issus du dépouillement (28% selon le modèle) entre l'état sec et ambiant, et, l'état saturé à 85% HR et à 120°C.

Dès lors, afin d'affirmer ou d'infirmer les modélisations mises en avant, on peut envisager de reprendre cette étude avec des conditionnements d'humidité différents, en utilisant la démarche suivie dans ce projet.

Les essais réalisés étaient des essais statiques. On pourrait poursuivre cette étude en envisageant la mise en place d'essais sur des éprouvettes ayant subies un vieillissement humide sous des sollicitations en fluage.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] <http://www.psrc.usm.edu/french/dsc.htm>
- [2] <http://www.psrc.usm.edu/french/tg.htm>
- [3] <http://www.eudil.fr/sm/materiaux/analyse.html>
- [4] http://www.ecnantes.fr/Fr/Recherche/MecaMater/Structures/ErwanVerron/Cours/Generalites_polymeres.pdf
- [5] [Barrau J.J.] Calcul des structures en matériaux composites, Polycopié UPS
- [6] [Bauwens J.C.] Two nearly equivalent approaches for describing the non-linear creep behavior of glassy polymers
- [7] [Brunsell A.R.] l'absorption d'eau dans les matériaux composites à résine organique
- [8] [Carrega M., 1999] Les polymères, de la molécule à l'objet
- [9] [Caskey G.R. et Phillinger W.L., 1975] Effect of trapping on hydrogen permeation
- [10] [Carter F.G et Kibler K.G., 1978] Langmuir type model for anomalous moisture diffusion in composite resins
- [11] [Choi et al., 2001] Hygroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments
- [12] [Crank J., 1956] The mathematic of diffusion
- [13] [Dallemagne G., 1994] Etude de l'influence de l'environnement hygrothermique sur la sensibilité aux premiers endommagements interfaciaux des composites Carbone/Epoxy
- [14] [Dellsai R. et Whiteside J.B., 1978] Effect of moisture on epoxy resin and composites, *Composite Materials-Environmental Effects*
- [15] [Dewimille B., 1984] Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verre résine époxy
- [16] [Didierjean S., 2003] Rapport DCR/SE, 27012/1
- [17] [Didierjean S., 2003] Modélisation de la reprise hydrique sur matériaux composites carbone/epoxy, JNC13
- [18] [EADS CCR, 1998] Rapport 2001-63813/1-DCR/MP, Vieillissement humide des composites à résine organique, synthèse de l'existant au sein de l'aérospatiale
- [19] [Ferry J.D.,1970] The viscoelastic properties of polymers

- [20] [Fu-Kuo Chang, Iqbal Shahid. Et Roger A. Engdahl, 1989] Predicting moduli and strengths reduction of unidirectional graphite/epoxy composites due to the hygrothermal effects
- [21] [Gates T.S. et Sun C.T., 1991] An elastic/viscoplastic constitutive model for fiber reinforced thermoplastics composites
- [22] [Gates T.S., 1992] Matrix dominated stress/strain behavior in polymeric composites : effect of hold time, non-linearity and rate dependency
- [23] [GFP , 1979] Propriétés physiques des polymères. Mise en œuvre
- [24] [GFP, 1988] Matériaux composites à base de polymères
- [25] [Friedrich C., 1991] Relaxation and retardation functions of the Maxwell model with fractional derivatives
- [26] [Gramoll K.C., Dillard D.A. et Brinson H.F., 1989] A stable numerical solution method for in-plane loading of non-linear viscoelastic laminated orthotropic materials
- [27] [Guillermin C.] LEMD – Schneider Electric SA
- [28] [Gurtin M.E. et Yatomi C., 1979] On a model for two phase diffusion in composite materials
- [29] [Hasley G., White H.J. et Eyring H., 1945] Text.Res J. 15,295.
- [30] [Heymans N., Hellinckx S. et Bauwens J.C] Analytical and fractal descriptions of non-linear mechanical behavior of polymers
- [31] [Hilaire et Dewas, 1985] Vieillessement humide des composites carbone-epoxy
- [32] [Hu Huiwen et Sun C.T., 2001] Moisture-Temperature equivalence in physical aging of polymeric composites
- [33] [Kelley F.N. et Bueche F, 1961] J. Appl. Polym. Sci.
- [34] [Kervadec D., Chermant J.L., 1993] Fluage et microstructure du SiC/MLAS1D
- [35] [Lachaud F., 2001] Conception-Calcul-Fabrication des structures composites, Résumé de cours ENSICA
- [36] [Lai J., 1995] Non-linear time dependent deformation behaviour of high density polyethylene
- [37] [Leaderman H., 1943] Elastic and creep properties of filamentous materials and other high polymers, *The Textile Foundation, Washington DC*
- [38] [Lou Y.C. et Shapery R.A., 1971] Viscoelastic characterization of a non-linear fiber reinforced plastic
- [39] [Morin D., 2003] Rapport de stage à Hexcel Composites ENSICA
- [40] [ONERA, 1984] Rapport technique 8/3521 M : Analyse thermomécanique dynamique des composites à matrice époxyde : module de torsion et transition vitreuse

- [41] [Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J. et Williams R.J.J., 2002] Thermosetting Polymers
- [42] [Pasricha A., Tuttle M.E. et Emery A.F., 1995] Time dependent response of IM7/5260 composites subjected to cyclic thermo-mechanical loading
- [43] [Schieffer A., 2003] Modélisation multiéchelle du comportement thermo-mécanique des CMO et prise en compte des effets du vieillissement thermique
- [44] [Shen H. et Springer S., 1976] Moisture absorption and desorption of composite
- [45] [Sun C.T. et Chen J.L., 1989] A simple flow rule for characterizing non-linear behavior of fiber composites
- [46] [Tcharkhtchi et al., 1999] Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks
- [47] [Tsiai S.W. et Hahn H.T., 1980] Introduction to composite materials
- [48] [Verdu J., 1990-a] Plastiques, vieillissement physique, *Techniques de l'ingénieur*, 1990, A3150
- [49] [Verdu J., 1990-b] Plastiques, vieillissement chimique, *Techniques de l'ingénieur*, 1990, A3151
- [50] [Vinet A., 1997] Identification d'une loi de comportement viscoélastique-viscoplastique pour des stratifiés aéronautiques. Prévission du comportement à long terme à l'aide d'essais accélérés,
- [51] [Weitsman Y., 1989] A continuum diffusion model for viscoelastic materials
- [52] [Weitsman Y., 1990b] Moisture in composites : Sorption and damage, Fatigue of composite materials
- [53] [William M.C., Landel R.F., Ferry J .D., 1955]
- [54] [Zapas L.J. et Crissman J.M., 1984] Creep and recovery behaviour of ultra high molecular weight polyethylene in the region of small uniaxial deformations

ANNEXE

Annexe 1 : Les résines époxy

Annexe 2: Modèle de réaction/diffusion

Annexe 3 : Protocole expérimental

Annexe 4 : Méthodes de dépouillement utilisées

Annexe 5 : La viscoélasticité

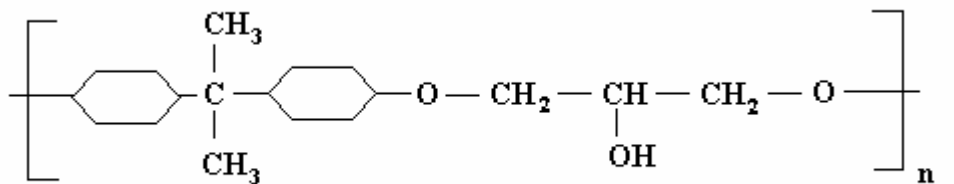
Annexe 6 : Comportement mécanique des composites

Annexe 7 : Présentation de l'entreprise

ANNEXE 1 : Les résines époxy

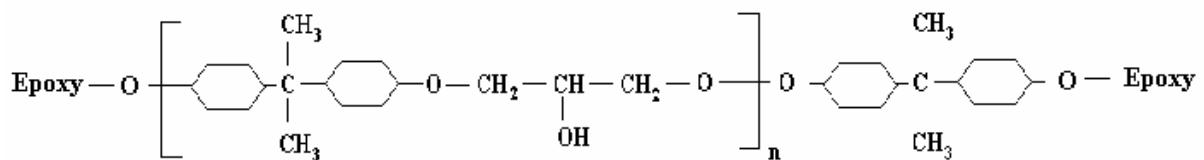
Il s'agit ici de donner un aperçu de base de la chimie de formation des résines époxy.
Pour cela, on a pris l'exemple de la formation d'un réseau linéaire, à base de bisphénol A.

La molécule de base est un polymère de faible masse moléculaire :

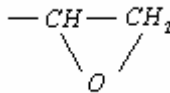


Polymère de base

On lui rajoute alors des groupes époxy aux deux bouts : on fabrique ainsi le prépolymère.



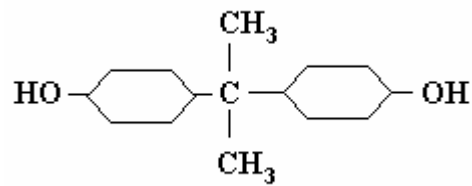
Prépolymère diépoxy



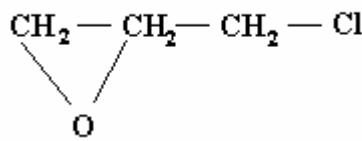
Epoxy

'n' peut atteindre 25.

Ce prépolymère s'obtient par réaction entre du bisphénol A avec de l'épichlorhydrine, catalysée par de la soude.

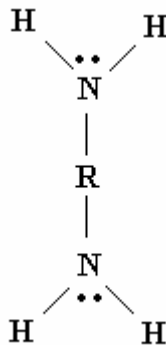


Bisphénol A



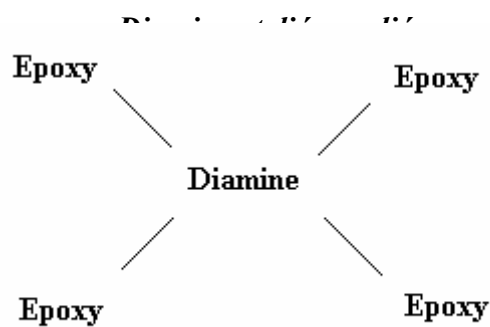
Epichlorhydrine

Le deuxième composant est le diamine.

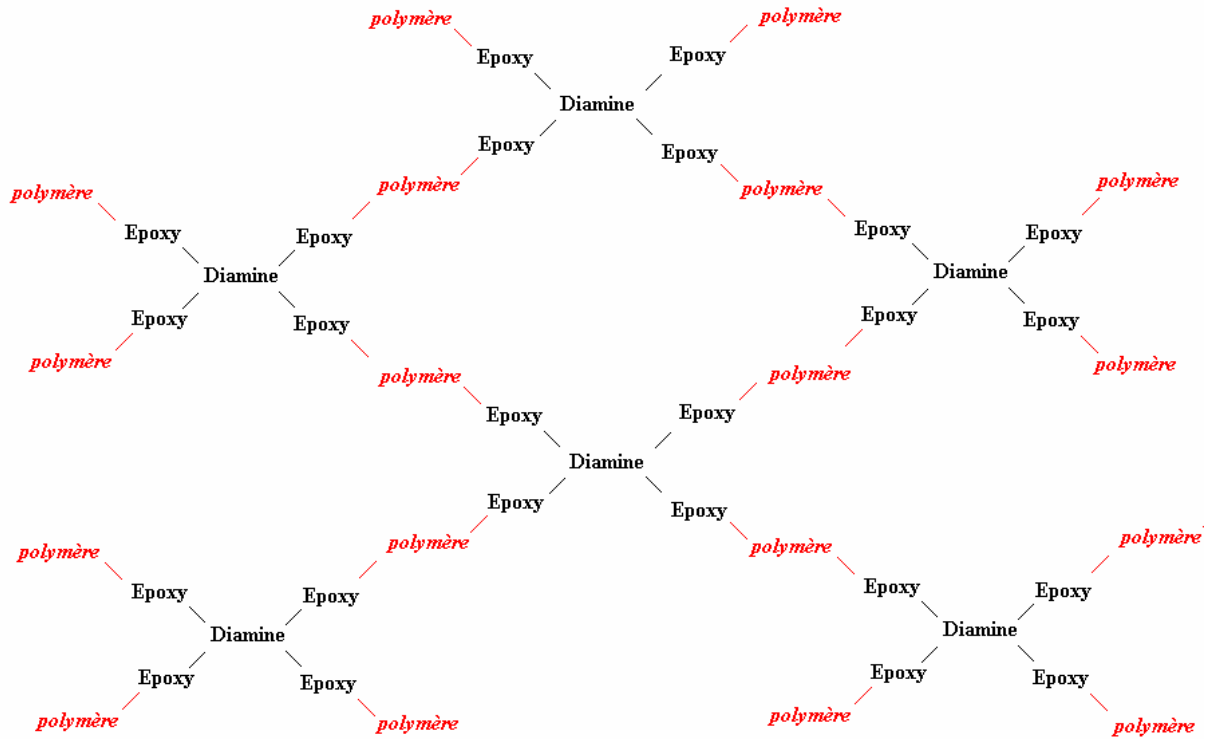


Diamine
(*R est un radical*)

Ensuite, on mélange diamine et diepoxy, de sorte que les groupes époxy soient liés à une amine :

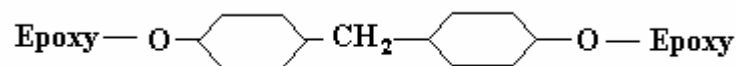


On obtient alors un réseau où les prépolymères diépoxy sont liés entre eux à partir des fonctions époxy et des diamines. C'est un réseau réticulé de la forme :



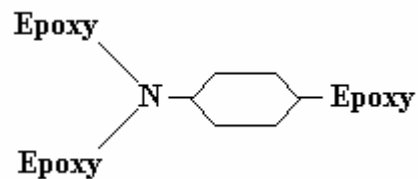
Réseau réticulé

Notre résine, la 977-2 ou M72, contient un prépolymère diépoxy (ou difonctionnel) à base de bisphénol F : c'est le DGEBF (DiGlycidyl Ether de Bisphénol F).



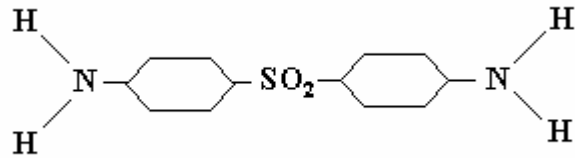
DGEBF

Elle contient en plus un prépolymère triépoxy (ou trifonctionnel) : le TGPAP (TriGlycidylether Para AminoPhénol).



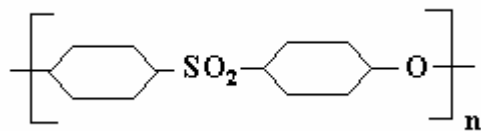
TGPAP

La fonction diamine est le DDS (Diamino DiphenylSulfone) et c'est le diphenylsulfone qui est le radical R. La fonction diamine joue le rôle du durcisseur. C'est cette molécule qui va lier les prépolymères diépoxy et triépoxy entre eux.



DDS

Enfin, on trouve dans la résine M72, une molécule qui sert à améliorer la tenue au choc : le PES (PolyEtherSulfone).



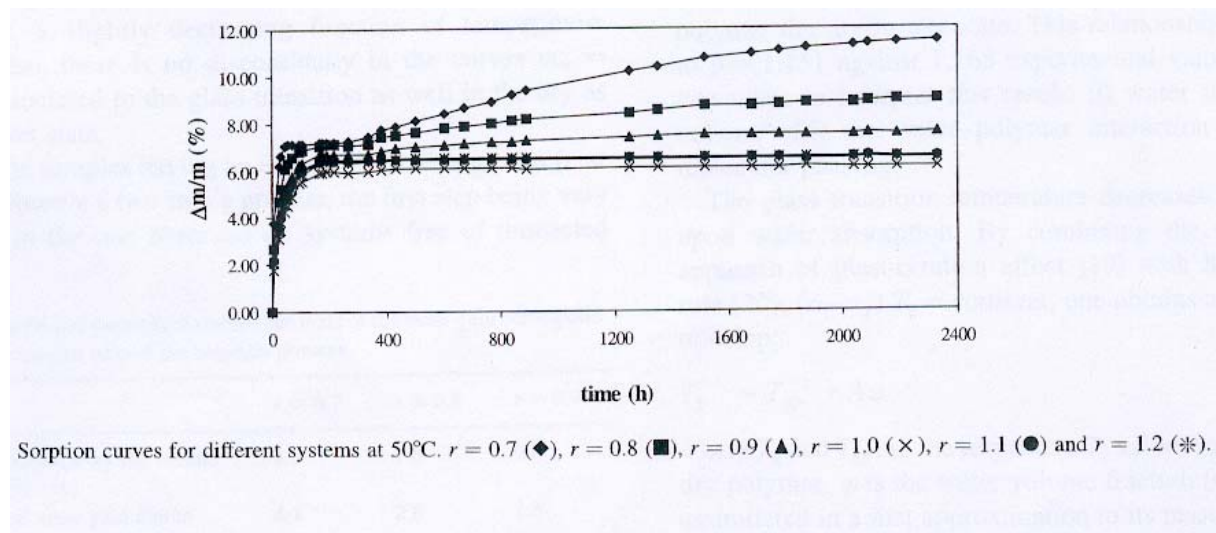
PES

ANNEXE 2 : Modèle de réaction/diffusion

Parallèlement aux tâches dédiées au sujet du stage, il a été réalisé quelques travaux concernant les modèles de diffusion de l'eau dans les composites, en particulier celui qui fait intervenir l'hydrolyse, tel qu'il a été présenté en 2.2.e.

a) Taux de réticulation

D'après [46], la cinétique de diffusion de l'eau est fonction du taux de réticulation, et plus particulièrement, de la quantité de fonctions époxy libre, c'est-à-dire non réticulée. Les auteurs mettent en évidence l'apparition très nette d'un second plateau dans les courbes de cinétique de diffusion quand le rapport, r , amine sur époxy est inférieur à 1.



Courbe d'absorption d'humidité, pour des échantillons avec différents rapport amine/époxy (D'après [46])

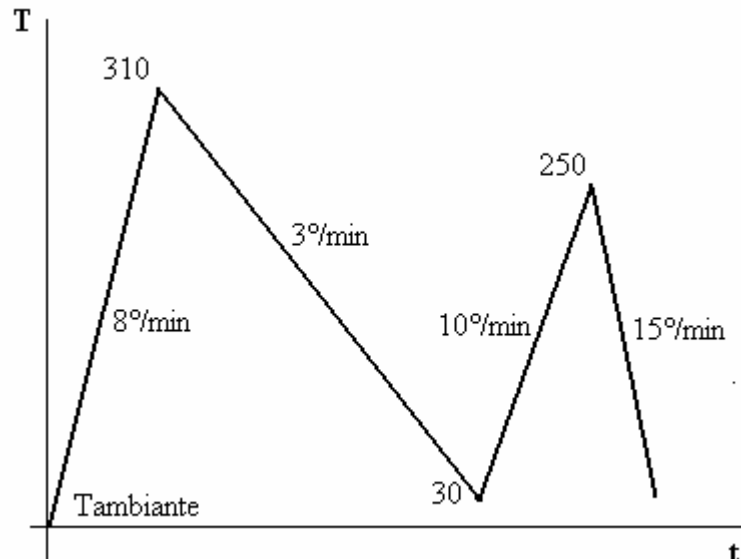
On constate donc, pour r inférieur à 1, l'apparition d'un second plateau, comme cela est noté en 2.2.. Ce phénomène est alors attribué à un équilibre hydrolytique entre l'eau et les fonctions oxiranes non réticulées. Comme tous les réactifs et produits ne sont pas en quantité illimités, la réaction atteint un équilibre et, donc un plateau secondaire.

Expérience :

Pour avoir une idée du taux de réticulation, des mesures ont été réalisées avec le DSC (SETARAM DSC 131) de l'ENSICA sur des morceaux de préimprégné purs et sur des échantillons de composite. Le but était de comparer l'état de la réaction exothermique de polymérisation dans les échantillons de composites par rapport aux morceaux de préimprégné (donc non polymérisé). Les échantillons de composite n'ont subi aucun vieillissement et ont été laissés à l'air ambiant.

Pour cela, il a fallu adopter un cycle de température adéquat. Après plusieurs essais, on a choisi le cycle suivant :

- une montée de la température ambiante à 310°C, selon une rampe de pente 8°C/min ;
- une descente jusqu'à 30°C à 3°C/min, pour que la consigne soit respectée ;
- une montée jusqu'à 250°C à 10°C/min ;
- la descente finale à 15°C/min.



Cycle de température utilisé sur le DSC

La première montée en température doit permettre de voir la réaction de polymérisation ; au passage, en ce qui concerne les échantillons de composites, la transition vitreuse (transition principale, transition α) doit apparaître. La deuxième montée en température sert à quantifier le niveau de recuisson, du au premier passage.

Le cycle de température adopté est très bien suivi par l'appareil.

Résultats et interprétations :

Pour les échantillons de préimprégnés, il apparaît un pic de chaleur dégagée qui est compris entre 175°C et 250°C. Cependant, les valeurs de ce maximum varient entre -10mW et -3mW ; par conséquent, on ne peut pas dire que la réaction soit exothermique.

On peut expliquer ces résultats par le fait que les échantillons de préimprégnés utilisés pesaient entre 30 et 40mg, du fait du volume des creusets disponibles. Comme un morceau de préimprégné contient en masse environ 30% de résine, il n'y avait que 9 à 12 mg de résine dans les échantillons, alors que la notice d'utilisation de l'appareil donne un exemple de réaction de polymérisation avec un bloc de résine de 60mg. Néanmoins, le pic constaté correspond bien à la polymérisation.

Par ailleurs, on peut se demander si le fait d'aller jusqu'à 310°C, ne dégrade pas la résine et que par conséquent le pic observé ne serait pas aussi due à une autre réaction exothermique.

En ce qui concerne, les échantillons de composites, aucun pic de polymérisation n'a pu être constatée. Ceci est sûrement dû à la faible quantité de résine introduite et à la sensibilité du DSC.

Par contre, la transition vitreuse a pu être notée et mesurée. Pour les deux échantillons testés, elle est quasiment identique au premier et au deuxième passage, bien que moins chaotique au premier passage qu'au second, et la température centrale est comprise entre 140 et 142°C.

Par conséquent, du fait de la stabilité apparente de la température de transition vitreuse, il semble que les échantillons de composite aient bien été polymérisés que la dégradation envisagée n'est pas trop importante ou bien n'est pas lieu.

Ainsi, pour les échantillons introduits, trop faibles en masse, il a été impossible de quantifier le degré d'avancement exact de la réaction de polymérisation ; le taux de non-réticulation est inférieur au seuil de détection de l'appareil utilisé.



Photo 12 :
Le DSC de l'ENSICA

β) Numérisation du système

Nous avons affaire à un système d'équation aux dérivées partielles non linéaire. On rappelle qu'il s'écrit avec les notations données en 2.2.e. :

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_h c E + k_r A \\ \frac{\partial A}{\partial t} = k_h c E - k_r A \\ \frac{\partial E}{\partial t} = k_r A - k_h c E \end{cases}$$

En remarquant que $\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial t} = 0$, ce système s'écrit :

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial A}{\partial t} \\ \frac{\partial A}{\partial t} = k_h (E_0 - A) c - k_r A \end{cases}, \text{ où } E_0 \text{ est la quantité d'époxy initial (liée au taux de réticulation).}$$

Il est ressorti de l'entretien avec Michel Salaun, professeur de mathématiques spécialisé en analyse numérique, à l'ENSICA, qu'une manière simple de numériser ce système est d'utiliser une discrétisation spatio-temporelle avec un schéma plutôt implicite, vu les durées d'expérience ; plus précisément, tout ce qui est linéaire, est traité de manière

implicite et tout ce qui est non linéaire (le produit des concentration dans la seconde équation) est traité de manière explicite.

Pour une variable x , telle que $x_j^n \approx x(n\tau, jh)$, où j est l'indice dédié à l'espace, n l'indice dédié au temps, h le pas d'espace égal à l'épaisseur de l'éprouvette e divisé par le nombre de maille J et τ le pas spatial égal à la durée de l'expérience T divisée par le nombre de maille N , la dérivée temporelle s'écrit : $\frac{\partial x}{\partial t} \approx \frac{1}{\tau}(x_j^{n+1} - x_j^n)$; la dérivée seconde spatiale va s'écrire : $\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} \approx \frac{1}{h^2}(x_{j-1}^{n+1} - 2x_j^{n+1} + x_{j+1}^{n+1})$. L'indice j varie entre 1 et J tandis que n varie entre 1 et N ; l'instant $t = 0$ correspond alors à $n = 1$.

Ainsi, quand on discrétise alors le système précédent selon un schéma « quasi implicite », on obtient :

$$- \begin{cases} \frac{1}{\tau}(c_j^{n+1} - c_j^n) = \frac{D}{h^2}(c_{j-1}^{n+1} - 2c_j^{n+1} + c_{j+1}^{n+1}) - \frac{1}{\tau}(A_j^{n+1} - A_j^n) \\ \frac{1}{\tau}(A_j^{n+1} - A_j^n) = k_h E_0 c_j^{n+1} - k_h c_j^n A_j^n - k_r A_j^{n+1} \end{cases} \text{ pour } j \in [2; J-1] \text{ et } n \in [2; N-1] ;$$

$$- c_j^1 = c_i \text{ et } A_j^1 = A_0 \text{ pour tout } j ;$$

$$- c_1^n = c_J^n = c_m \text{ pour tout } n > 1.$$

On a donc fait pour la non-linéarité l'approximation suivante : $k_h(E_0 - A)c \approx k_h E_0 c_j^{n+1} - k_h c_j^n A_j^n$.

On pose alors $\eta = \tau \frac{D}{h^2}$, $K_h = \tau k_h$ et $K_r = \tau k_r$. Le système suivant s'écrit alors :

$$- \begin{cases} (-\eta)c_{j-1}^{n+1} + (1+2\eta)c_j^{n+1} + (-\eta)c_{j+1}^{n+1} + A_j^{n+1} = c_j^n + A_j^n \\ (-K_h E_0)c_j^{n+1} + (1+K_r)A_j^{n+1} = A_j^n - K_h c_j^n A_j^n \end{cases} \text{ pour } j \in [2; J-1] \text{ et } n \in [2; N-1] ;$$

$$- \begin{cases} (1+2\eta)c_1^{n+1} + (-\eta)c_2^{n+1} + A_1^{n+1} = c_1^n + A_1^n + \eta c_m \\ (-K_h E_0)c_1^{n+1} + (1+K_r)A_1^{n+1} = A_1^n - K_h c_1^n A_1^n \end{cases} ;$$

$$- \begin{cases} (1+2\eta)c_J^{n+1} + (-\eta)c_{J-1}^{n+1} + A_J^{n+1} = c_J^n + A_J^n + \eta c_m \\ (-K_h E_0)c_J^{n+1} + (1+K_r)A_J^{n+1} = A_J^n - K_h c_J^n A_J^n \end{cases} ;$$

$$- c_j^1 = c_i \text{ et } A_j^1 = A_0 \text{ pour tout } j .$$

A chaque point $(j ; n+1)$, correspond un couple d'inconnu $X_j^{n+1} = \begin{pmatrix} c_j^{n+1} \\ A_j^{n+1} \end{pmatrix}$; il apparaît donc qu'à chaque pas de temps $n+1$, on va déterminer les X_j^{n+1} (sur toute l'épaisseur) en résolvant

un système linéaire, à partir des X_j^n . En prenant comme vecteur inconnu $X^{n+1} = \begin{pmatrix} X_1^{n+1} \\ \vdots \\ X_j^{n+1} \\ \vdots \\ X_J^{n+1} \end{pmatrix}$, un

second membre $b^{n+1} = \begin{pmatrix} \eta c_m + c_1^n + A_1^n \\ A_1^n - K_h c_1^n A_1^n \\ \vdots \\ c_j^n + A_j^n \\ A_j^n - K_h c_j^n A_j^n \\ \vdots \\ \eta c_m + c_j^n + A_j^n \\ A_j^n - K_h c_j^n A_j^n \end{pmatrix}$, on a alors la relation matricielle $UX^{n+1} = b^{n+1}$, où U,

de taille $2J*2J$, est une matrice tridiagonale symétrique par bloc de taille $2*2$. Les blocs diagonaux sont égaux à $A = \begin{pmatrix} 1+2\eta & 1 \\ -K_h E_0 & 1+K_r \end{pmatrix}$ et les blocs sur ou sous diagonaux sont égaux

à $B = \begin{pmatrix} -\eta & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$.

Soit la matrice suivante :

$$\begin{pmatrix} A & B & 0 & \dots & \dots & \dots & 0 \\ B & A & B & 0 & \dots & \dots & \vdots \\ 0 & B & A & \dots & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & 0 & B & \dots & \dots & 0 & \vdots \\ \vdots & \vdots & \dots & \dots & \dots & B & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & 0 & B & A & B \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & B & A \end{pmatrix}$$

L'algorithme consiste alors à inverser la matrice U au début, puis pour un instant n+1 fixé à calculer les valeurs de concentration en eau et diol sur tous les points j, par une simple multiplication matricielle avec l'inverse de U.

Ceci a été codé en C sous Matlab ; et le code est joint dans les pages suivantes.

Remarque :

Une autre approximation de la non-linéarité consiste à dire que : $k_h(E_0 - A)c \approx k_h E_0 c_j^{n+1} - k_h c_j^{n+1} A_j^n$.

Dans ce cas, on obtient encore une matrice tridiagonale symétrique par blocs. Cependant, celle-ci doit être calculée et inversée à chaque itération. Cela a aussi été codé sous Matlab et cela fournit des résultats semblables à la méthode précédente.

Code :

% résolution spatio temporelle du syst simplifié d'ordre 2 avec un traitement implicite de la
% partie linéaire et un traitement explicite de la partie non linéaire

function systm(cm,ci,a0,E0,kh,kr,u,t,x)

%Définition des variables

% discrétisation spatiale

e = 2 ; % épaisseur de la plaque en mm

J = 60; % nombre de mailles spatiales

h = e/(J+2) ; % pas spatial

% discrétisation temporelle

T = 2500; % durée de l'expérience en heure

N = 1000; % nombre de mailles temporelles

tau = T/N ; % pas temporelle

% constantes du système

D = 0.0001 ; % coefficient de diffusion en mm²/h

eta = tau*D/h/h ;

Kr = tau*kr ;

Kh = tau*kh ;

am = 0 ; % kh*E0*cm/(kr+kh*cm) ; % équilibre chimique, vitesse de réaction nulle

rho = 1.51/1000 ; %en g/mm³

m0 = rho*e ; %masse linéique totale de l'échantillon

Md = m0 + (ci + a0)*e ; % masse sèche de léchantillon

% Définition de la matrice U du système linéaire, U est tridiagonale et symétrique par bloc 2*2

U = zeros(2*J) ;

for j = 1:J

U(2*j-1,2*j-1) = 1+2*eta ;

U(2*j,2*j) = 1+Kr ;

U(2*j-1,2*j) = 1 ;

U(2*j,2*j-1) = -Kh*E0 ;

end

for j = 1:J-1

U(2*j-1,2*j+1) = -eta ;

end

for j = 2:J

U(2*j-1,2*(j-1)-1) = -eta ;

end

% Inverse de la matrice du système linéaire

UU = inv(U);

% création des vecteurs B et C initiaux tels que U*C=B

% B et C sont créés sous forme de matrice et on va utiliser les vecteurs pour calculer

% de cette manière on aura accès aux valeurs à tous les instants et en tous les points

C = zeros(2*J,N) ;

B = zeros(2*J,N) ;

%conditions initiales temporelles

for j = 1:J

C(2*j-1,1) = ci ;

C(2*j,1) = a0 ;

end

% résolution du système

for n = 1:N-1 % on résout à partir du temps n = 2, le temps n=1 est pris pour t=0

% Définition du vecteur B

```

B(1,n+1) = eta*cm + C(1,n)+C(2,n) ;
B(2,n+1) = C(2,n) - Kh*C(1,n)*C(2,n) ;
B(2*J-1,n+1) = eta*cm + C(2*J-1,n) + C(2*J,n) ;
B(2*J,n+1) = C(2*J,n) - Kh*C(2*J-1,n)*C(2*J,n) ;
for j = 2:J-1
    B(2*j-1,n+1) = C(2*j-1,n) + C(2*j,n) ;
    B(2*j,n+1) = C(2*j,n) - Kh*C(2*j-1,n)*C(2*j,n) ;
end

```

% Calcul du vecteur C

```
C(:,n+1) = UU*B(:,n+1);
```

end

% création des matrices spatio-temporelles des valeurs en EAU et en DIOL,

```

EAU = zeros(J,N);
DIOL = zeros(J,N);
Total = zeros(N,1) ;
for n=1:N
    for j=1:J
        EAU(j,n) = C(2*j-1,n) ;
        DIOL(j,n) = C(2*j,n) ;
    end
end
EAU(6,N)
DIOL(6,N)

```

% Calcul de la masse reprise total à chaque pas de temps

```

if (u==1)
    TotalEAU = zeros(N,1) ;
    TotalDIOL = zeros(N,1) ;
    TOTAL = zeros(N,1) ;
    for n = 1:N
        TotalEAU(n,1) = 0.5*h*(sum(EAU(:,n)) + EAU(1,n) + EAU(J,n));% + 2*cm) ; % Calcul de la somme des
aires de trapèzes
        TotalDIOL(n,1) = 0.5*h*(sum(DIOL(:,n)) + DIOL(1,n) + DIOL(J,n));% + 2*am) ;
        TOTAL(n,1) = TotalEAU(n,1) + TotalDIOL(n,1) ;
    end
    plot(TOTAL,'g')
    hold on
    plot(TotalEAU,'b')
    hold on
    plot(TotalDIOL,'r')
end

```

%Affichage des profils d'eau et de diol dans l'EPAISSEUR pour un temps

%donné t

```

if (u==2)
    W = zeros(J,1) ;
    D = zeros(J,1) ;
    for j = 1:J

```

```
        W(j,1) = EAU(j,t);
        D(j,1) = DIOL(j,t);
    end
plot(W,'b')
hold on
plot(D,'r')
end

%Profil de la concentration en eau, en diol en un point donné x sur
%la plage de temps T
if (u==3)
    WA = zeros(N,1) ;
    DI = zeros(N,1) ;
    for n = 1:N
        WA(n,1) = EAU(x,n) ;
        DI(n,1) = DIOL(x,n) ;
    end
plot(WA,'b')
hold on
plot(DI,'r')
end

% Faisceau de profil en concentration pour x= 1:5
if (u==4)
    for X = 1:4
        WA = zeros(N,1) ;
        DI = zeros(N,1) ;
        for n = 1:N
            WA(n,1) = EAU(X,n) ;
            DI(n,1) = DIOL(X,n) ;
        end
        plot(WA,'b')
        hold on
        plot(DI,'r')
    end
end
```

ANNEXE 3 : Protocole expérimental

Ce qui suit décrit le protocole expérimental adopté pour les essais de caractérisations mécaniques. On part de la mise sous tension de la machine, du pupitre et de l'ordinateur, et du lancement des deux logiciels de traitement des données. On calibre ensuite la machine en position, charge et déformation (extensomètre) ; ce calibrage est automatique même pour l'extensomètre s'il est de marque INSTRON.

On prend ensuite une éprouvette telle que les deux mors de la machine soient dans une position convenable pour serrer l'éprouvette ; sinon il faut déplacer le mors inférieur ou bien la traverse. Ensuite suivent les tâches suivantes :

- sur l'éprouvette : limer les bords d'un côté de l'éprouvette pour avoir un bord droit (référence de verticalité de l'éprouvette) ;
- sur l'éprouvette : mesurer la section de l'éprouvette ;
- sur le pupitre : mettre la sécurité de surcharge (pour éviter d'appliquer à l'éprouvette une charge trop importante lors du serrage des talons) ;
- sur la machine : mise en place de l'éprouvette entre les deux mors ;
- sur la machine : grâce au pupitre de commande hydraulique, serrer le mors supérieur puis le mors inférieur ; ne pas dépasser une pression de 100bars pour les éprouvettes en question ;
- sur la machine : placer l'extensomètre avec des élastiques ou des ressorts suivants que l'essai soit à température ou non ; faire attention à placer l'extensomètre au milieu de l'éprouvette et selon les axes de l'éprouvette ;
- sur la machine : fermer le four, si l'essai est à température ;
- sur le générateur à air : régler la température souhaitée ;
- sur le pupitre : mettre les limites de charges et de position minimales et maximales convenables ; c'est une sécurité ; elles sont prises bien au dessus des limites de rupture, pour être sûr de casser l'éprouvette ;
- sur le pupitre : mise en charge nulle de l'éprouvette ;
- sur le PC : valider le contrôle par le PC
- sur le PC : définir le cycle à appliquer, l'emplacement de l'enregistrement des fichiers liés à l'essai, l'échantillonnage de l'acquisition des résultats ; vérifier que les résultats soient bien enregistrés tout au long du cycle au bon endroit (option suivi et appliquer à tous les blocs) ; ceci est réalisé en utilisant WaveMaker ;
- sur le PC : charger l'essai puis le lancer ;
- sur le générateur à air : lancer le générateur à air simultanément que l'opération précédente, si l'essai est à température ;
- sur la machine : enlever l'extensomètre à la fin de la première rampe ;
- sur la machine : refermer le four, que l'essai soit à température ou non (le four permet aussi de se protéger des fibres à la rupture des éprouvettes) ;
- sur le PC : enregistrer le cycle et valider le contrôle par pupitre ;
- sur la machine : ouvrir le four ;
- sur la machine : grâce au pupitre hydraulique, desserrer les mors en commençant par le mors inférieur ;
- sur la machine : enlever l'éprouvette ;

- sur le pupitre : enlever la sécurité de surcharge et remettre en position nulle (ou de référence) le vérin inférieur.

Il faut signaler qu'au début de chaque journée d'essai, on a pris la température ambiante donnée par le régulateur.

On rappelle que les cycles appliqués sont de la forme suivante :

- si l'essai est à température, un maintien à charge nulle, afin d'éviter la mise en compression, et le flambage éventuel de l'éprouvette, dû à la dilatation thermique lors de la montée en température ;
- une rampe à un taux de déformation 1mm/min jusqu'à une certaine valeur qui dépend du type d'éprouvette, de telle sorte que l'on reste dans le domaine linéaire ;
- un maintien en position de 3min pour enlever l'extensomètre de l'éprouvette et, le cas échéant, permettre une nouvelle stabilisation de la température ;
- une rampe à un taux de 1 ou 2mm/min selon le type d'éprouvette, afin d'avoir la charge à rupture.

Pour les essais longitudinaux, il n'y a qu'une seule rampe, car on ne va pas à rupture et elle en charge.

Les tableaux suivants reprennent ces différentes étapes et précise les mises en charge appliquées.

Première étape			
Drappage	Type	Valeur supérieure	Taux
0°	rampe relative	18kN	6kN/min
90°	rampe relative	0,5 mm	1 mm/min
+/- 45°	rampe relative	1,1 mm	1 mm/min
+/- 30°	rampe relative	0,4 mm	1 mm/min

Première rampe

Deuxième étape	
Drappage	Type
0°	néant
90°	maintien en position
+/- 45°	maintien en position
+/- 30°	maintien en position

Maintien en position

Troisième étape			
Drappage	Type	Valeur supérieure	Taux
0°	néant	néant	néant
90°	rampe relative	4 mm	1 mm/min
+/- 45°	rampe relative	25 mm	2 mm/min
+/- 30°	rampe relative	12 mm	1 mm/min

Deuxième rampe

On a eu recours à des rampes relatives car cela évite de donner un point de départ, ce qui est utile pour les essais à température. Le taux de 1 mm/min correspond à un taux de déformation isostatique. Les valeurs supérieures des rampes ont été calculées avec les caractéristiques données par le constructeur. Ainsi, lors de la première étape, on s'est placé entre 10 et 50% de la valeur en position pour la rupture afin de calculer le module ; en ce qui concerne la seconde étape, les valeurs supérieures sont prises de telle sorte que l'éprouvette casse avant celle-ci et en étant inférieures aux limites données à la machine.

Par ailleurs, si on se place dans le cas d'un essai à température, on applique à l'éprouvette un maintien en charge nulle aussi longtemps que la valeur de la position et celle de la température ne soient pas stabilisées. Une fois cette phase terminée, on lance seulement l'essai.

De plus, dans les cas des éprouvettes saturées à 65% et à 85% et pour les deux cas de mise en température, on a effectué des relevés de masse afin d'estimer la perte de masse imputable à la réalisation de l'essai. Ainsi, on a réalisé un premier essai pendant lequel l'éprouvette est mise à la température de l'essai pendant 16min (qui est la durée maximale d'un essai pour aller jusqu'à rupture et qui correspond à celui d'une éprouvette +/- 45°) et un second essai de 1min30 (durée maximale pendant laquelle est pris le module. Les résultats de variation de masse sont regroupés dans les tableaux suivants.

	70°C	120°C
Saturé à 65%	0,017%	0,039%
Saturé à 85%	0,032%	0,047%

Perte de masse sur une durée de 16min (valeur absolue)

	70°C	120°C
Saturé à 65%	0,006%	0,022%
Saturé à 85%	0,009%	0,026%

Perte de masse sur une durée de 1min30 (valeur absolue)

Par conséquent, on s'aperçoit que les éprouvettes subissent un séchage mais celui-ci est très limité.

ANNEXE 4 :

Méthodes de dépouillement utilisées

α) Masse à saturation

Pour déterminer la masse à saturation pour un taux de fibre égal à 60%, on utilise la formule

suyvante, donnée en 2.2.a. :

$$\frac{Ms(V_f = 60\%)}{Ms(V_f)} = \frac{(1 - V_f)\rho_{\infty mat} + V_f \cdot \rho_f}{0,4 \cdot \rho_{\infty mat} + 0,6 \cdot \rho_f} \cdot \frac{0,4}{1 - V_f}.$$

De cette équation, on tire alors : $Ms(V_f = 60\%) = Ms(V_f) \frac{(1 - V_f)\rho_{\infty mat} + V_f \rho_f}{0,4 \rho_{\infty mat} + (1 - V_f)\rho_{\infty mat}}$.

On doit donc déterminer la densité de la matrice saturée, $\rho_{\infty mat}$. Pour cela on utilise la définition de la masse à saturation, en écrivant que :

$Ms(V_f) = \frac{(V_m \rho_{\infty mat} + V_f \rho_f) - (V_m \rho_{m0} + V_f \rho_f)}{V_m \rho_{m0} + V_f \rho_f}$; on garde ici les mêmes approximations : on

néglige la porosité et les variations de volume dues au gonflement de la résine. Le terme ρ_{m0} représente la densité de la résine au moment de la première pesée et on la prend égale à la valeur de la donnée par le constructeur : 1,31 (cf. 2.7.b.). On note que l'on peut calculer ρ_{m0} en utilisant la même méthode. Cependant, devant la dispersion des résultats obtenus et pour les faibles variations sur la masse à saturation engendrées, on garde la valeur constructeur ; de plus, c'est cette valeur qui a été utilisé pour calculer le taux de fibre.

Il vient alors : $\rho_{\infty mat} = \frac{1}{V_m} [(\rho_{m0} V_m + \rho_f V_f) M_s + \rho_m V_m]$.

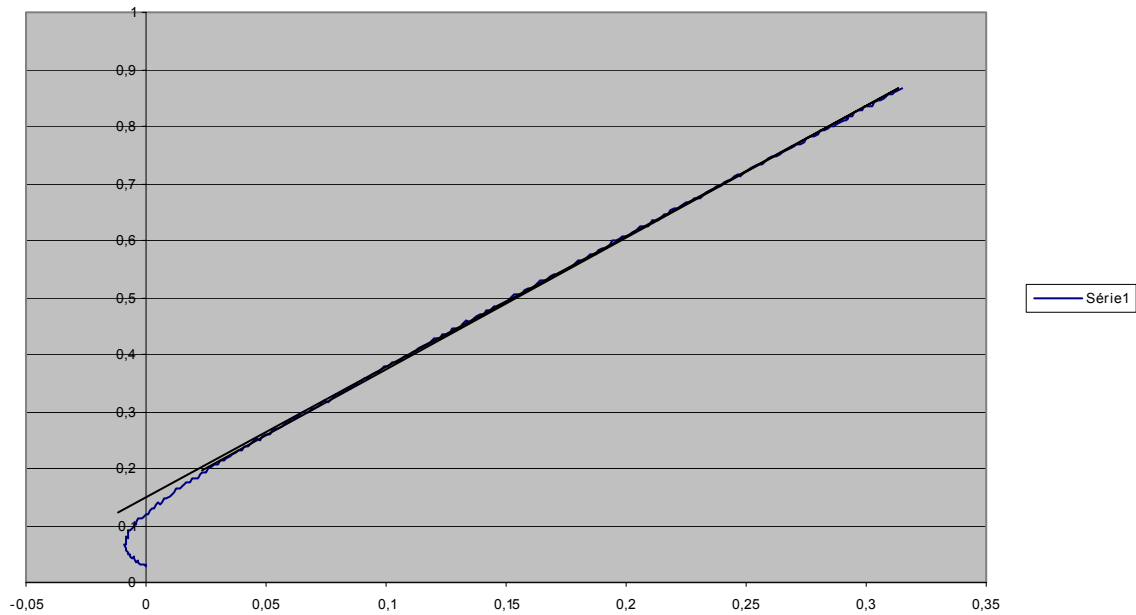
Par ailleurs, on peut exprimer la masse à saturation de la résine en fonction de la masse à saturation du composite par :

$M_m = \frac{\rho_m - \rho_{m0}}{\rho_{m0}}$ avec $\rho_m = \rho_{m0} + \left(\rho_{m0} + \rho_f \frac{V_f}{V_m} \right) M_s$.

β) Les essais transverses

Les modules transverses mesurés sont obtenus par régression linéaire. Pour cela, on a pris les points de mesures dans une large zone intermédiaire de points entre la mise en charge et le début de l'apparition des non-linéarités de comportement.

La figure suivante illustre les courbes qu'on obtient pour ces essais transverses.



Charge en fonction de la déformation en x pour une éprouvette d'essai transverse saturée à 65% et à température ambiante

On résout le système suivant, où les indices 1 et 2 correspondent au 8 et 16 plis, pour tous les cas de mesure :

$$\begin{cases} \frac{V_{f_1} + \eta_y V_{m_1}}{E_{t_1}} = \frac{V_{f_1}}{E_{f_y}} + \frac{\eta_y V_{m_1}}{E_m^0} \\ \frac{V_{f_2} + \eta_y V_{m_2}}{E_{t_2}} = \frac{V_{f_2}}{E_{f_y}} + \frac{\eta_y V_{m_2}}{E_m^0} \end{cases}$$

$$\text{On a alors : } \begin{cases} \frac{1}{E_m^0} = \frac{\frac{\mu_2}{E_{t_2}} - \frac{V_{f_2}}{V_{f_1}} \frac{\mu_1}{E_{t_1}}}{\eta_y \left(V_{m_2} - V_{m_1} \frac{V_{f_2}}{V_{f_1}} \right)}, \text{ où on note } \mu_i = V_{f_i} + \eta_y V_{m_i} \\ \frac{1}{E_{f_y}} = \frac{1}{V_{f_1} E_{t_1}} - \frac{V_{m_1}}{V_{f_1} E_m^0} \end{cases}$$

La comparaison 8 plis 16 plis permet donc de se donner un ordre de grandeur des caractéristiques fibres et matrice.

Comme E_{f_y} est supposé constant vis à vis de la température et de l'humidité, à l'aide de la loi des mélanges, on calcule les modules transverses correspondants à un taux de fibre de 60%, à partir des valeurs mesurées, selon la formule suivante :

$$\frac{1}{E_t(60\%)} = \frac{0,4}{V_m} \frac{\mu(V_f)}{\mu(0,6)} \frac{1}{E_t(V_f)} + \left(\frac{0,6}{\mu(0,6)} - 0,4 \frac{V_f}{V_m} \mu(0,6) \right) \frac{1}{E_{f_y}}.$$

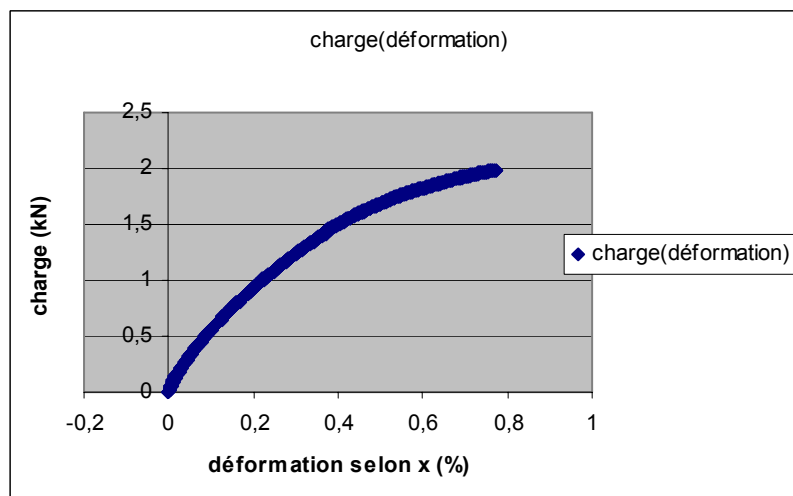
On peut alors calculer les valeurs des modules de rigidité de la résine, selon la formule simplifiée par le calcul des modules transverses à 60% de fibres :

$$\frac{1}{E_m} = \frac{\mu(0,6)}{0.4} \frac{1}{E_t(60\%)} - \frac{0.6}{0.4} \frac{1}{E_{fy}}$$

On peut appliquer ces formules de passage à tout couple de valeur de taux volumique de fibre et de résine non tous deux nuls.

x) Les essais pour le module de cisaillement

Sur les courbes obtenues des essais de cisaillement, il a été impossible de déterminer le module à 45°, car la courbe contrainte en fonction de la déformation n'est pas du tout linéaire. La courbe suivante montre l'allure des courbes obtenues pour les essais +/-45° ; l'exemple pris est celui d'essai à 120° pour des éprouvettes saturées à 85%.



Charge en fonction de la déformation selon x d'éprouvettes +/-45°, à 120°C, saturées à 85%

Afin de pouvoir dépouiller les essais, on s'inspire des normes existantes, en particulier la norme européenne NF EN ISO14129, dont le titre est « Détermination de la réponse contrainte déformation en cisaillement plan, module et résistance compris, par essai de traction à +/-45° ».

Le dépouillement comporte plusieurs étapes de calcul et aboutit à la donnée du module de cisaillement dans le repère d'orthotropie.

On calcule d'abord la déformation en pourcentage à partir de la donnée de l'élongation en fonction de la charge et de la première élongation ; c'est la déformation selon l'axe de traction, soit ε_x .

Ensuite, on détermine la déformation perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette, notée ε_y . Cependant, on a utilisé un seul extensomètre pour ces essais puisque le but était de mesurer E_{45} . Par conséquent, on n'a aucune donnée directe sur ε_y .

On pose : $\alpha = \frac{1}{1 - \nu_{lt}\nu_{tl}}$, $a = \alpha \left(\frac{1}{4} E_l + \frac{1}{4} E_t + \frac{1}{2} \nu_{tl} E_l \right)$ et $b = G_{lt}$. On essaie alors de trouver une relation entre ε_y et ε_x , et on utilise les notations de 2.5.. Pour le cas d'une traction

simple, on peut écrire que : $\varepsilon_y = -\frac{Q_{12}}{Q_{22}} \varepsilon_x$

avec $Q_{11} = \frac{1}{4}\alpha E_l + \frac{1}{2}(\alpha \nu_{lt} E_t + 2G_{lt}) + \frac{1}{4}\alpha E_t$ et $Q_{12} = \frac{1}{4}(\alpha E_l + \alpha E_t - 4G_{lt}) + \frac{1}{2}\alpha \nu_{lt} E_t$.

Il vient donc : $\varepsilon_y = \frac{b-a}{a+b} \varepsilon_x$.

Dès lors, on calcule la déformation en cisaillement $\gamma_{xy} = \varepsilon_x - \varepsilon_y$. La déformation en cisaillement est donc fonction de G_{lt} : on le fixe à une valeur arbitraire. La contrainte en cisaillement se calcule à partir de la charge (F) et de la section (Σ) des éprouvettes selon :

$\tau_{xy} = \frac{F}{2\Sigma}$. La pente de la courbe de la contrainte de cisaillement en fonction de la déformation

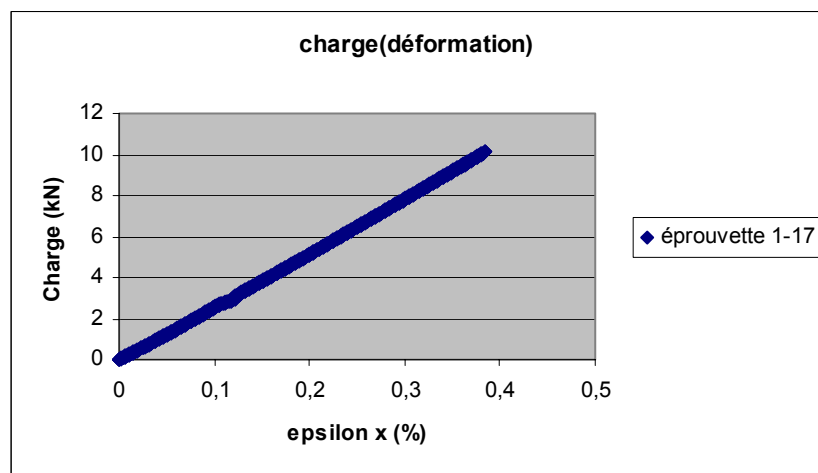
donne le module de cisaillement. Cependant cette courbe n'est pas encore assez linéaire sur une grande plage de valeurs de déformation, de sorte qu'on calcule en un point donné un module de cisaillement local en faisant le quotient de la différence entre la contrainte de cisaillement en amont et la contrainte de cisaillement en aval avec la différence entre la déformation en amont et la déformation en aval, soit : $g_{lt}(n) = \frac{\tau_{xy}(n+1) - \tau_{xy}(n-1)}{\gamma_{xy}(n+1) - \gamma_{xy}(n-1)}$. On

calcule ensuite l'erreur relative de chaque module de cisaillement local avec la valeur arbitraire qu'on a fixé plus haut. Enfin, on minimise cette erreur relative, afin d'obtenir la meilleure estimation du module de cisaillement.

En ce qui concerne le traitement des données, on a les mêmes types de formules que pour les essais transverses pour les manipulations sur les modules en fonctions des différents taux de fibre.

δ) Les essais longitudinaux

Lors de ces essais, on mesure la déformation dans les deux directions orthogonales. On obtient l'allure suivante pour la déformation longitudinale.



Charge en fonction de la déformation selon x des éprouvettes à 0°

On peut donc facilement mesurer la pente et obtenir le module longitudinal.

Le coefficient de Poisson s'obtient en faisant : $\nu_{lt} = \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_l}$. On calcule ce rapport à chaque point

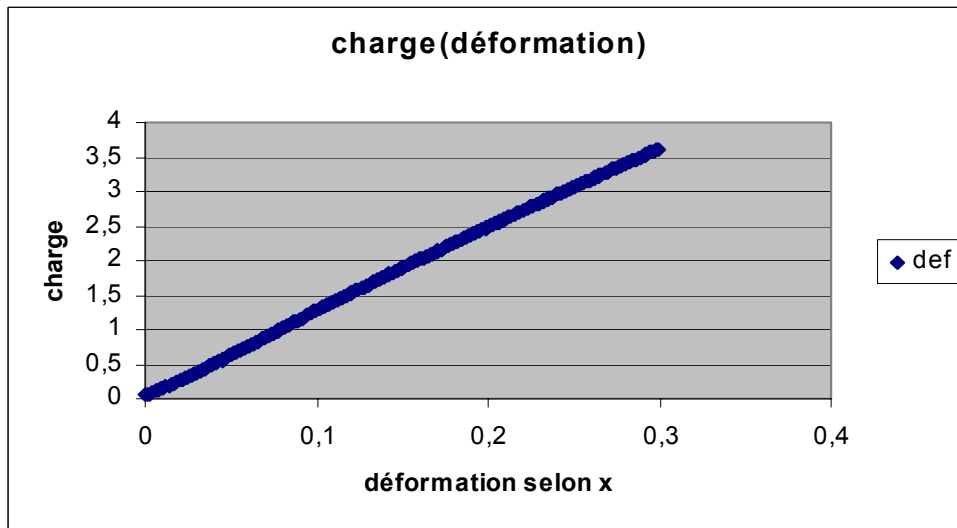
de mesure. Le résultat sera alors la moyenne de tous les résultats.

Ces calculs sont réalisés sur l'intervalle de déformation longitudinale [0,05% ; 0,25%], sauf si sur cet intervalle la charge n'est pas vraiment linéaire.

En ce qui concerne le traitement des données, on a les mêmes types de formules que pour les essais transverses pour les manipulations sur les modules en fonction des différents taux de fibre.

ε) Les essais sur les éprouvettes à +/-30°

On obtient l'allure suivante pour la déformation dans le sens de la traction :



Charge en fonction de la déformation selon x des éprouvettes à 30°

L'allure des courbes est assez linéaire et il est donc d'identifier le module directement par régression linéaire.

En ce qui concerne le traitement des données, il faut pouvoir calculer le module dans le sens de la traction, à partir des caractéristiques d'un pli élémentaire. Avec les notations de

l'Annexe 6, on a :
$$E_{30} = \frac{Q_{11}(30)Q_{22}(30) - Q_{12}(30)^2}{Q_{22}(30)}$$
.

ANNEXE 5 :

La viscoélasticité

Ce qui suit est une présentation de la viscoélasticité basée sur les trois références suivantes : [23] et [8] pour les deux premières parties et [50] pour la troisième partie.

I Première approche

Les polymères sont des matériaux viscoélastiques sachant que l'importance relative de ces deux comportements dépend du temps et de la température. Température, charge, temps de charge et vitesse de déformation sont les quatre paramètres majeurs qui interviennent dans la viscoélasticité. Selon la température et le temps d'observation, on distingue trois zones de comportement ; pour des temps courts et des températures inférieures à la T_g , le polymère est à l'état vitreux (comme un métal fragile) ; ensuite intervient la zone de transition vitreuse puis suit l'état caoutchouteux. Dans la zone vitreuse, le comportement des polymères est principalement élastique et comparable à celui d'un métal.

Le comportement viscoélastique est un comportement intermédiaire entre deux comportements idéaux : le comportement du solide élastique et le comportement du liquide visqueux, sachant que l'importance relative de ces deux comportements dépend du temps et de la température.

Un solide possède un comportement élastique, si, sous l'action de forces extérieures, le solide se déforme pour atteindre un nouvel état d'équilibre et, si ces forces extérieures sont enlevées le solide revient à son état initial (car l'énergie de déformation a été transformée en énergie potentielle). La *loi de Hooke* décrit ce comportement où la contrainte σ est proportionnelle à la déformation ε tel que :

$$\sigma = E\varepsilon, \text{ avec } E \text{ module d'Young (coefficient d'élasticité)}$$

Un liquide possède un comportement visqueux, si, sous l'action de forces extérieures le liquide se déforme de manière irréversible. La *loi de Newton* décrit ce comportement où la contrainte σ est proportionnelle à la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ tel que :

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}, \text{ avec } \eta \text{ la viscosité.}$$

Un corps viscoélastique est donc liquide ou solide : cela dépend des sollicitations, de la température et du temps.

Il existe deux types d'expérience qui permettent de mettre en évidence le comportement viscoélastique : le fluage et la relaxation.

α) Fluage

Ce type d'expérience consiste à appliquer une contrainte constante σ_0 à un matériau et à mesurer sa déformation. Les matériaux polymères pour une température supérieure à la T_g , ne sont donc pas parfaitement élastique ; d'où l'existence d'un fluage caractérisé par le fait qu'il reste une déformation après chargement.

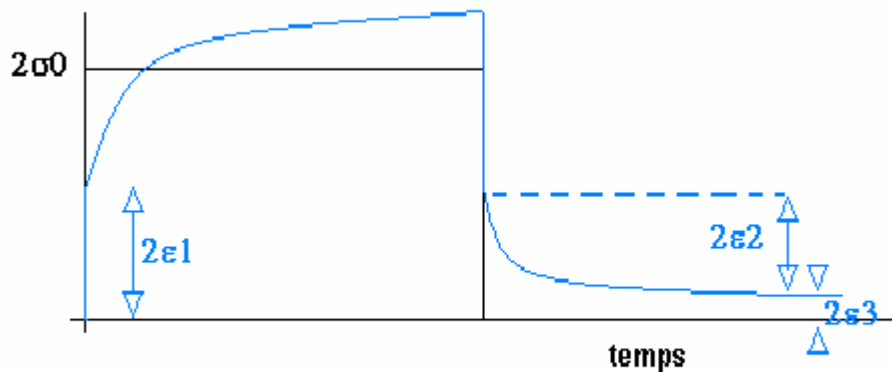
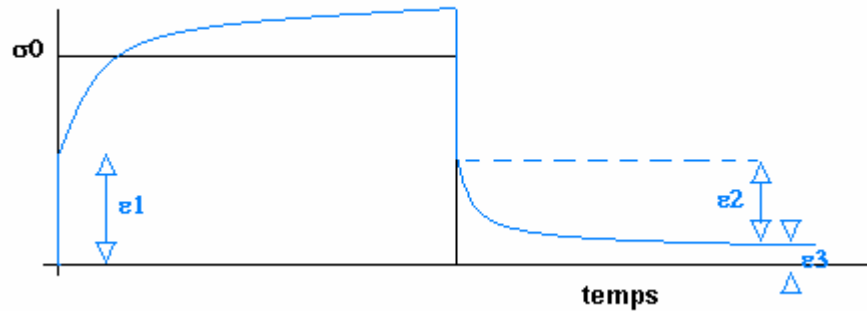
Dans le cas d'un chargement unidirectionnel à σ_0 , la déformation se décompose en la somme de trois déformations.

La première déformation ε_1 est instantanée et réversible : c'est l'élasticité instantanée.

La deuxième déformation ε_2 ainsi que la troisième ε_3 dépendent du temps ; cependant ε_2 est réversible alors que ε_3 est irréversible.

ε_2 ressemble donc à ε_1 . On les différencie de manière arbitraire en considérant qu'il existe une déformation instantanée et une déformation retardée.

ε_3 peut être négligés dans le cas de polymères rigides ou pour des températures inférieures à la T_g ; pour des températures supérieures à la T_g , ε_3 peut devenir très important.



***Réponse en déformation à un créneau de contrainte d'un matériau viscoélastique
Représentation de la viscoélasticité linéaire***

On définit alors :

J : complaisance en cisaillement ;

D : complaisance en traction ;

ε : déformation en traction ;

γ : déformation en cisaillement .

Si la température est fixée, alors D et J sont des fonctions du temps et on parle de complaisance de fluage. On a alors : $D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}$ et $J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0}$; les déformations ε et γ sont des fonctions croissantes du temps d'application de la contrainte σ_0 .

De plus comme $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$, on peut écrire que $J = J_1 + J_2 + J_3$.

Le fluage peut être caractériser par un temps τ' appelé temps de retardation et qui dépend du polymère et de la température.

β) Relaxation

C'est l'opération duale du fluage. La relaxation consiste en l'application d'une déformation, en un temps très court, et à en mesurer la variation de la contrainte nécessaire pour maintenir cette déformation constante au cours du temps.

On définit alors :

E : module de relaxation en traction ;

G : module de relaxation en cisaillement.

De la même manière que précédemment, si à température constante, pour des déformations fixes ε_0 et γ_0 , on observe les contraintes $\sigma(t)$, on a alors : $E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0}$ et $G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0}$.

S'il n'y a pas d'écoulement, la valeur $G(t)$ tend vers une valeur finie appelé module relaxé alors que s'il y a écoulement $G(t)$ et $\sigma(t)$ tendent vers 0.

La relaxation peut être caractériser par un temps τ appelé temps de relaxation et qui dépend du polymère et de la température.

II Formulation mathématique

α) Principe de superposition de Boltzmann

La viscoélasticité obéit au principe de superposition de Boltzmann, qui considère que l'état de la matière est, à un instant donné, gouverné par l'ensemble des événements qu'à connu le matériau précédemment et que chacune des contraintes contribue indépendamment à l'état (de déformation, en particulier) du matériau.

On suppose alors que le matériau est soumis à des temps s_i à des accroissements de contraintes $\Delta\sigma_i$. Selon le principe de superposition de Boltzmann, la réponse en déformation est une somme des déformations indépendamment provoquées aux temps s_i . Soit :

$\varepsilon(t) = \sum_{i=1}^n \Delta\sigma_i D(t-s_i)$; le pendant continue à cette expression s'écrit :

$\varepsilon(t) = \int_0^t D(t-s) \frac{d\sigma(s)}{ds} ds$. Dualelement, si le matériau est soumis à des déformations, on

obtient : $\sigma(t) = \int_0^t E(t-s) \frac{d\varepsilon(s)}{ds} ds$. Il existe bien-sûr des formules équivalentes en cisaillement

avec J et G . Il doit donc exister des relations entre modules de relaxation et complaisances en fluage. On peut remarquer que quand modules et relaxations sont indépendantes du temps, ces deux grandeurs sont inverses l'une de l'autre. En utilisant la transformation de Laplace

avec les deux intégrales précédentes, on obtient le produit de convolution suivant :

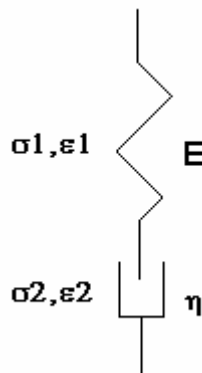
$$t = \int_0^t E(s)D(t-s)ds.$$

β) Modèles viscoélastiques

La viscoélasticité est modélisée par des combinaisons plus ou moins simple des ressorts de Hooke (E) et des amortisseurs de Newton (η). Ce sont des modèles analogiques.

Le modèle de Maxwell

Il est constitué d'un ressort et d'un amortisseur en série.



Modèle de Maxwell

On peut alors écrire que $\sigma_1 = E\epsilon_1$ et que $\sigma_2 = \eta \frac{\partial \epsilon_2}{\partial t}$. On a de plus $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$ et

$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$. On obtient alors les équations différentielles suivantes :

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d\epsilon_1}{dt} + \frac{d\epsilon_2}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}.$$

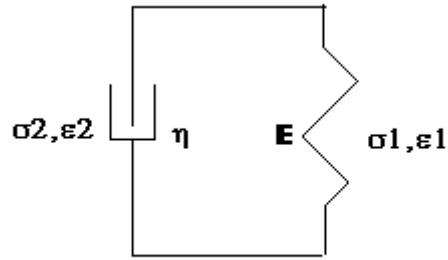
Cette équation différentielle peut être résolue dans certains cas, comme par exemple le cas du fluage. Dans ce cas, on a $\sigma(t) = \sigma_0$ et sa dérivé par rapport au temps est nulle. On obtient

alors l'équation : $\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta}$; cette équation se résout en : $\frac{\epsilon(t)}{\sigma_0} = \frac{\epsilon_0}{\sigma_0} + \frac{t}{\eta} = J(t)$.

Ce modèle correspond en fluage au comportement d'un liquide purement visqueux. On peut remarquer qu'en relaxation, ce modèle fait apparaître le temps de relaxation.

Le modèle de Kelvin ou Voigt

Il est constitué d'un ressort et d'un amortisseur en parallèle.



Modèle de Kelvin

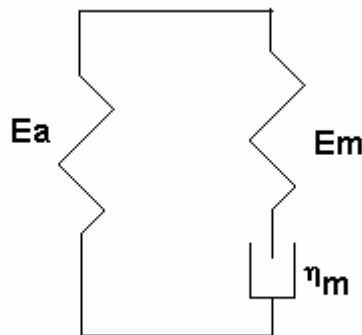
On obtient alors ici l'équation différentielle : $\sigma = \varepsilon E + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$. Celle-ci se résout en :

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau'}\right) \right) \text{ où } \tau' = \frac{\eta}{E}, \text{ d'où } J.$$

On obtient donc un fluage exponentiel avec un temps de retardation.

Le modèle de Zener

Il permet de décrire à la fois le fluage et la relaxation par une exponentielle à un temps de relaxation. C'est le modèle standard linéaire.



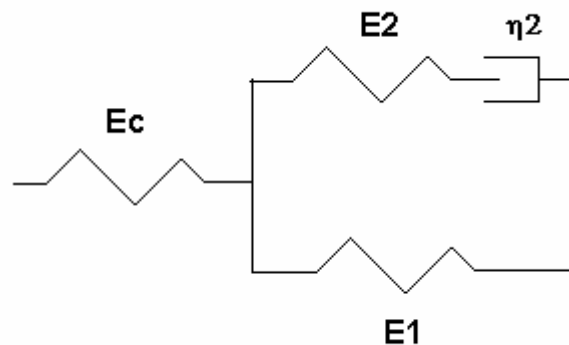
Modèle de Zener

L'équation différentielle est : $\sigma + \tau \frac{d\sigma}{dt} = E_a \varepsilon + (E_m - E_a) \tau \frac{d\varepsilon}{dt}$ avec $\tau = \frac{\eta}{E_m}$.

Les trois modèles précédents décrivent les phénomènes de relaxation et de fluage avec le même temps de relaxation ; ce n'est pas corroboré par les expériences. Les lois exponentielles impliquent des variations rapides des grandeurs ; ce n'est pas vérifié par l'expérience.

On trouve dans [34] l'utilisation de ce modèle de Zener, légèrement modifié, comme le montre le schéma suivant :

Modèle de Zener modifié



Dans ce cas E_c représente le moule élastique apparent du composite, E_1 le module des fibres vu de la matrice à travers l'interface, E_2 et η_2 caractéristiques viscoélastiques de la matrice. *Cela peut être une piste.*

Le modèle de Maxwell-Weichert

Ce modèle correspond à la mise en série de modèle de Maxwell.

Il donnera alors une loi en somme d'exponentielle chacune caractérisée par un temps de relaxation propre. Par contre, dans le cas du fluage d'un polymère, ce modèle n'est pas adapté.

Le modèle de Voigt-Kelvin généralisé

Il consiste en l'association des modèles Kelvin-Voigt en série.

L'équation de fluage va alors s'écrire : $J(t) = \sum_{i=1}^n J_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right)$ où $J_i = \frac{1}{E_i}$ et $\tau_i = \frac{\eta_i}{E_i}$.

Cette équation correspond à un développement en série de Prony tronquée à l'ordre n et où le temps τ_i de retardation est associé au $i^{\text{ème}}$ élément de Kelvin mis en série.

On pose $L(\tau) = \tau J(\tau)$: c'est le spectre de retardation ; de plus en ajoutant d'une part un terme J_V , correspondant à un terme de temps de retardation nul (ie : une déformation instantanée),

et, d'autre part, si le polymère n'est pas réticulé, un terme en $\frac{t}{\eta}$, caractéristique de

l'écoulement visqueux, on aboutit à : $J(t) = J_V + \int_{-\infty}^{+\infty} L(\tau) \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right] d \ln \tau + \frac{t}{\eta}$. Cette dernière

équation est à relier à $J = J_1 + J_2 + J_3$.

Il existe le même type de formulation pour le problème de la relaxation.

Généralisation

Ces modèles sont formellement analogues à des combinaisons de ressort et d'amortisseurs en parallèle ou en série. On peut alors écrire, de manière différentielle : $\sum_{n=1}^N a_n \frac{d^n \sigma}{dt^n} = \sum_{m=1}^M b_m \frac{d^m \varepsilon}{dt^m}$.

La plupart des modèles précédents ne prennent alors qu'un petit nombre de termes de cette équation ; ils peuvent se réécrire :

- modèle de Maxwell : $a_0 \sigma + a_1 \frac{d\sigma}{dt} = b_1 \frac{d\varepsilon}{dt}$;
- modèle de Kelvin-Voigt : $a_0 \sigma = b_0 \varepsilon + b_1 \frac{d\varepsilon}{dt}$;
- modèle de Zener : $a_0 \sigma + a_1 \frac{d\sigma}{dt} = b_0 \varepsilon + b_1 \frac{d\varepsilon}{dt}$.

Ces modélisations différentielles ont l'avantage de représenter à chaque instant le passé du matériau par la valeur d'un certain nombre fini de valeurs de déformations partielles ; la déformation totale est alors la somme de ces déformations partielles. On peut remarquer que, comme, à l'instant t , la déformation totale est la somme de toutes les déformations partielles (ie : les déformations totales aux instants précédents), il suffit de connaître la déformation totale à $t - dt$.

Dérivée fractionnaire

Il existe une approche similaire pour décrire le comportement viscoélastique des polymères en particulier : il s'agit des modèles à dérivée fractionnaires. Ils sont encore peu utilisés pour les composites à matrice organique. Le principe de ce modèle consiste à considérer qu'une cellule élémentaire, de module complexe Z et composée d'un ressort et d'un amortisseur en parallèle, est équivalente à la combinaison en série ou en parallèle avec d'autres cellule de même module complexe Z . On arrive alors à l'équation différentielle générale de

Friedrich ([25]) : $\sigma + \tau^\alpha \frac{d^\alpha \sigma}{dt^\alpha} = \tau^\beta E_M \frac{d^\beta \varepsilon}{dt^\beta} + E_e \varepsilon$ où α et β sont des constantes non entières.

Des chercheurs ([6] et [30]) ont montré qu'il était possible d'intégrer dans ces types de modèles les effets du vieillissement et des non linéarités.

III Comportement non-linéaire

La plupart des matériaux composites à matrice organique présente un comportement viscoélastique-plastique, plus ou moins marqué selon qu'on se trouve plus ou moins loin de la température de transition vitreuse. Ces déformations viscoélastique-plastiques ont la particularité de présenter un effet mémoire ; cela signifie que l'état actuel est fonction de toutes les sollicitations intervenues dans le passé : c'est la propriété d'hérédité. On observe une non-linéarité dans le comportement viscoélastique car à partir d'un certain seuil de chargement thermomécanique, les complaisances dépendent de la contrainte et de la température. Le comportement d'un composite stratifié est donc viscoélastique linéaire tant que la complaisance en fluage ne dépend pas de la contrainte ou de la température ; à partir d'un certain seuil de chargement, il n'y a pas proportionnalité entre déformation et sollicitation : le comportement est alors non linéaire.

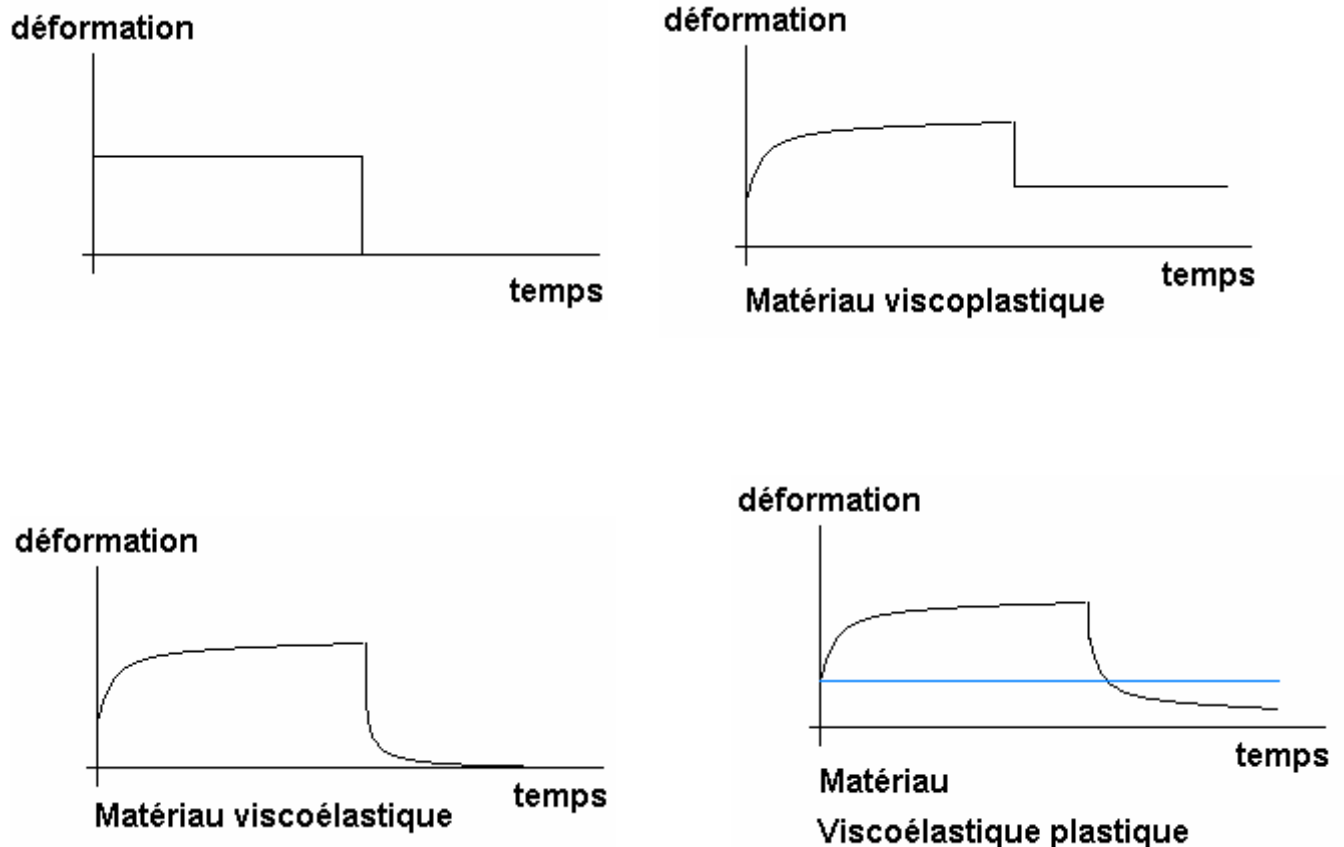


Illustration des différents comportements visqueux

α) Viscoélasticité non linéaire

Origine

Le comportement viscoélastique linéaire n'existe donc qu'à faible niveau de contrainte. La non-linéarité sera repérée sur les courbes d'essai quand elles ne vérifieront plus le principe de superposition de Boltzman.

Une interprétation moléculaire de la viscoélasticité non linéaire peut être donnée à partir du concept d'activation thermique où la déformation est considérée comme le résultat d'un ensemble d'événements à l'échelle moléculaire impliquant des mouvements localisés de molécules. Cette approche est, à l'origine, celle d'Eyring [29]. Selon lui, la non-linéarité viscoélastique est le résultat d'un processus d'activation où la déformation différée est fonction de la contrainte lorsque celle-ci est élevée et décroît de manière exponentielle avec celle-ci. Il lie la vitesse de déformation, l'énergie d'activation, la température et la contrainte dans l'expression suivante : $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \sinh\left(\frac{\sigma V}{RT}\right)$ avec $\dot{\epsilon}_0$ une constante, ΔH l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et V le volume d'activation.

Formulation intégrale

Le modèle de Schapery [38] est le modèle le plus utilisé pour décrire le comportement viscoélastique non linéaire des polymères ; il est d'autant plus général qu'il permet l'introduction des effets de la température, des effets du vieillissement et des effets hygrométriques. Le modèle de Schapery est basé sur des considérations thermodynamiques. La loi de comportement unidimensionnel s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon(t) = g_0(\sigma)D_0\sigma + g_1(\sigma)\int_0^t \Delta D(\psi(t)-\psi(\tau))\frac{dg_2(\sigma(\tau))}{d\tau}d\tau \quad \text{avec} \quad \psi(t) = \int_0^t \frac{ds}{a_\sigma(\sigma)}$$

le temps réduit qui repose sur l'équivalence entre les temps de relaxation long à faible contrainte et les temps de relaxation courts à fortes contraintes, $(g_0, g_1, g_2, a_\sigma)$ quatre fonctions non linéaires identifiables par essai (D étant un module par exemple). Si on veut introduire le vieillissement hydrique ou thermique, on écrit $\psi(t)$ sous la forme : $\psi(t) = \int_0^t \frac{ds}{a_T a_H a_\sigma}$ où les

fonctions a_T, a_H permettent de modifier la fonction de fluage à partir de principes d'équivalence temps-température-humidité-contrainte.

On rappelle qu'en viscoélasticité linéaire, pour une sollicitation simple, la loi de comportement s'écrit : $\varepsilon(t) = \sigma_0 D_V + \sigma_0 \int_0^t \tau D(\tau)(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})d\tau$. Dans le modèle de Schapery les non-linéarités ont été rajoutés partout où l'on pouvait.

Formulation différentielle

Cette approche est moins répandue, bien que la résolution numérique soit plus précise que dans l'approche intégrale. Cette approche consiste à introduire des fonctions non linéaires de la contrainte partout où cela est possible dans des modèles de types de Maxwell ou Kelvin-Voigt. C'est ce que Gramoll ([26]) fait avec le modèle de Kelvin-Voigt :

$$a_0\varepsilon + a_1 \frac{d\varepsilon}{dt} = b_0 f(\sigma) \quad \text{avec} \quad f \text{ une fonction non linéaire de la contrainte } \sigma.$$

Par ailleurs, il est possible d'obtenir une forme discrétisée du modèle de Schapery.

β) Viscoplasticité

Les modèles exposés précédemment supposent que la **déformation est totalement recouvrée** après un essai de recouvrance-fluage. Or, il a été démontré que pour de nombreux composites thermodurcissables comme l'IM7/5260 ([42]) que la déformation de recouvrance ne pouvait pas s'annuler à moins de réchauffer le matériau ou alors d'attendre un temps infini.

Il existe deux approches pour décrire la viscoplasticité. La première consiste à utiliser un modèle viscoélastique non linéaire de type Schapery et de l'associer à un modèle simple de viscoplasticité ; la deuxième approche correspond à utiliser un seul modèle viscoélastoplastique.

En ce qui concerne la première approche, les modèles les plus utilisés sont le modèle de Lai et Bakker ([42]) et le modèle de Zapas et Crissman ([54]) dont l'équation est :

$$\varepsilon_{VP} = \phi \left(\int_0^t g(\sigma(\xi))d\xi \right) \quad \text{avec} \quad \varepsilon_{VP} \text{ une fonction viscoplastique dépendant de l'historique.}$$

Il existe un autre modèle viscoplastique dérivé du modèle de Schapery, auquel on ajoute un terme supplémentaire dans la fonction de fluage ; cela revient à mettre un amortisseur en série

avec le modèle de Schapery . Ce modèle est intéressant dans le sens où il incorpore la notion de temps réduit sous la forme suivante :

$\varepsilon_{VP}(t) = g_1(\sigma) \int_0^t D_f(\psi(t) - \psi(\tau)) \frac{dg_2(\sigma(\tau))}{d\tau} d\tau$. Le temps réduit est alors le même en viscoélasticité qu'en viscoplasticité. Ce modèle ne parvient pas à rendre compte correctement du cyclage.

Quant à la deuxième approche, un modèle généralisé par Gates ([21] et [22]), à partir d'un modèle développé par Sun et Chen ([45]) pour des stratifiés de drapage quelconque donne : $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_e + \dot{\varepsilon}_{VP} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + F\left(\sigma, \varepsilon, \text{sign} \frac{d\sigma}{dt}\right) \frac{d\sigma}{dt} + \gamma \Phi(\sigma - \sigma')$. Le premier terme du second membre de cette dernière équation est la vitesse de déformation élastique ; les deuxièmes et troisièmes termes représentent la vitesse de déformation viscoplastique : elle se compose d'une partie viscoplastique utilisant la notion de surcontrainte et d'une partie plastique indépendante du temps. Ce modèle ne parvient pas à modéliser correctement le fluage.

Il semble qu'un modèle de type Schapery associé à un modèle viscoélastique serait le mieux adapté à la description du fluage car il permet à la fois de prédire les déformations ainsi que les essais accélérée pour justifier les prédictions. Cependant, la notion de temps réduit est applicable au niveau du pli et non pas au niveau du stratifié, même si dans certains cas il est possible de déterminer un temps réduit du stratifié homogénéisé.

Exemple : Essai sur T800H/F655-2

Le comportement du pli unidirectionnel a été caractérisé et il apparaît :

- un comportement élastique linéaire dans le sens de sollicitation des fibres ;
- un comportement viscoélastique plastique pour des sollicitations transverses et en cisaillement ;
- une forte non-linéarité en cisaillement surtout à fortes contraintes.

Ainsi pour modéliser ces résultats, l'auteur a choisi un modèle viscoélastique non linéaire de type Schapery associé à une déformation plastique dépendante du temps. En effet, le modèle de Schapery modélise convenablement le comportement viscoélastique non linéaire, en intégrant le principe d'équivalence, via le temps réduit. De plus le modèle de Zapas et Crissman convient pour modéliser la déformation plastique, dépendante du temps et de la contrainte. Dans les axes d'orthotropie, l'auteur écrit que :

$$\varepsilon_i(t) = \sum_{j=1,2,6} \left(g_{ij}^0(\sigma_{eq}(t)) D_{ij}^0 \sigma_j(t) + g_{ij}^1(\sigma_{eq}(t)) \int_0^t \Delta D_{ij}(\psi_{ij}(t) - \psi_{ij}(\tau)) \frac{d(g_{ij}^2(\sigma_{eq}(t)) \sigma_j(\tau))}{d\tau} d\tau \right) + \sum_{j=1,2,6} \phi_{ij} \int_0^t g_{ij}(\bar{\sigma}) d\xi \quad \text{pour } i = 1,2,6$$

Les fonctions g^0 , g^1 , g^2 sont les fonctions non linéaires du modèle viscoélastique et les fonctions g et ϕ sont les fonctions du modèle de déformation plastique ; les temps réduits

s'écrivent : $\psi_{ij} = \int_0^t \frac{du}{a_{ij}^{\sigma T}(\sigma_{eq}(u))}$ où $\sigma_{eq}(t)$ est la contrainte équivalente. Il est supposé que

$a_{ij}^{\sigma T} = a_{ij}^{T\sigma} = a_{ij}^T * a_{ij}^{\sigma}$. En ce qui concerne la déformation plastique, elle est supposée pouvoir

être accélérée : on introduit dans le modèle de Zapas et Crissman un temps réduit différent de celui du modèle viscoélastique : $d\xi = \frac{d\tau}{a_\infty(\sigma_{eq})}$. La fonction de fluage que l'auteur a choisi

est celle de Kelvin-Voigt, soit : $D(t) = \sum_{i=1}^n D_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}\right)$, dans l'optique d'un développement

numérique. La contrainte équivalente choisie est la contrainte octaédrique de Lou et Schapery, équivalente à la contrainte équivalente de Von Misès dans la matrice ; dans les axes d'orthotropie du pli, cette contrainte s'écrit : $\tau_{oct} = \frac{1}{3} \left[(\sigma_1^m - \sigma_2^m)^2 + (\sigma_1^m)^2 + (\sigma_2^m)^2 + 6(\tau_{12}^m)^2 \right]^{1/2}$ (chargement bidimensionnel).

IV Mesures dynamiques

Comme les temps de retardation et de relaxation, qui sont caractéristiques des phénomènes viscoélastiques, peuvent être très courts ; d'où l'utilisation d'expériences dynamiques.

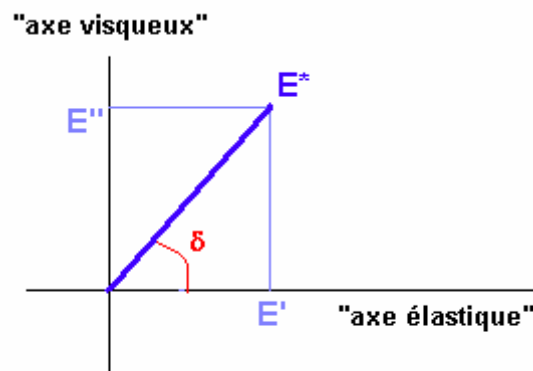
Pour des déformations ou des contraintes oscillatoires de pulsation ω , on mesurera la contrainte $\sigma(t)$, produite par une déformation sinusoïdale telle que : $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t)$. On aura alors pour un matériau viscoélastique : $\sigma(t) = \varepsilon_0 (E' \sin \omega t + E'' \cos \omega t)$. E' et E'' sont les modules dynamiques :

- E' est le coefficient de la composante élastique, en phase avec la déformation : c'est le module de conservation, correspondant à une énergie stockée par élasticité ;
- E'' est le coefficient de la composante visqueuse, en quadrature avec la déformation : c'est le module de perte ou module visqueux, correspondant à l'énergie dissipée thermiquement.

Soit δ l'angle de perte, tel que $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$. On a alors : $\sigma(t) = \varepsilon_0 \sqrt{E'^2 + E''^2} \sin(\omega t + \delta)$.

Cela donne en notation complexe : $\sigma = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]$ et $\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(i\omega t)$; puis avec $\tilde{E} = E' + iE''$, on arrive à $\sigma = \varepsilon \tilde{E}$ et $|\tilde{E}| = \sqrt{E'^2 + E''^2}$.

Cette angle de perte caractérise l'écart du solide par rapport au solide élastique idéal, comme le représente la figure suivante :



Angle δ

Dans la représentation complexe, l'axe élastique correspond aux réels et l'axe visqueux correspond aux imaginaires purs.

On définit alors la complaisance complexe \tilde{D} telle que $\tilde{D} = \frac{1}{\tilde{E}} = D' - iD''$. On définit de façon identique les modules et les complaisances de cisaillement.

On peut remarquer qu'en notation complexe, pour les matériaux viscoélastiques, complaisances et modules sont inverses.

On définit aussi la viscosité complexe $\tilde{\eta} = \frac{\tilde{E}}{\omega}$, la viscosité de conservation $\eta' = \frac{E'}{\omega}$ et la viscosité de perte $\eta'' = \frac{E''}{\omega}$.

Il est possible d'appliquer les modèles de Maxwell et de Kelvin-Voigt pour des mesures dynamiques. Cependant, ils présentent les mêmes inconvénients qu'en statique.

Par contre, le modèle de Zener produit des résultats compatibles avec les résultats expérimentaux à savoir : $G'(\omega) = \frac{E_a + \omega^2\tau^2(E_m - E_a)}{1 + \omega^2\tau^2}$, $G''(\omega) = \frac{E_m\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}$ et

$$\tan \delta = \frac{E_m\omega\tau}{E_a + \omega^2\tau^2(E_m - E_a)}$$

Principe d'équivalence temps-température

Ce principe fut proposé par Leaderman lors de ses études sur les fibres textiles ([37]).

A partir de courbes donnant la complaisance dynamique en traction d'un polymère en fonction de la fréquence, il apparaît que :

- à haute température, la complaisance est élevée et très peu dépendante de la fréquence : on est au-dessus de la T_g et le polymère se comporte comme un caoutchouc ;
- à température basse, la complaisance est faible et également peu dépendante de la fréquence : on est au-dessous de la T_g et le polymère se comporte comme un verre.
- dans la zone de température intermédiaire, la complaisance varie rapidement avec la fréquence : c'est la zone de transition vitreuse.

Il semble donc que les effets de la fréquence et de la température sont équivalents sur les propriétés mécaniques. On constate que, par translation le long de l'axe des temps ou des fréquences, les courbes obtenues à différentes températures peuvent être raccordées en joignant les extrémités : on effectue un changement de temps ou de fréquence pour chaque température. La courbe bâtie sur les points expérimentaux à la température de référence est la courbe maîtresse. Les éléments constitutifs de la courbe maîtresse en sont séparés par une translations de $\log(a_T)$. Cela signifie que la courbe maîtresse déplacée de $\log(a_T)$ pour coïncider avec l'expérience initiale, effectuée à la température T , représente l'ensemble des points expérimentaux que l'on peut obtenir à la température T dans une échelle de temps large. *Il est donc possible de savoir ce qu'il se passe à une température T , en un temps plus court et à une température plus élevée.*

Par conséquent, on peut écrire que le module de relaxation E , par exemple, à la température T_{ref} et à l'abscisse $\log(t)$ est le même qu'à la température T et à l'abscisse $\log(t) + \log(a_T) = \log(ta_T)$; c'est-à-dire : $E(T_{ref}, t) = E(T, ta_T)$. Pour être tout à fait juste, il faut tenir compte des variations de l'enthalpie et de la masse volumique en fonction de la

variation de la température ; l'équation précédente devient alors :

$$E(T_{ref}, t) = \frac{\rho(T_{ref}) T_{ref}}{\rho(T) T} E(T, ta_T).$$

La fonction a_T a été déterminée expérimentalement, pour des températures supérieures à la T_g , par William Landel Ferry (WLF) ([53]) ; pour un très grand nombre de

polymères, on a : $\log(a_T) = \frac{-C_1^g (T - T_g)}{C_2^g + T - T_g}$. C_1^g et C_2^g sont des constantes. Par exemple,

quand la température de référence est la T_g et que $\log(a_T)$ est négatif pour $T - T_g$ strictement positif, elles valent respectivement 17.4 et 51.6. En utilisant le principe de superposition, il est possible de prendre une autre température T_1 pour référence ; dans ce cas, la relation WLF

s'écrit : $\log(a_T) = \frac{-C_1^1 (T - T_1)}{C_2^1 + T - T_1}$ et les relations entre les constantes s'écrivent :

$C_1^g = \frac{C_1^1 C_2^1}{C_2^1 + T_g - T_1}$ et $C_2^g = C_2^1 + T_g - T_1$. Une autre approximation consiste à se donner des

valeurs pour les constantes telles que : $C_1^s = 8.86$ et $C_2^s = 101.6$ et de choisir la température

T_s pour paramètre ajustable. On a alors : $\log(a_T) = \frac{-8.86(T - T_s)}{101.6 + T - T_s}$ et pour différents

polymères, on constate que : $T_s = T_g - 50^\circ C$.

A partir de la théorie de la transition vitreuse, on obtient une justification de la loi WLF. En effet, Doolittle propose une formule semi-empirique qui décrit assez bien la viscosité des

liquides ; il s'agit de la relation suivante : $\ln \eta = \ln A + B \left(\frac{1}{f} - 1 \right)$ où f est la fraction de

volume libre, A et B deux constantes. De plus la théorie de la transition vitreuse a montré que : $f = f_g + \alpha f (T - T_g)$ où f_g est la fraction de volume libre à T_g et αf le coefficient

d'expansion du volume libre. Il vient donc que : $\ln \eta(T) = \ln A + B \left(\frac{1}{f_g + \alpha f (T - T_g)} - 1 \right)$.

D'où : $\ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = B \left(\frac{1}{f_g + \alpha f (T - T_g)} - \frac{1}{f_g} \right)$. D'après les lois de la viscoélasticité linéaire, on

a : $a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_{ref})}$. Il vient finalement : $\ln(a_T) = \ln \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -\frac{B}{f_g 2.303} \left(\frac{T - T_g}{\frac{f_g}{\alpha f} + T - T_g} \right)$.

Cette dernière expression est du même type que celle de WLF et les valeurs des constantes s'accordent bien les valeurs expérimentales.

Pour des températures inférieures à la T_g , il a été possible d'établir une équation

comparable à celle de WLF : $\log(a_T) = \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$ avec ΔH l'énergie d'activation lors

du passage de la température T_0 à T et R la constante des gaz parfaits.

On peut donc prévoir le comportement d'un grand nombre de polymère dans un grand domaine de température et de fréquence, à partir de mesures expérimentales dans une zone de

température et de fréquence restreint. De plus le principe d'équivalence temps-température permet d'expliquer les différences observées lors de la mesure de la température de transition vitreuse avec différents moyens : la mesure dépend de la durée de l'essai.

Aux fortes contraintes, on s'est rendu compte qu'il était possible d'étendre le principe d'équivalence temps-température à un principe d'équivalence temps-contrainte. En effet, des essais de fluage à température constante ont permis de mettre en évidence la possibilité d'obtenir une courbe maîtresse en effectuant des décalages horizontaux et des décalages verticaux. Il apparaît donc ici encore accélérer le comportement des composites en augmentant le niveau de la contrainte. Les effets de la contrainte deviennent équivalents à ceux de la température de sorte que : $E(t, \sigma_0, T_0) = g(\sigma, T)D(\xi, \sigma, T)$ avec g une fonction de

décalage vertical et $\xi = \frac{t}{a_\sigma \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right) a_T \left(\frac{T}{T_0} \right)}$.

Ces principes d'accélération sont très employés aujourd'hui pour faire des prédictions à long terme sur des composites à matrice organique, en jouant aussi bien sur la température que sur la contrainte.

ANNEXE 6 : Comportement mécanique des composites

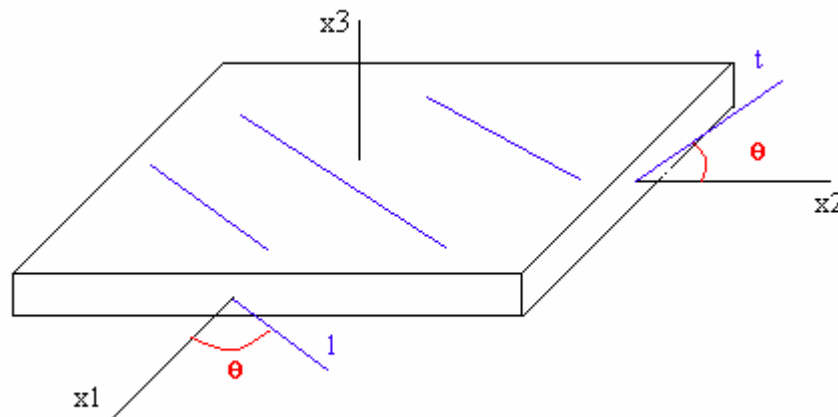
On rappelle ici la théorie classique des stratifiés, d'après [5] et [35].

Les éprouvettes ont pour épaisseur 2 ou 4 mm, pour largeur 15 ou 25 mm et pour longueur 250 mm. Par conséquent, l'épaisseur a une dimension négligeable devant celle de la longueur ou de la largeur : on pourra se placer dans une configuration 2D, c'est à dire dans l'état des contraintes planes. Elles peuvent être considérées comme des plaques minces. Toutes les éprouvettes sont anisotropes. De plus, elles présentent deux (donc trois) plans de symétrie orthogonaux : le comportement sera donc orthotrope.

α) Comportement anisotrope 2D

Au niveau d'un pli

On se place dans le cas où une des dimensions (selon l'axe 3) de l'éprouvette est inférieure aux deux autres (selon les axes 1 et 2).



Repère d'orthotropie R_{LT}

Dans le repère d'orthotropie (l,t) , noté R_{LT} du pli, la relation de comportement du pli,

en notation vectorielle s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_l \\ \varepsilon_t \\ \gamma_{lt} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_l} & -\nu_{lt} & 0 \\ -\nu_{lt} & \frac{1}{E_t} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{lt}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_l \\ \sigma_t \\ \tau_{lt} \end{pmatrix}.$$

Soit un repère (x,y) , noté R_{xy} image du repère (l,t) par la rotation d'axe z et d'angle θ .

On note T la matrice : $T = \begin{bmatrix} c^2 & s^2 & 2sc \\ s^2 & c^2 & -2sc \\ -sc & sc & c^2 - s^2 \end{bmatrix}$ avec $c = \cos\theta$ et $s = \sin\theta$.

Le vecteur contrainte s'écrit donc dans R_{XY} : $\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} \sigma_l \\ \sigma_t \\ \sigma_{lt} \end{pmatrix}$ et le vecteur déformation s'écrit

de même dans R_{XY} : $\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} \varepsilon_l \\ \varepsilon_t \\ \varepsilon_{lt} \end{pmatrix}$.

La relation de comportement s'écrit alors dans R_{XY} :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} = T \begin{bmatrix} \frac{1}{E_l} & \frac{-\nu_{lt}}{E_l} & 0 \\ \frac{-\nu_{lt}}{E_l} & \frac{1}{E_t} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{lt}} \end{bmatrix} T^{-1} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{pmatrix}$$

$$\text{soit : } \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_x} & \frac{-\nu_{yx}}{E_y} & \frac{\eta_{xy}}{G_{xy}} \\ \frac{-\nu_{xy}}{E_x} & \frac{1}{E_y} & \frac{\mu_{xy}}{G_{xy}} \\ \frac{\eta_x}{E_x} & \frac{\mu_y}{E_y} & \frac{1}{G_{xy}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{pmatrix},$$

avec :

$$E_x = \frac{1}{\frac{c^4}{E_l} + \frac{s^4}{E_t} + c^2 s^2 \left(\frac{1}{G_{lt}} - 2 \frac{\nu_{lt}}{E_t} \right)},$$

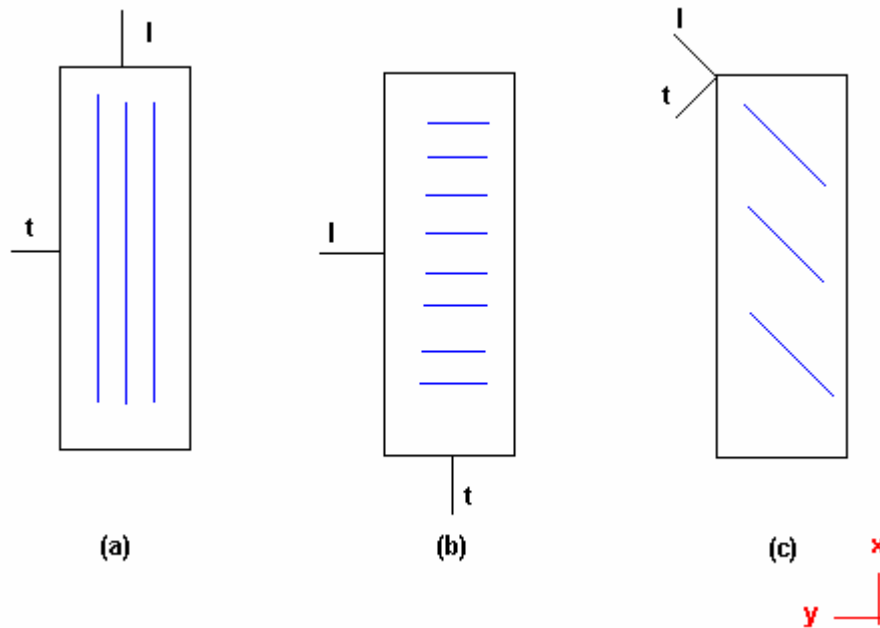
$$E_y = \frac{1}{\frac{s^4}{E_l} + \frac{c^4}{E_t} + c^2 s^2 \left(\frac{1}{G_{lt}} - 2 \frac{\nu_{lt}}{E_t} \right)},$$

$$G_{xy} = \frac{1}{4c^2 s^2 \left(\frac{1}{E_l} + \frac{1}{E_t} + 2 \frac{\nu_{lt}}{E_t} \right) + \frac{c^2 - s^2}{G_{lt}}}$$

$$\text{et } \frac{\nu_{xy}}{E_x} = \frac{\nu_{lt}}{E_l} (c^4 + s^4) - c^2 s^2 \left(\frac{1}{E_l} + \frac{1}{E_t} - \frac{1}{G_{lt}} \right).$$

Sachant qu'on a : $\frac{\nu_{lt}}{E_l} = \frac{\nu_{tl}}{E_t}$, on peut alors déterminer les caractéristiques mécaniques de ce matériau par 3 essais de traction uniquement (d'après les formules précédentes) :

- un essai de traction d'intensité σ_0 dans la direction des fibres **(a)** permet d'obtenir E_l et ν_{lt} , en mesurant l'allongement relatif : $\varepsilon_x = \frac{1}{E_l} \sigma_0$ et $\varepsilon_y = -\nu_{lt} \sigma_0$;
- un essai de traction d'intensité σ_0 dans la direction perpendiculaire aux fibres **(b)** permet d'obtenir E_t , en mesurant l'allongement relatif : $\varepsilon_x = \frac{1}{E_t} \sigma_0$;
- un essai de traction d'intensité σ_0 dans une direction faisant un angle de 45° avec les fibres **(c)** permet d'obtenir G_{lt} , en mesurant l'allongement relatif :
$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_0}{4} \left(\frac{1}{E_l} - 2 \frac{\nu_{lt}}{E_l} + \frac{1}{G_{lt}} + \frac{1}{E_t} \right).$$



Les 3 essais de traction

De la même manière, en inversant la loi de comportement $\varepsilon = f(\sigma)$, en notant $\alpha = \frac{1}{1 - \nu_{lt}\nu_{tl}}$:

$$\begin{pmatrix} \sigma_l \\ \sigma_t \\ \tau_{lt} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha E_l & \alpha \nu_{tl} E_l & 0 \\ \alpha \nu_{lt} E_t & \alpha E_t & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{lt}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_l \\ \varepsilon_t \\ \gamma_{lt} \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} \sigma_l \\ \sigma_t \\ \tau_{lt} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{E}_l & \nu_{tl} \bar{E}_l & 0 \\ \nu_{lt} \bar{E}_t & \bar{E}_t & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{lt}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_l \\ \varepsilon_t \\ \gamma_{lt} \end{pmatrix}.$$

Dans R_{XY} , on a alors :

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} = T \begin{bmatrix} \bar{E}_l & \nu_{lt}\bar{E}_l & 0 \\ \nu_{lt}\bar{E}_l & \bar{E}_l & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{lt}} \end{bmatrix} T^{-1} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix}$$

soit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{13} \\ \bar{Q}_{21} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}_{23} \\ \bar{Q}_{31} & \bar{Q}_{32} & \bar{Q}_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix}$$

avec :

$$Q_{11} = c^4 \alpha E_l + 2c^2 s^2 (\alpha \nu_{lt} E_t + 2G_{lt}) + s^4 \alpha E_t$$

$$Q_{12} = c^2 s^2 (\alpha E_l + \alpha E_t - 4G_{lt}) + (s^4 + c^4) \alpha \nu_{lt} E_t = Q_{21}$$

$$Q_{13} = c^3 s (\alpha E_l - \alpha \nu_{lt} E_t - 2G_{lt}) + s^3 c (-\alpha E_t + \alpha \nu_{lt} E_t + 2G_{lt}) = Q_{31}$$

$$Q_{22} = s^4 \alpha E_l + 2c^2 s^2 (\alpha \nu_{lt} E_t + 2G_{lt}) + c^4 \alpha E_t$$

$$Q_{23} = c s^3 (\alpha E_l - \alpha \nu_{lt} E_t - 2G_{lt}) + s c^3 (-\alpha E_t + \alpha \nu_{lt} E_t + 2G_{lt}) = Q_{32}$$

$$Q_{33} = c^2 s^2 (\alpha E_l + \alpha E_t - 2\alpha \nu_{lt} E_t) + (c^2 - s^2) G_{lt}$$

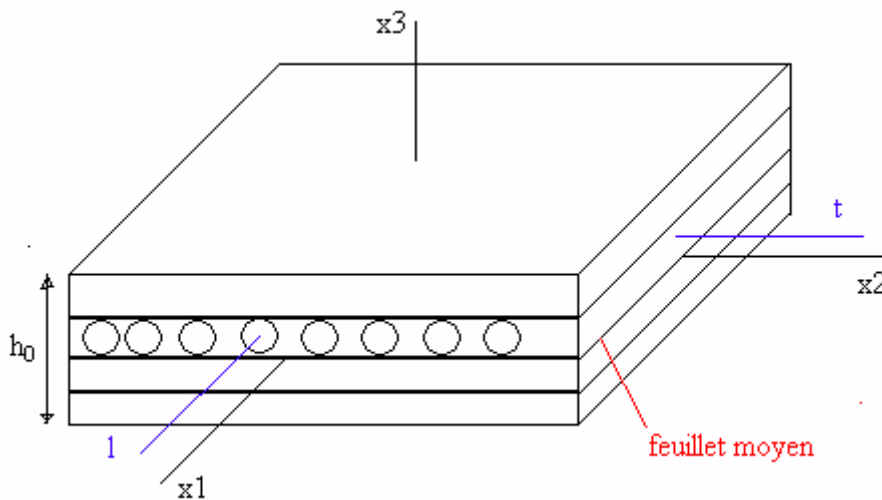
Par ailleurs, si l'éprouvette possède la symétrie de miroir alors $Q_{23} = 0$; si l'éprouvette possède autant de couche à $+45^\circ$ qu'à -45° , alors $Q_{13} = 0$. C'est le cas de toutes nos éprouvettes.

Au niveau du stratifié

On s'appuie sur la théorie simplifiée des stratifiées (théorie du premier ordre).

On se place dans le cas de la symétrie de miroir et de l'équilibre des couches.

On va donner les déformations en un point d'une couche par rapport aux déformations du plan moyen, repéré par un exposant 0 dans la notation. Le repère de la structure, noté R_{XY} , a son origine au centre du plan moyen.



Définition des repères

D'après l'hypothèse de Love –les particules situées avant déformation sur une normale au plan moyen restent après déformation sur une normale au plan déformé– le champs de déplacement va s'écrire :

$$\begin{cases} u(x, y, z) = u_0(x, y) - z \frac{\partial w_0}{\partial x} \\ v(x, y, z) = v_0(x, y) - z \frac{\partial w_0}{\partial y} \\ w(x, y, z) = w_0(x, y) \end{cases}$$

Le champs des déformations s'écrit alors, en notation contractée :

$$\begin{cases} e_1 = \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u_0}{\partial x} - z \frac{\partial^2 w_0}{\partial x^2} \\ e_2 = \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v_0}{\partial x} - z \frac{\partial^2 w_0}{\partial y^2} \\ \varepsilon_{zz} = 0 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \frac{1}{2} e_6 = \gamma_{xy} = \frac{\partial u_0}{\partial y} + \frac{\partial v_0}{\partial x} - 2z \frac{\partial^2 w_0}{\partial x \partial y} \\ \gamma_{xz} = 0 \\ \gamma_{yz} = 0 \end{cases}$$

Autrement dit, il apparaît que :

$$\begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_1^0 \\ e_2^0 \\ e_6^0 \end{pmatrix} + z \begin{pmatrix} k_1^0 \\ k_2^0 \\ k_6^0 \end{pmatrix}.$$

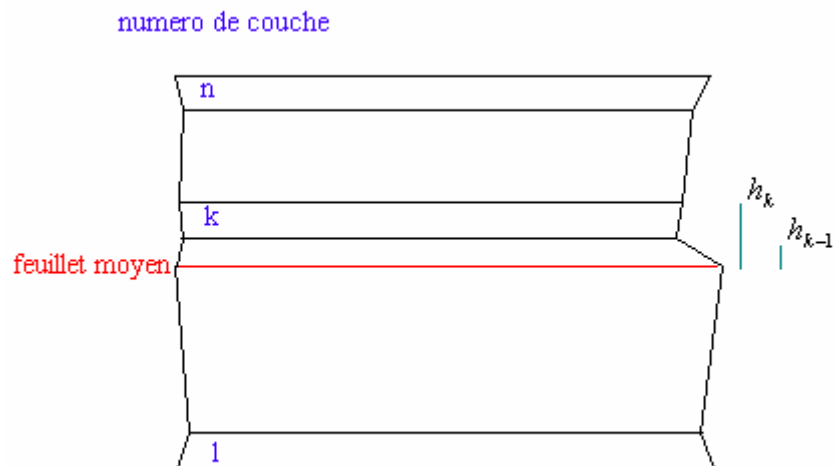
Par conséquent, les contraintes dans le pli composite numéro k sont données par la relation suivante : $[\sigma_{ij}^k] = [\bar{Q}_{ij}^k] [e_i^0] + z [\bar{Q}_{ij}^k] [k_i^0]$ pour $i = 1, 2, 6$.

Le visseur s'écrit alors dans le repère de la structure R_{xy} en fonction des composantes e_i^0 et k_i^0 de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} N \\ M \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ B & C \end{bmatrix} \begin{pmatrix} e^0 \\ k^0 \end{pmatrix} \quad \text{où} : \quad N = \begin{pmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \end{pmatrix}, \quad M = \begin{pmatrix} M_x \\ -M_y \\ -M_{xy} \end{pmatrix}, \quad e^0 = (e_i^0) \quad \text{et} \quad k^0 = (k_i^0).$$

Les matrices A B et C sont les matrices de rigidité de la plaque et elles ont pour expression, en notant n le nombre de pli et $(h_k - h_{k-1})$ l'épaisseur de la couche k (l'origine de la numérotation des plis correspond au pli ayant la plus petite côte) :

$$\begin{aligned} [A_{ij}] &= \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}^k] (h_k - h_{k-1}) \\ [B_{ij}] &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}^k] (h_k^2 - h_{k-1}^2) \\ [C_{ij}] &= \frac{1}{3} \sum_{k=1}^n [\bar{Q}_{ij}^k] (h_k^3 - h_{k-1}^3) \end{aligned}$$



Numérotation des couches

Enfin, dans le cas de la symétrie de miroir B est nul ; pour une plaque équilibrée, on a $A_{16} = A_{26} = 0$.

Caractéristiques mécaniques équivalentes

On a par définition dans les conditions d'orthotropie et de contraintes planes, avec h_0 la

hauteur de la plaque :

$$\begin{pmatrix} e_1^0 \\ e_2^0 \\ e_6^0 \end{pmatrix} = \frac{1}{h_0} \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\nu_{21} & 0 \\ -\nu_{12} & \frac{1}{E_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \\ N_{12} \end{pmatrix}.$$

On obtient alors :

$$E_1 = \frac{(A_{11}A_{22} - A_{12}^2)}{h_0 A_{22}}$$

$$E_2 = \frac{(A_{11}A_{22} - A_{12}^2)}{h_0 A_{11}}$$

$$\nu_{12} = \frac{A_{12}}{A_{22}}$$

$$G_{12} = \frac{A_{66}}{h_0}$$

Effets hygrothermiques

On suppose que les déformations d'origine thermique restent dans le domaine linéaire. La déformation qui résulte de l'application d'un ΔT s'écrit : $\varepsilon_i = \alpha_{ij} \Delta T$ où α_{ij} sont les coefficients de dilatation thermique. En fait, il existe un coefficient de dilatation sens fibre α_l et sens travers α_t .

On suppose ensuite qu'il n'y a pas de couplage thermomécanique ; par conséquent on superpose les effets mécaniques et thermiques par une simple addition. Cela donne en géométrie 2D, dans le repère d'orthotropie pour un pli :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_l \\ \varepsilon_t \\ \gamma_{lt} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_l} & -\frac{\nu_{lt}}{E_t} & 0 \\ -\frac{\nu_{lt}}{E_l} & \frac{1}{E_t} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{lt}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_l \\ \sigma_t \\ \tau_{lt} \end{pmatrix} + \Delta T \begin{pmatrix} \alpha_l \\ \alpha_t \\ 0 \end{pmatrix}.$$

C'est la loi de Hooke-Duhamel. Ces coefficients peuvent être déterminés par dilatométrie.

Cette loi donne dans le repère de la structure R_{XY} (changement de repère pour chaque pli et somme sur chaque pli) :

$$\begin{pmatrix} N \\ M \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ B & C \end{bmatrix} \begin{pmatrix} e^0 \\ k^0 \end{pmatrix} + \Delta T \begin{bmatrix} D & 0 \\ 0 & E \end{bmatrix}$$

avec :

$$\begin{aligned} [D_{ij}] &= \sum_{k=1}^n [\psi_i^k] \alpha_i (h_k - h_{k-1}) \\ [E_{ij}] &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n [\psi_i^k] \alpha_i (h_k^2 - h_{k-1}^2) \\ [\psi^k] &= T \begin{bmatrix} \frac{1}{E_l} & -\frac{\nu_{lt}}{E_t} & 0 \\ -\frac{\nu_{lt}}{E_l} & \frac{1}{E_t} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{lt}} \end{bmatrix} T^{-1} \begin{pmatrix} \alpha_l \\ \alpha_t \\ 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

De la même manière, la déformation, qui résulte d'une augmentation de l'hygrométrie ΔHR , s'écrit $\varepsilon_i = \beta_i \Delta HR$ où β_{ij} sont les coefficients de dilatation hygrométriques. En supposant qu'il n'y a pas de couplage, on écrit, dans le repère d'orthotropie pour un pli, que :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_l \\ \varepsilon_t \\ \gamma_{lt} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_l} & -\frac{\nu_{lt}}{E_t} & 0 \\ -\frac{\nu_{lt}}{E_l} & \frac{1}{E_t} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{lt}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_l \\ \sigma_t \\ \tau_{lt} \end{pmatrix} + \Delta HR \begin{pmatrix} \beta_l \\ \beta_t \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Enfin, on peut remarquer que les phénomènes thermiques et de gonflement, posés tels que précédemment, n'induisent que des extensions ou des contractions, ne sollicitant pas ainsi aucune déformation en cisaillement.

Si on suppose qu'il n'y a pas de couplage entre les effets thermiques et hygrométriques précédents, on écrit que la déformation ε'_i , qui résulte d'un ΔT et d'un ΔHR , est :

$\varepsilon'_i = \alpha_i \Delta T + \beta_i \Delta HR$. D'où une déformation totale, pour le pli k dans le repère de la structure

$$R_{XY} : \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{13} \\ \bar{Q}_{21} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}_{23} \\ \bar{Q}_{31} & \bar{Q}_{32} & \bar{Q}_{33} \end{bmatrix}^k \begin{pmatrix} \varepsilon_x - \varepsilon'_x \\ \varepsilon_y - \varepsilon'_y \\ \gamma_{xy} - \gamma'_{xy} \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{13} \\ \bar{Q}_{21} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}_{23} \\ \bar{Q}_{31} & \bar{Q}_{32} & \bar{Q}_{33} \end{bmatrix}^k \begin{pmatrix} e_1^0 - zk_1^0 - \varepsilon'_x \\ e_2^0 - zk_2^0 - \varepsilon'_y \\ e_6^0 - zk_6^0 - \varepsilon'_{xy} \end{pmatrix}.$$

Homogénéisation des composites

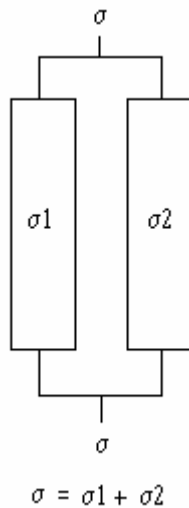
Les modèles d'homogénéisation présentés en 2.4. peuvent être généraliser, en considérant que les constituants du composite sont en fait des phases du matériau. Ainsi, la résine peut être représenté par un mélange de polymères et cela permet de ne faire aucune hypothèse sur la morphologie du matériau.

Les deux modèles de base sont les modèles de Voigt et de Reuss ; ils correspondent respectivement aux deux modèles précédents.

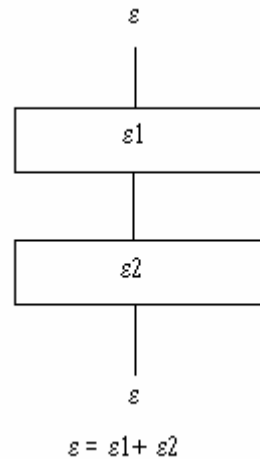
Le modèle de Voigt consiste en la mise en parallèle des deux phases et à supposer la déformation constante dans les deux phases : cela correspond au calcul du module longitudinal précédent.

Le modèle de Reuss consiste, quant à lui, en la mise en série des deux phases et à supposer la contrainte constante dans les deux phases.

Modèle de Voigt



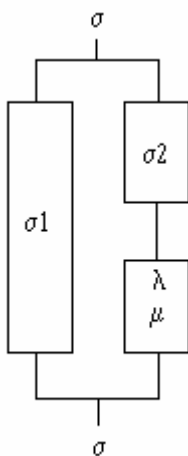
Modèle de Reuss



Pour tenir compte alors de la non-idéalité de la répartition des contraintes ou des déformations entre les différentes phases, on utilise des combinaisons de ces deux modèles de base. Le modèle le plus utilisé est le modèle de Takayanagi ; il utilise des paramètres ajustables. Il aboutit alors à l'expression de G suivante :

$$G = \frac{\lambda + (1-\lambda)(1-\mu)G_1G_2 + \mu(1-\lambda)G_1^2}{G_2(1-\mu) + \mu G_1} \quad \text{avec } \lambda \mu \text{ la fraction volumique de la phase 2, } \lambda \text{ et}$$

μ étant les deux paramètres ajustables.



Modèle de Takayanagi

ANNEXE 7 : Présentation de l'entreprise

α) Le groupe EADS

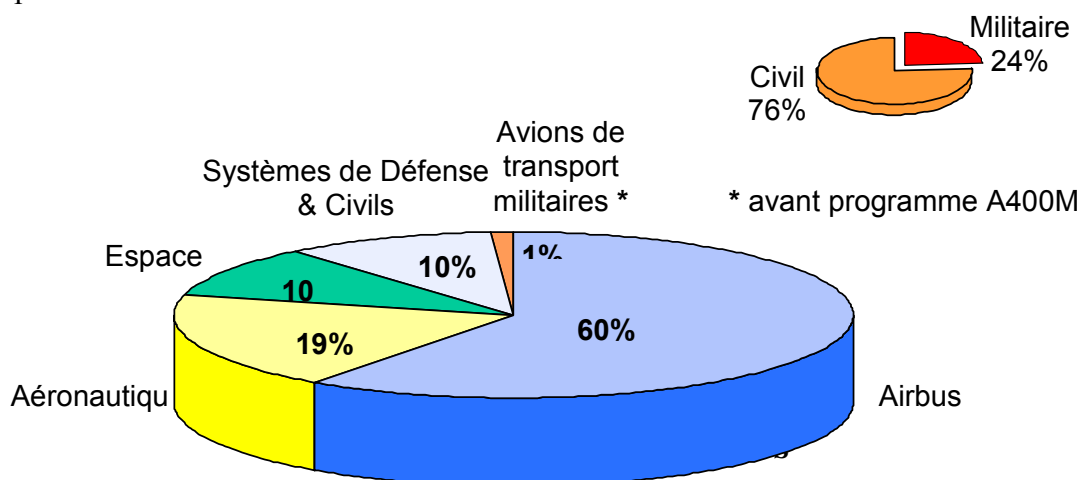
EADS, European Aeronautics for Defence and Space company, existe depuis le 10 juillet 2000 par l'alliance du groupe français Aerospatiale Matra avec deux acteurs européens de l'aéronautique: CASA pour l'Espagne et DASA pour l'Allemagne.

La fusion de ces trois sociétés permet de créer un groupe européen fort de 87000 employés ayant 5 principaux domaines d'activité :

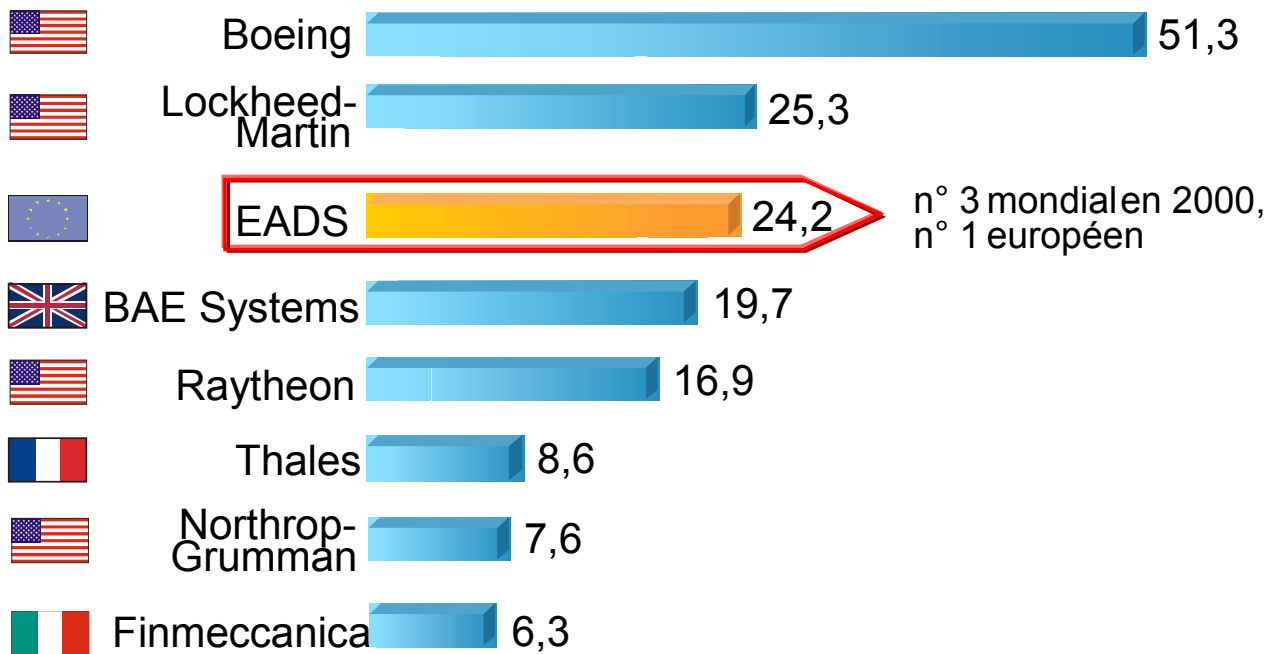


Les activités d'EADS

La répartition de ces activités est décrite sur la figure suivante et présente une bonne répartition entre activité militaire et civile.



Le chiffre d'affaires pro forma du groupe, pour l'année 2000, est de 24,2 milliards d'Euros. En comparant aux autres sociétés similaires, on observe que le groupe EADS est au 3^{ème} rang mondial.



Chiffre d'affaire d'EADS

Ce chiffre d'affaires lui permet d'occuper des positions de premier plan au niveau mondial.



Positionnement mondial des différents produits d'EADS

β) Le Centre Commun de Recherche (CCR)

Créé le 1^{er} septembre 1987, le Centre Commun de Recherche (CCR) est une entité pluridisciplinaire regroupant des compétences et des moyens orientés vers l'innovation technologique. Il rassemble une équipe de 140 ingénieurs, docteurs et chercheurs ainsi que 110 techniciens : spécialistes en matériaux, technologues, chimistes, physiciens, mécaniciens, informaticiens.

Le CCR intervient dans trois grands domaines :

- les matériaux et leur mise en œuvre ;
- la maîtrise des ambiances sur les structures et les systèmes ;
- la productique et les technologies de l'information.

Au centre du réseau de recherche EADS, le CCR partage ses activités entre :

- la réponse aux besoins spécifiques à court ou moyen terme des branches du groupe ;
- l'amélioration et le développement des compétences scientifiques et techniques, indispensables à long terme.

Les recherches sont menées en étroite collaboration avec les communautés scientifiques et industrielles, nationales et internationales. Cette démarche conduit le CCR à s'impliquer fortement dans les programmes de recherches européens qui lui donnent accès à un large éventail de connaissances en recherche et technologie.

Les résultats et les savoir-faire des travaux du CCR ont une vocation industrielle et commerciale. Ils sont destinés à offrir de nouveaux avantages compétitifs aux produits, par différenciation technologique ou par l'abaissement des coûts de conception, de production et de maintenance.

χ) Le Département DCR/SE

Le Centre Commun de Recherche regroupe plusieurs départements, dont le département Ingénierie des Structures DCR/SE. La mission principale du département consiste à conduire des recherches visant à proposer des outils et des techniques aux filiales leur permettant d'accroître la maîtrise de la conception, de l'élaboration, du dimensionnement et de la qualité des structures utilisées sur les produits EADS.

Les domaines de recherche du département concernent :

- Le développement d'outils d'analyses expérimentales et numériques pour la détermination du comportement de singularités des structures lors de leur élaboration ou en condition de services ;
- Les méthodes et systèmes de contrôle des matériaux et des structures ;
- L'intégration de nouvelles fonctionnalités aux structures telles que le contrôle de vibration, d'intégrité ou de formes.

Le département DCR/SE emploie des chercheurs, des ingénieurs et des techniciens qui sont divisés en quatre services :

- « Comportement des métalliques et simulation des procédés » (DCR/SE/LM)
- « Comportement des composites et simulation des procédés » (DCR/SE/LC)
- « Structures Multifonctionnelles » (DCR/SE/SM)
- « Investigations non-destructives » (DCR/SE/IND)

Le service, dans lequel j'ai réalisé mon projet de fin d'études, est le service DCR/SE/LC pour les structures et les procédés de mise en œuvre des matériaux composites. Les missions principales de ce service sont :

- Déterminer expérimentalement les lois de comportement des composites ;
- Développer des modèles de comportement analytiques ou numériques associés ;
- Contribuer au développement de méthodes expérimentales de suivi et de traitement des essais structuraux ;
- Développer des fonctionnalités pour la modélisation de la mise en œuvre des composites ;
- Capitaliser les outils logiciels dans les environnements informatiques les plus adaptés ;
- Transférer les méthodes ou les modèles à la demande des clients pour des besoins récurrents.

δ) L'antenne de Toulouse

L'antenne CCR de Toulouse est toute récente et présente un effectif d'une quinzaine de personnes. Cette antenne est le fruit d'une stratégie de rapprochement du CCR vis à vis de ses interlocuteurs principaux tels que Airbus, ATR, ASTRIUM et la Sogerma. Ainsi, la création de ces centres de proximité permet de mieux cerner les demandes des clients (par de nombreux échanges avec les bureaux d'études) et également un meilleur suivi et une meilleure connaissance, de la part des clients, des études réalisées par le CCR.

De plus, les personnes présentes à Toulouse ont le rôle de promouvoir les activités de leur département et les collaborations avec le milieu de la recherche en région Toulousaine (CNRT, IGM, ONERA, CNES,...).