Microflambage des fibres lors de la cuisson des composites stratifiés à fibres longues

Christian Jochum

▶ **To cite this version:**

Christian Jochum. Microflambage des fibres lors de la cuisson des composites stratifiés à fibres longues. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1999. Français. NNT : 1999METZ057S . tel-01749116

HAL Id: tel-01749116
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749116

Submitted on 29 Mar 2018

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

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

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

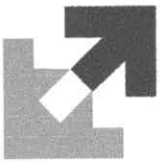
LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

INSTITUT SUPERIEUR DE GENIE MECANIQUE
ET PRODUCTIQUE

THESE

Présentée à



UNIVERSITE DE METZ

PAR

Christian JOCHUM

MICROFLAMBAGE DES FIBRES LORS DE LA CUISSON DES COMPOSITES STRATIFIES A FIBRES LONGUES

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITE de METZ

SPECIALITE : *Sciences de l'ingénieur*
OPTION : *Mécanique*

Thèse dirigée par les professeurs GRANDIDIER J.C. et POTIER-FERRY M., soutenue le 24 septembre 1999 devant le jury composé de :

POTIER-FERRY M.	Professeur à l'Université de Metz	*Directeur*
GRANDIDIER J.C.	Professeur à l'Université de Poitiers	*Codirecteur*
AHZI S.	Professeur à l'Université de Clemson - U.S.A.	*Rapporteur*
VAUTRIN A.	Professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne	*Rapporteur*
CUNAT C.	Professeur à l'I.N.P.L. de Lorraine	*Examinateur*
DAVIES P.	. - Brest	*Examinateur*
MEIMON Y.		*Examinateur*

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ
031 409998 7

Laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux U.M.R. C.N.R.S. N° 7554
I.S.G.M.P., Ile du Saulcy, 57045 METZ Cedex 01

REMERCIEMENTS

Avant de vous présenter mon travail, je tiens à remercier, à travers cette trop courte lettre, toutes les personnes qui m'ont permis de le mener à bien grâce à leur soutien, leur écoute et leur aide.

Ce mémoire représente l'aboutissement de longues années de travail effectuées au Laboratoire de Physique et de Mécanique des Matériaux de l'Université de Metz. Il a été réalisé au sein de l'équipe du Professeur Michel POTIER-FERRY avec l'encadrement étroit du Professeur Jean-Claude GRANDIDIER. Qu'ils reçoivent ici l'expression de ma reconnaissance et de ma gratitude.

A Michel qui a accepté de m'accueillir dans son équipe malgré mon parcours atypique, qu'il soit remercié de la confiance qu'il a placée en moi.

Ensuite et plus particulièrement à Jean-Claude. Que de chemins parcourus depuis l'époque du Lycée Loritz. Je lui suis infiniment reconnaissant d'avoir cru en moi en acceptant la (lourde ?) responsabilité de m'encadrer. Tout au long de ces années passées à travailler ensemble, il m'a initié à la recherche à travers sa perspicacité, son savoir et surtout sa disponibilité. Je le remercie sincèrement pour sa gentillesse et l'attention avec laquelle il a toujours considéré mes interrogations et mes réflexions.

Messieurs les Professeurs Said AHZI et Alain VAUTRIN m'ont fait l'honneur de lire, de commenter et de juger ce travail. Leur spontanéité et leur enthousiasme à le faire m'honorent et je leur adresse ici ma profonde reconnaissance. Je remercie le Professeur Alain VAUTRIN pour le vif intérêt qu'il a porté à mon travail lors de nos rencontres dans les différents congrès sur les composites et auxquels j'ai eu la chance de pouvoir participer. Le Professeur Said AHZI à spontanément accepté de prendre sur son temps pour accomplir le rôle de rapporteur qui lui a été demandé et pour venir depuis les Etats-Unis assister à ma soutenance. Qu'il en soit ici sincèrement remercié.

Monsieur le Professeur Christian CUNAT à accepté de faire partie de mon de jury de thèse. Je lui en suis très reconnaissant car c'est pour moi un honneur que d'avoir l'intérêt et l'avis d'un physicien sur mon travail.

Messieurs Peter DAVIES et Yves MEIMON ont accepté de représenter la partie « industriels » de ce jury. Cela est un point important pour moi que d'avoir l'avis de personnes « plus directement concerné par l'aspect productif des choses » et que je connais bien pour y avoir été confronté à une certaine époque. Je les

remercie pour leur participation et l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, et en particulier Peter DAVIES qui à eu la gentillesse de me faire parvenir des échantillons de fibres de carbone.

Je remercie tous mes amis et collègues du laboratoire pour leurs disponibilités et leur sympathies ce qui m'a permis d'effectuer mon travail de recherche dans la bonne humeur et la sérénité. Je remercie en particulier Guy, Jacques, Mouss, David, Laurent, Florence D., Sylvie et Juliette pour m'avoir supporté et soutenu durant ces bonnes années passées à Metz. Enfin, j'adresse à l'ensemble du personnel du laboratoire et en particulier au secrétariat et à l'atelier, mes remerciements pour les nombreux services qu'ils m'ont rendus.

Que mes amis de l'Ecole des Mines de Nancy, et en particulier Emmanuel KELBERT du CRITT Apollor soient remerciés pour m'avoir initié à la connaissance des polymères.

Je profite de cette lettre pour exprimer à tous mes amis « non-universitaires » ma reconnaissance pour leurs aides et leurs disponibilités. J'adresse en particulier ma profonde reconnaissance à Florence H. pour son soutien et ses encouragements.

Je tiens maintenant à remercier ma famille et en particulier mes parents pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en me soutenant durant ces longues années. J'ai en ce moment une pensée particulière pour ma mère à qui je dédie ce travail.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ

N° inv.	1999116 S
Cote	S/Mz 99/57
Loc	Magasin

PLAN DE LA THÈSE

INTRODUCTION

CHAPITRE I

ETUDE DE LA PHASE FINALE DE REFROIDISSEMENT DU CYCLE DE CUISSON

I - INTRODUCTION 12

II - COMPORTEMENT DE LA MATRICE EPOXY LORS DU REFROIDISSEMENT 14

II.1 COMPORTEMENT DE LA MATRICE EN GRANDES DEFORMATIONS 14

II.2 COMPORTEMENT DE LA MATRICE EN PETITES DEFORMATIONS 22

III - MODELISATION DE L'INSTABILITE 26

III.1 ESTIMATION DE LA CONTRAINTE DE COMPRESSION D'ORIGINE THERMIQUE 26

III.2 ESTIMATION DE LA CONTRAINTE DE COMPRESSION CRITIQUE EN SITUATION CAOUTCHOUTIQUE 28

III.3 ESTIMATION DE LA CONTRAINTE DE COMPRESSION CRITIQUE EN SITUATION AMORPHE VITREUSE 29

III.4 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE 30

III.5 COMPARATIF CONTRAINTE DE COMPRESSION D'ORIGINE THERMIQUE ET CONTRAINTE NECESSAIRE A L'INSTABILITE DE MICROFLAMBAGE. 32

III.6 CONFIRMATION PAR LES EPROUVETTES MONOFILAMENTAIRES 32

IV - DISCUSSION 34

CHAPITRE II

ETUDE DE LA CUISSON DE LA RESINE EPOXY LY556 – APPLICATION A LA DETERMINATION DE LA CINETIQUE CHIMIQUE ET DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

I - DESCRIPTION DU MECANISME DE CUISSON. 37

I.1 DIAGRAMME TEMPS-TEMPERATURE-TRANSFORMATION (T.T.T.) 38

I.2 PRESENTATION DES MOYENS MIS EN ŒUVRE 42

I.2.a Analyse DMTA sur une résine initialement liquide 42

I.2.b Analyse DSC sur résine initialement liquide 43

I.2.c Exemple d'application : rampes de montée en température à 3°C/min et 5°C/min 45

II - DETERMINATION DE LA CINETIQUE CHIMIQUE. 51

II.1 REACTION D'ORDRE N : FORMULATION DE SOUROUR ET KAMAL 51

II.2 IDENTIFICATION DES PARAMETRES DE LA CINETIQUE CHIMIQUE 52

II.3 CONFRONTATION DE DONNEES EXPERIMENTALES DE LA DSC AVEC CELLES DE LA SIMULATION 53

II.3.a Cas des rampes de montées en température 53

II.3.b Cas des cuissons isothermes 55

III - DETERMINATION DE LA CINETIQUE RHEOLOGIQUE 56

III.1 RESULTATS DE L'ANALYSE DMTA 56

III.1.a Courbes Modules – Température et/ou Degré de Conversion ; mise en évidence du phénomène de gélification de la résine 56

III.1.a 1 Cas de la cuisson de la résine époxy au cours d'une montée en température à 1°C/min. suivie d'un maintient à 180°C 57

III.1.a 2 Cas de la cuisson de la résine époxy au cours d'une montée en température à 3°C/min. suivie d'un maintient à 180°C 60

III.1.a 3 Cas de la cuisson de la résine époxy au cours d'une isotherme à 120°C 63

IV - DETERMINATION DE LA CONTRACTION VOLUMIQUE DE LA RESINE RESPONSABLE DU CHARGEMENT EN COMPRESSION DE LA FIBRE. 65

IV.1 EXPLOITATION DE LA DEFORMATION VOLUMIQUE MESUREE PAR LES PLATEAUX DE LA DMTA. 65

IV.2 CONTRACTION VOLUMIQUE EN ISOTHERME A 80°C 67

IV.3 CONTRACTION VOLUMIQUE EN ISOTHERME A 100°C 68

IV.4 CONTRACTION VOLUMIQUE EN ISOTHERME A 120°C 70

V - CARACTERISATION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE EN CUISSON ISOTHERME A 120°C EN VUE DE L'APPLICATION A L'ETUDE DE L'INSTABILITE DE MICROFLAMBAGE 73

V.1 PRESENTATION DU PROBLEME 73

V.1.a Relations entre propriétés statiques et dynamiques, à partir du principe de superposition de Boltzmann 74

V.1.b Détermination du module statique G(s) à partir des modules dynamiques G'(ω) et G''(ω). 78

V.2 RESULTATS DE L'ANALYSE FREQUENTIELLE OBTENUS PAR LA D.M.T.A. POUR LA CUISSON EN ISOTHERME A 120°C 80

V.2.a Réponse élastique G' : 80

V.2.b Réponse visqueuse G'' : 82

V.3 TRACE DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE AU MOYEN DES DIAGRAMMES DE COLE-COLE. 85

V.3.a Diagrammes de Cole-Cole en cuisson isotherme à 120°C 85

V.3.b Diagrammes de Cole-Cole pour les montées en température à 3°C/min et 5 °C/min .. 88

V.4 PROPOSITION D'IDENTIFICATION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE AU MOYEN DES DIAGRAMMES DE COLE-COLE. 90

V.4.a Comportement en zone de vitrification 90

V.4.a 1 Le modèle de Zener bi-parabolique 90

V.4.b Comportement en zone de gélification. 92

V.4.b 1 Première suggestion : assimilation à un modèle de Voigt. 93

V.4.b 2 Deuxième suggestion : assimilation à un modèle de Zener. 94

VI - BILAN 100

CHAPITRE III

APPLICATION A L'ETUDE DE L'INSTABILITE DE MICROFLAMBAGE DANS LE CONTEXTE MONOFILAMENTAIRE

I - DESCRIPTION EXPERIMENTALE DE L'ONDULATION DE MICROFLAMBAGE..... 104

II - ENREGISTREMENT VIDEO EN TEMPS REEL DE L'ONDULATION DE MICROFLAMBAGE 106

III - DETERMINATION DU CHARGEMENT DE COMPRESSION ELASTIQUE DE LA FIBRE. 109

IV - MODELISATION EN ELASTICITE : FIBRE ENTOUREE D'UNE MATRICE DE DIMENSION FINIE 112

IV.1 EQUATIONS D'EQUILIBRE 114

IV.2 CHARGE CRITIQUE ET LONGUEUR D'ONDE CRITIQUE DE MICROFLAMBAGE 116

IV.3 RESULTATS EN COMPRESSION ELASTIQUE DE LA FIBRE 117

IV.3.a Discussion 120

V - MODELISATION EN ELASTICITE : FIBRE ENTOUREE D'UNE MATRICE DE DIMENSION INFINIE 120

V.1 EQUATIONS D'EQUILIBRE DE LA FIBRE AU SEIN D'UNE MATRICE INFINIE : APPROCHE DE MINAHEN AND KNAUSS 121

V.1.a Courbe de stabilité neutre 123

V.1.b Résultats en compression élastique de la fibre. 125
V.1.c Discussion 129

VI - MODELISATION EN VISCOELASTICITE 132

VI.1 EQUATIONS D'EQUILIBRE EN VISCOELASTICITE 132

VI.1.a Courbe de stabilité neutre viscoélastique 132
VI.1.b Longueur d'onde critique de microflambage 134

VI.2 EVALUATION DU CHARGEMENT DE COMPRESSION EXERÇE PAR LA MATRICE SUR LA FIBRE 135

VI.2.a Modélisation du système fibre matrice 135
VI.2.b Chargement viscoélastique approché avec un modèle de Voigt et un modèle de Zener 137
VI.2.b 1 Equations différentielles du comportement 137
VI.2.c Identification du diamètre de matrice affectée par le microflambage au cours de la cuisson 141
VI.2.d Détermination de la déformation viscoélastique appliquée sur la fibre 144
VI.2.e Application à la détermination de la longueur d'onde critique 147

VII - CONCLUSION 149

CHAPITRE IV

EXTENSION A L'ETUDE DE L'INSTABILITE DE MICROFLAMBAGE DANS LE CONTEXTE DES STRATIFIES UNIDIRECTIONNELS A FIBRES LONGUES

I - INTRODUCTION 152

II - APPROCHE EN ELASTICITE SANS GRADIENT THERMIQUE DANS L'EPAISSEUR 154

II.1 MODELE DE GRANDIDIER ET AL. 155

II.1.a Equations d'équilibre du stratifié 156
I.1.b Champ de déplacement transversal et courbe de stabilité neutre 157
I.1.c Nombre d'onde critique et charge critique de microflambage / épaisseur mésoscopique caractéristique du pli 158

I.2 APPLICATION A LA CUISSON EN ISOTHERME A 120°C 159

I.2.a Tracé comparatif des contraintes..... 159
I.2.b Longueurs d'ondes de l'instabilité pour différentes épaisseurs de pli 160
III - CONCLUSION 163

CONCLUSION.....165

Introduction

Les matériaux composites sont devenus aujourd'hui des produits de notoriété publique. Leur implication est de plus en plus présente dans les produits de grandes diffusions concernant le marché des loisirs, du sport ou encore de l'automobile. L'image de ces matériaux a été valorisée par leurs implications dans des secteurs de haute technicité très connus du grand public comme par exemple ceux de l'industrie spatiale ou de l'aéronautique. La bonne santé économique de ces secteurs associée aux progrès technologiques qu'ils ont générés pour le consommateur ne sont pas étrangers à la médiatisation de ces matériaux.

Mais qu'appelle-t-on précisément un matériau composite ? Une définition assez satisfaisante est proposée par l'encyclopédie Universalis et est reprise ci-dessous.

« La famille des matériaux composites à fibres, apparue dans les années quarante, met à profit les hautes propriétés mécaniques de certaines fibres, et souvent leur faible densité, en les enveloppant dans une matrice pour constituer une nouvelle classe de matériaux structuraux. Il est alors courant aujourd'hui de désigner par « matériau composite » tout arrangement de fibres, continues ou non, provenant d'un matériau résistant (le renfort) et noyées dans une matrice dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible mais dont l'objectif est de conserver la disposition géométrique des fibres. »

Bien que les matériaux composites soient souvent présentés comme nouveaux et révolutionnaires, il est possible d'en trouver partout dans la nature, que ce soit dans le monde végétal ou dans le monde animal. Une multitude de matériaux naturels, les uns rigides mais légers, comme les os, les autres souples mais résistants, comme le bois, doivent leurs propriétés mécaniques à leur structure composite. Ces matériaux font partie de la famille des composites puisqu'ils comprennent des fibres noyées dans une matrice de nature différente. Le bois contient des fibres de cellulose souples et résistantes en traction, associées à une matrice de lignine qui les enveloppe et assure la continuité structurale. Sa structure fibreuse se manifeste par le fil du bois. Les os sont constitués de fibres de collagène qui compensent les propriétés de la matrice d'apatite, dure et fragile.

Cette nouvelle classe de matériaux structuraux, les matériaux composites ou simplement les composites, est fondée sur les principes déjà exploités par la nature. Ces matériaux comprennent deux composants : la matrice, qui a souvent des propriétés

mécaniques faibles, et les fibres, qui apportent au composite leurs hautes caractéristiques mécaniques. Il existe de nombreux types de renforts possibles, mais les fibres sont habituellement choisies et cela pour deux raisons. En premier lieu, les fibres constituent une forme exceptionnelle de la matière : à titre d'exemple, la résistance d'une fibre de verre peut être cinq cents fois plus élevée que celle du même verre sous forme de bloc ; la fabrication de la fibre élimine en effet les défauts de surface qui affaiblissent le verre massif. D'autres fibres doivent à leur structure moléculaire très étirée et ordonnée leur résistance et leur module élevé. En second lieu, la forme longue et fine de la fibre convient au renforcement des matrices, et est la plus efficace pour jouer ce rôle.

La manière dont les fibres sont arrangées dans la matrice influe beaucoup sur les propriétés finales du composite. Les propriétés les plus spectaculaires sont obtenues dans le sens des fibres, avec un matériau composite unidirectionnel, c'est-à-dire avec un composite dont toutes les fibres sont disposées parallèlement les unes par rapport aux autres. Avec un arrangement idéal des fibres en forme d'hexagone, il est possible d'occuper plus de 90% du volume du composite avec des fibres. En réalité, cette fraction volumique en fibres n'est jamais atteinte à cause des limitations physiques dues à la difficulté de faire pénétrer la matrice entre les fibres. Habituellement, les composites ont une fraction volumique en fibres voisine de 60%, et la répartition des fibres dans la matrice est rarement parfaitement régulière.

On distingue généralement deux grandes familles de matériaux composites. Les matériaux composites à matrices organiques et les matériaux composites à matrices non organiques. Les matrices non organiques employées sont habituellement des matrices métalliques (alliages d'aluminium par exemple) ou minérales (carbure de silicium, carbone...) et sont généralement utilisées pour des utilisations à températures élevées. Les matrices organiques ne permettent pas d'atteindre des conditions de température d'utilisation supérieures à 200°C ou 300°C car ce sont des matrices résineuses de type thermoplastiques ou thermodurcissables. Les matrices résineuses de type thermoplastique sont généralement employées dans la réalisation des composites de grande diffusion. Leur mise en œuvre aisée compatible avec les procédés d'injection et de soufflage ainsi que leur faible coût en font des produits adaptés à la grande diffusion. A l'inverse, les matrices thermodurcissables, en étant de 5 à 10 fois plus onéreuses et dont la mise en œuvre est moins aisée (cuisson en autoclave), sont réservées aux produits dits « techniques » où leur utilisation est justifiée en termes de gain de poids, de rigidité ou de résistance par rapport à des matériaux plus traditionnels

comme le bois, l'acier ou les alliages d'aluminium. Les matériaux composites à matrice thermodurcissable font partie de la famille des matériaux dits de hautes performances et sont habituellement employés avec des fibres longues. Les plus connus utilisent des matrices à base de résines polyesters, phénoliques ou époxydes pour donner naissance à des composites de type verre-polyester ou carbone-époxy par exemple et dont les fibres sont disposées unidirectionnellement. Un tel matériau à fibres unidirectionnelles est couramment désigné par l'abréviation U.D. et est réalisé dans des épaisseurs de l'ordre de quelques dixièmes de mm. Ce type de fine couche de composite porte le nom de pli. Cela représente l'élément de base constituant un stratifié puisque celui-ci est obtenu par la superposition de plusieurs plis orientés de sorte que les fibres soient sollicitées longitudinalement.

Notre travail de recherche s'appliquera aux composites à matrice organique à hautes performances de type carbone-époxy car ils sont considérés comme faisant partie des plus performants. On comprend alors que l'impact économique de tels matériaux puisse être énorme. L'optimisation de leur emploi par les bureaux d'études nécessite de ce fait de bien connaître l'état interne du matériau. Pour illustrer ce propos nous avons choisi de prendre pour exemple la résistance en compression dans le sens des fibres. Historiquement, les ingénieurs ont été confrontés dans les années 1980 à la faiblesse de ces matériaux lorsqu'on les sollicite en compression dans le sens des fibres. Ceci s'avère être un facteur pénalisant car le dimensionnement d'une structure composite a nécessité de plus en plus sa vérification aux sollicitations de compression.

De nombreuses études sur le comportement en compression des composites ont été réalisées à ce jour, la première est due à ROSEN en 1964. Aujourd'hui, l'ensemble des travaux réalisés établi clairement que l'apparition d'une instabilité de flambage à l'échelle des fibres, appelée microflambage, est à l'origine de la rupture en compression. Cette instabilité initie la rupture par l'apparition dramatique d'une bande de pliage. De nombreux auteurs, (BUDIANSKY 1983, FLECK 1995) ont montré que la nonlinéarité physique de la matrice et **la présence de défauts initiaux** diminuent le niveau de la contrainte critique de microflambage. Des études expérimentales ont également mis en évidence le fait que la résistance en compression est aussi dépendante de la séquence d'empilement (GRANDSIRE-VINÇON, 1993), et de l'épaisseur du pli (WISNOM, 1991). Ce résultat a été retrouvé théoriquement par DRAPIER et al. (1997)

Dans cette problématique, il apparaît que la faiblesse en compression des composites à fibres longues dépend essentiellement de l'état interne du matériau et plus précisément du **défaut d'alignement des fibres** présent dans le matériau ainsi que du **caractère plastique de la matrice**. Il s'avère que la connaissance des caractéristiques du défaut à travers sa longueur d'onde et son amplitude est essentielle pour la prévision de la rupture en compression comme le montre la figure 1 suivante établie par DRAPIER et al. (1997).

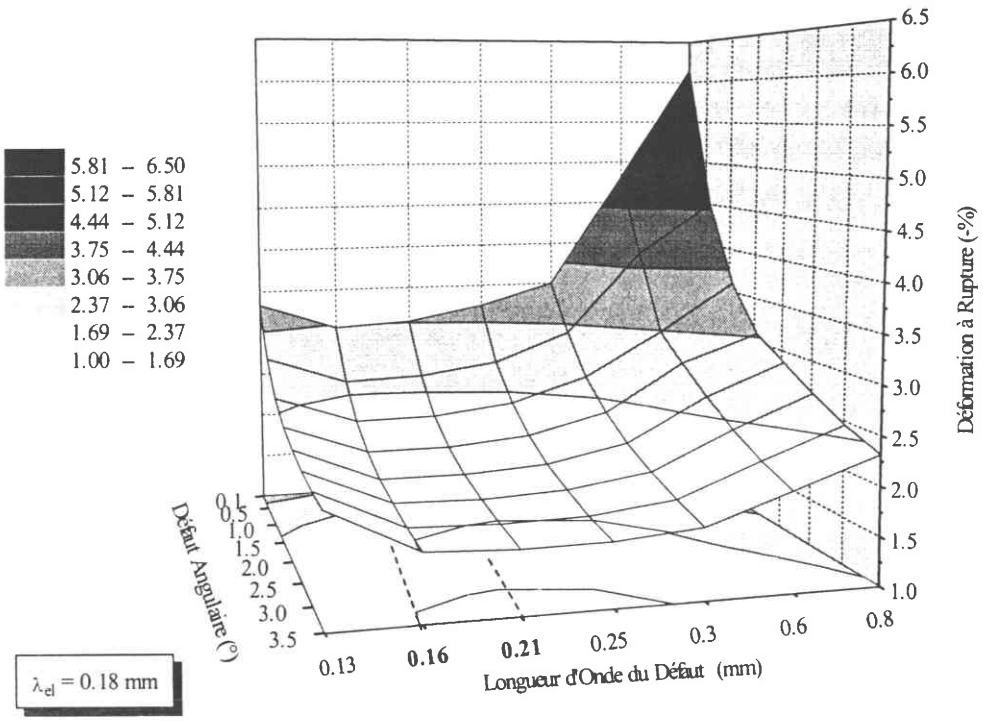


Figure 1 : Evolution des déformations à rupture du pli, en fonction du défaut angulaire initial obtenu avec différentes longueurs d'onde. Pli de 0.4 mm d'épaisseur situé à l'intérieur d'un stratifié carbone époxyde de type T300/914.

Plusieurs méthodes de mesure des défauts ont été proposées dans la littérature. Nous y trouvons notamment les travaux de YUGARTIS en 1987 et plus récemment ceux de FROST en 1992 et de PALUCH en 1994. Pour observer le défaut, YUGARTIS a procédé à des coupes transverses du stratifié unidirectionnel. Les sections des fibres apparaissent alors comme des ellipses dont le grand axe indique le désalignement local des fibres par rapport à l'axe théorique initialement souhaité, moyennant une hypothèse de circularité de leur section. FROST, quant à lui, a développé une méthode semi-empirique permettant d'estimer la courbure des fibres en comparant les contraintes à ruptures expérimentales et théoriques, mais les résultats dépendent du modèle théorique utilisé. Une autre technique d'observation du défaut a été présentée par CLARKE et al. (1995). Cette technique utilise le principe de la

diffraction d'un faisceau laser par des méthodes de convergences focales. Elle nécessite une bonne transparence du matériau, ce qui n'est pas le cas des stratifiés carbone-époxy.

A notre connaissance, l'observation la plus réaliste de la position des fibres au sein d'un pli unidirectionnel à été fournie par PALUCH (1994). Il a en effet reconstitué le cheminement tridimensionnel des fibres de carbone au sein du pli par une succession de coupes transversales. Ceci représente un travail d'investigation colossal à travers les observations microscopiques et l'analyse statistique mise en œuvre.

Un exemple de résultat est représenté sur la figure 2 pour un système résine époxy 914-fibre de carbone T300. PALUCH met alors clairement en évidence un problème d'alignement des fibres de carbone au sein de la matrice époxy (la forme prise par les fibres est d'ailleurs très proche de celle d'une sinusoïde).

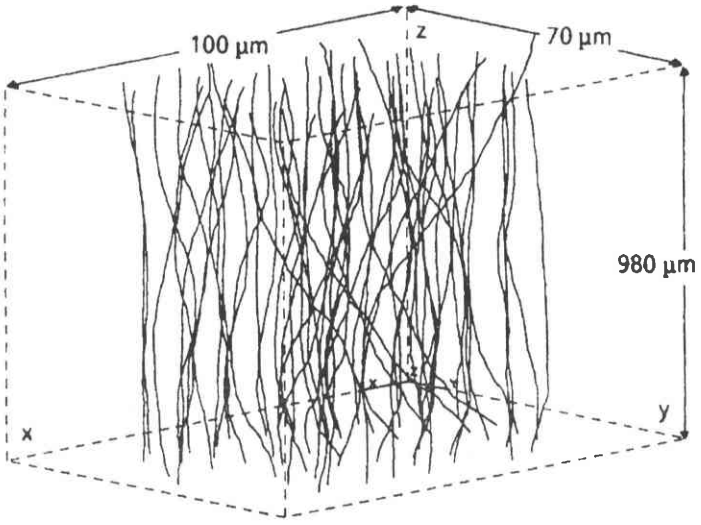


Figure 2 : Vue en perspective du réseau de fibres de carbone T300/914.

D'autres mesures sur des fibres différentes indiquent qu'elles sont également bien affectées d'un défaut sinusoïdal selon une proportion allant de 45 % pour les fibres GY70/5208 à 61 % pour les fibres T300/914 et même à 85 % pour les fibres AS4/PEEK et les fibres T800/5245.

L'amplitude du défaut ainsi constaté dépend du type de matériau ; elle est comprise entre 0.06 µm et 6.30 µm. La longueur d'onde du défaut est mesurée aux alentours de 900 µm à 2300 µm également selon le type de matériau.

Cet état de forme du défaut d'alignement des fibres, assimilable à une sinusoïde, a aussi été observé sur des éprouvettes monofilamentaires réalisées par AHLSTROM (1991) et

GRANDSIRE (1993). Pour illustrer ce propos, la figure 3 montre une éprouvette monofilamentaire constituée d'une fibre de carbone T300 (grossissement 400 fois) sous lumière polarisée (GRANDSIRE-VINÇON, 1993).

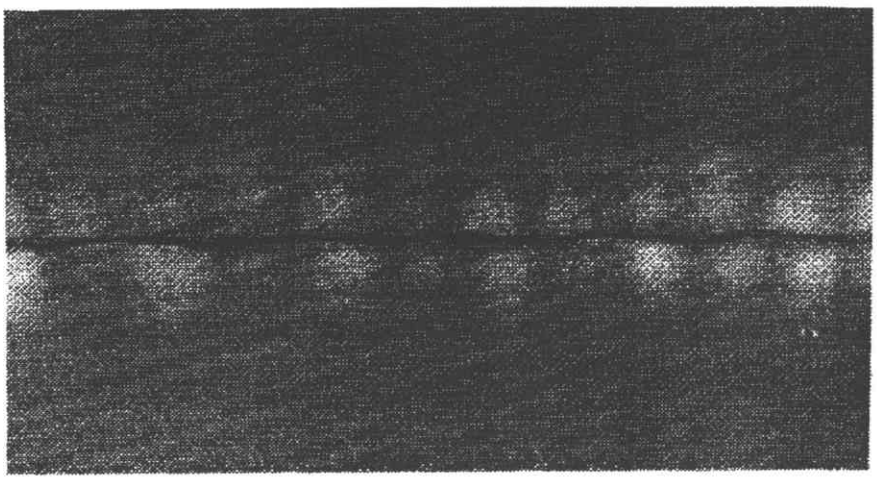


Figure 3 : Eprouvette monofilamentaire non sollicitée, sous lumière polarisée.

Tous ces travaux expérimentaux ont été réalisés sur des éprouvettes directement issues de la cuisson et n'ayant subi aucune contrainte mécanique (à part celle liée à l'opération de découpe). Par conséquent si ces défauts sont la conséquence d'un mécanisme micro-physique ce dernier est actif lors de la cuisson. Pour appréhender le phénomène on peut poursuivre ces travaux expérimentaux et mener une étude paramétrique rigoureuse prenant en compte plusieurs paramètres de cuisson. Toutefois ces approches expérimentales de la caractérisation du défaut, qu'elles soient réalisées avec la méthode de PALUCH ou avec des méthodes plus automatisées comme celles présentées par CLARKE et al. (1995) représentent travail lourd à mettre en œuvre. Cette lourdeur expérimentale à construire une étude paramétrique du défaut nous a incité à choisir la voie de la modélisation.

L'objectif de ce travail est de comprendre et d'expliquer par des modèles le phénomène de création du défaut d'alignement des fibres pendant le cycle de cuisson du composite.

S'il est clair que l'ondulation initiale des fibres est bien liée au processus de fabrication, plusieurs auteurs supposent que l'instabilité apparaît lors de la phase finale de refroidissement. Mais à notre connaissance, dans la littérature aucun travail ne porte sur la modélisation d'un tel processus et si l'hypothèse formulée dans la littérature est intéressante, sa validité n'a pas été démontrée. On comprend rapidement que l'appréhension du phénomène passe par une modélisation des phénomènes physico-chimiques intervenant au cours de la cuisson.

La figure 4 représente un cycle de cuisson classique couramment utilisé dans l'industrie pour les systèmes carbones époxy.

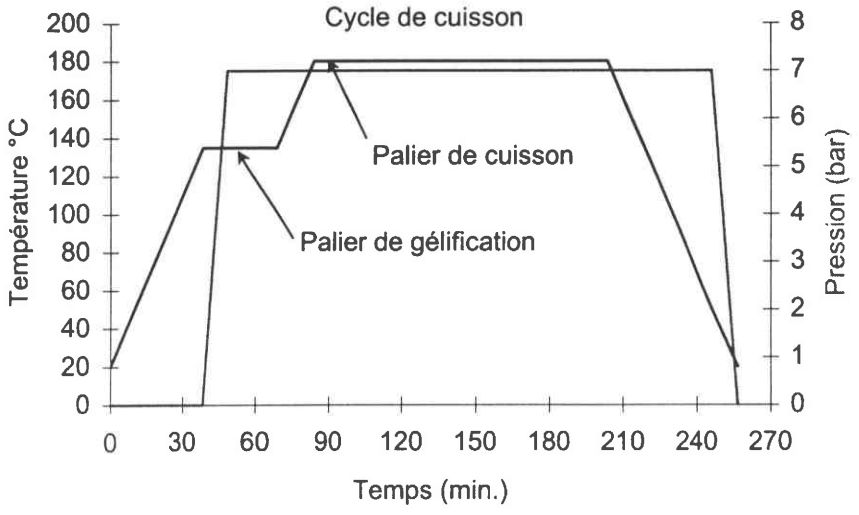


Figure 4 : Cycle de cuisson classique d'une résine époxy.

Comme nous pouvons le voir sur cette figure, le cycle de cuisson peut être décomposé en trois grandes étapes.

La première étape concerne la phase de montée en température jusqu'au plateau de cuisson. Cette montée s'accompagne d'un plateau dit de gélification de la résine (ou point de non écoulement de celle-ci). Simultanément à ce plateau, on vient appliquer un chargement de compression sur le stratifié afin de s'assurer de la bonne imprégnation des fibres par la résine. La résine se trouve à ce moment dans un état très liquide (viscosité quasi nulle) juste avant sa gélification.

La deuxième étape concerne le plateau de cuisson proprement dit. Ce plateau se situe généralement à une température voisine de la température de transition vitreuse pour la plus grande majorité des applications industrielles. Seul les applications aéronautiques de pointe ainsi que le domaine militaire procèdent à une cuisson bien supérieure à la température de transition vitreuse afin d'assurer une réticulation quasi totale de la résine.

La dernière étape concerne la phase finale de refroidissement du cycle de cuisson vers la température ambiante.

Les vitesses de montée en température et de refroidissement sont usuellement de l'ordre de 3°C/min.

Il est important de ne pas se limiter à la seule phase finale mais d'évaluer les risques de microflambage des fibres de carbone au cours de tout le procédé de cuisson, en étudiant chaque phase du cycle de cuisson. Cette ligne directrice est celle suivie dans ce travail de recherche.

L'intérêt d'un tel travail se situe à deux niveaux. Comme cela à été relaté précédemment, le défaut de positionnement des fibres est un paramètre très influent sur la rupture en compression et mieux connaître l'état du matériau avant sollicitation affine la connaissance sur la rupture en compression par exemple. D'un point de vue plus général, les problématiques que l'on va rencontrer dans ce travail sont proches de celles concernant l'appréhension des contraintes internes dans les matériaux composites à la fin de la cuisson. Cette recherche entre dans ce cadre, elle est prospective et devrait nous permettre d'améliorer la compréhension des quelques phénomènes physiques mis en jeu dans la cuisson.

Plus précisément, **dans le premier chapitre** nous examinons le scénario proposé dans la littérature qui suppose que l'instabilité se produit durant la phase finale de refroidissement du cycle de cuisson. En effet, au cours du refroidissement, compte tenu des différences de coefficients de dilatation thermique existant entre la fibre et la matrice, la matrice se contracte alors que la fibre se dilate axialement. Ce mécanisme est examiné à travers l'analyse du comportement thermique et mécanique de la matrice au cours du refroidissement. Une modélisation est alors proposée pour estimer la contrainte de compression d'origine thermique afin de la comparer avec la contrainte de compression critique pour générer une instabilité de microflambage de la fibre. Le résultat de cette comparaison est ensuite validé par la cuisson d'éprouvettes monofilamentaires.

Un deuxième scénario traitant des possibilités d'instabilité pouvant survenir à chaud durant la réaction chimique de thermodurcissement de la résine est ensuite étudié.

Ainsi, **dans le deuxième chapitre** nous décrivons les phénomènes physico-chimiques intervenant au cours de la réaction chimique de thermodurcissement de la résine afin de comprendre et de conceptualiser le mécanisme pouvant être responsable d'une instabilité survenant à chaud au cours de la cuisson. Nous pensons que la variation de volume générée par la réaction chimique de thermodurcissement sous la forme d'un retrait induit un chargement de compression sur les fibres, et, comme la matrice est dans un état visqueux et qu'elle n'offre qu'un appui limité aux fibres, la naissance de l'instabilité de microflambage est probable. Pour étudier et modéliser ce mécanisme, il est indispensable de bien connaître le

comportement mécanique lors de la réaction de thermodurcissement. Les aspects mécaniques et chimiques de la réaction de thermodurcissement sont abordés dans ce chapitre, et par souci de simplification seule la résine LY556 y est étudiée. Une proposition d'identification du comportement rhéologique de la résine au cours de la réaction chimique de thermodurcissement est alors abordée.

Par suite et afin de cerner convenablement le mécanisme de microflambage, nous étudions dans un premier temps le cas de l'éprouvette monofilamentaire. Ceci fait l'objet du **troisième chapitre**. Après quelques descriptions expérimentales de l'ondulation de microflambage obtenue dans le contexte monofilamentaire, nous nous attachons à définir le plus soigneusement possible l'état de chargement appliqué à la fibre. Toute la qualité de la détermination du chargement réside dans la finesse de la loi de comportement de la résine au cours de la réaction chimique de thermodurcissement. La difficulté de l'établissement d'une telle loi de comportement nous incite en premier lieu à proposer une approche par la détermination d'un chargement élastique linéaire (modélisation par éléments finis de l'éprouvette monofilamentaire assujettie à la contraction volumique de la réaction de thermodurcissement). Ce chargement est ensuite comparé avec les chargements critiques issus de plusieurs modèles de microflambage. Le premier modèle découle de l'observation expérimentale de l'ondulation de microflambage qui fait apparaître une zone de matrice affectée par cette ondulation. L'idée d'introduire alors une dimension transverse pour caractériser la longueur d'onde de l'ondulation donne de bons résultats en comparaison avec ce que l'on observe expérimentalement. Cette démarche est toutefois un peu gênante car cette dimension transverse est à priori inconnue et rien ne la justifie physiquement hormis l'observation visuelle. De ce fait, afin de vérifier l'utilité de cette dimension transverse, nous abordons dans le deuxième modèle de microflambage le cas plus sophistiqué d'une matrice de dimension infinie traitée par BHALERAO and MOON (1996). Il s'agit d'un modèle plan assimilant la fibre à une plaque. En complément à cette approche nous proposons un véritable modèle de poutre cylindrique sur fondation. Puis, en second lieu, compte tenu du comportement viscoélastique de la réaction chimique de thermodurcissement, nous calculons le chargement appliqué sur la fibre en supposant qu'il est visqueux selon la loi de comportement de la cuisson de la résine que nous avons proposé dans le deuxième chapitre. Ce chargement est ensuite confronté au modèle de microflambage viscoélastique défini par BHALERAO and MOON.

Dans le quatrième chapitre nous proposons une extension à l'étude de l'instabilité de microflambage dans le contexte des composites stratifiés à fibres longues. Nous y supposons l'absence de gradient thermique dans l'épaisseur. Les résultats de la caractérisation mécanique de la cuisson de la résine sont appliqués au modèle de microflambage issu des travaux de GRANDIDIER et al. (1992) dans le cadre d'une approche élastique linéaire.

Le mémoire se termine par une conclusion où plusieurs perspectives de travaux de recherche y sont proposées.

CHAPITRE I

ETUDE DE LA PHASE FINALE DE REFROIDISSEMENT DU CYCLE DE CUISSON

I - INTRODUCTION 12

II - COMPORTEMENT DE LA MATRICE EPOXY LORS DU REFROIDISSEMENT 14

II.1 COMPORTEMENT DE LA MATRICE EN GRANDES DEFORMATIONS 14

II.2 COMPORTEMENT DE LA MATRICE EN PETITES DEFORMATIONS 22

III - MODELISATION DE L'INSTABILITE 26

III.1 ESTIMATION DE LA CONTRAINTE DE COMPRESSION D'ORIGINE THERMIQUE 26

III.2 ESTIMATION DE LA CONTRAINTE DE COMPRESSION CRITIQUE EN SITUATION CAOUTCHOUTIQUE 28

III.3 ESTIMATION DE LA CONTRAINTE DE COMPRESSION CRITIQUE EN SITUATION AMORPHE VITREUSE 29

III.4 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE 30

III.5 COMPARATIF CONTRAINTE DE COMPRESSION D'ORIGINE THERMIQUE ET CONTRAINTE NECESSAIRE A L'INSTABILITE DE MICROFLAMBAGE. 32

III.6 CONFIRMATION PAR LES EPROUVETTES MONOFILAMENTAIRES 32

IV - DISCUSSION 34

CHAPITRE I

ETUDE DE LA PHASE FINALE DE REFROIDISSEMENT DU CYCLE DE CUISSON

I - Introduction

Comme on vient de le voir précédemment, les travaux de PALUCH ont mis en évidence l'existence d'un défaut d'alignement des fibres au sein de la matrice. Ce défaut, à l'allure sinusoïdale, a été constaté sur un échantillon de stratifié unidirectionnel analysé après sa fabrication. Il est évident que ce défaut est alors survenu lors de la fabrication du stratifié. Bien sur, il existe toujours un défaut de mise en position géométrique des fibres lors de la réalisation du pli. Il s'agit alors de défaut d'alignement de type macroscopique mais dont la structure géométrique n'a pas de raison particulière à se présenter sous la forme d'une ondulation sinusoïdale à l'échelle des fibres. Toute la problématique de cette étude est justement d'identifier le mécanisme responsable de cette ondulation à l'échelle microscopique de la fibre (microflambage).

A ce titre, certains auteurs comme GRANDSIRE (1993) ont supposé que l'instabilité apparaît lors de la phase finale de refroidissement. Du point de vue théorique le mécanisme qui engendre l'instabilité peut-être supposé résulter de la différence de dilatation thermique longitudinale existant entre la matrice époxy, dont le coefficient est de l'ordre de 11 $10^{-5}°C^{-1}$, et la fibre (par exemple des fibres de carbone à haute résistance) dont le coefficient est de l'ordre de -0,02 $10^{-5}°C^{-1}$. Ainsi, au cours du refroidissement, la fibre se dilate donc longitudinalement pendant que la matrice se contracte et l'intégrité du couple fibre matrice se traduit alors par un chargement de compression dans le renfort. Comme ce processus s'effectue à chaud, on peut penser que le support offert par la matrice est encore faible au point de ne pouvoir empêcher une instabilité de type microflambage. Nous supposons que la durée du palier de cuisson permet la relaxation des contraintes internes par un écoulement

visqueux de la matrice. Durant la phase finale de refroidissement celle-ci n'est plus sujette à des réactions chimiques et possède ses caractéristiques définitives, car la réticulation est quasi totale. Les fibres se retrouvent alors dans un état de compression consécutif à la contraction thermique générée lors du refroidissement de la matrice. Cet état de compression peut être la cause du microflambage des fibres . C'est ce que nous allons examiner dans ce chapitre.

SCHUERCH (1966) à établi que le microflambage, apparaissant dans un composite stratifié unidirectionnel soumis à de la compression, se présente sous la forme de deux modes appelés flambage en phase et flambage en opposition de phase (figures I-1 et I-2).

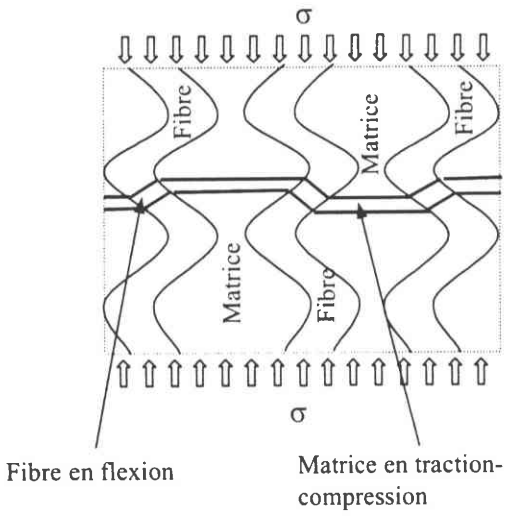


Figure I-1 : Mode de flambage en opposition de phase ($f < 0.25$).

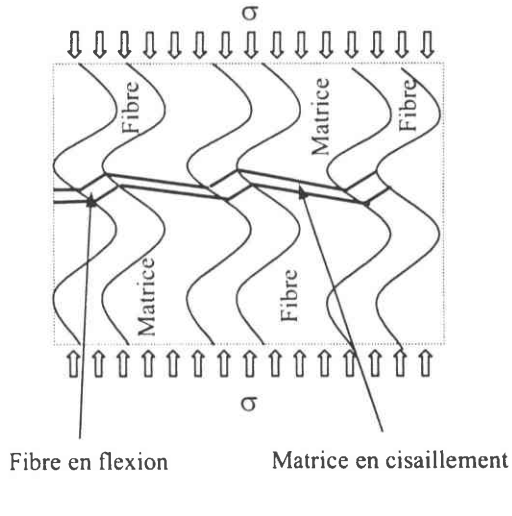


Figure I-2 : Mode de flambage en phase.

Il a montré que le mode de flambage en phase apparaît dès que la fraction volumique des fibres (f) est supérieure à 25 % ce qui correspond à la plupart des composites industriels puisqu'ils ont une fraction volumique se situant généralement entre 40 et 70%. Dans ce mode, la matrice est alors dans un état de cisaillement.

Pour évaluer les capacités anti-flambage qu'offre la matrice aux fibres lors du refroidissement, nous avons donc cherché à caractériser son comportement mécanique en cisaillement tout au long du refroidissement. Cette information est aussi nécessaire pour appréhender l'état de chargement généré par la matrice à la fibre.

II - Comportement de la matrice époxy lors du refroidissement

Durant la phase finale de refroidissement, la rigidité de la matrice évolue fortement (figure I-13) avec un changement de comportement au voisinage de la température de transition vitreuse (Tg). Nous nous sommes de ce fait attachés à caractériser l'évolution de la rigidité de la matrice à travers l'observation de l'évolution du module de cisaillement de celle-ci dans les domaines des grandes et des petites déformations.

II.1 Comportement de la matrice en grandes déformations

Afin d'étudier la loi de comportement en cisaillement pur d'une résine époxy dans le domaine des grandes déformations, nous avons utilisé le dispositif de cisaillement vidéo piloté développé par l'équipe du professeur G'Sell du Laboratoire de Métallurgie Physique et Science des Matériaux de l'Ecole des Mines de Nancy (G'SELL et al., 1990).

Ce dispositif consiste à mesurer en temps réel la contrainte vraie et sa déformation vraie induite localement dans un échantillon tout en assurant la réalisation de la condition de vitesse de déformation locale constante. Pour cela, il est composé d'une machine de traction à vérin hydraulique et d'une caméra vidéo avec son système informatique d'acquisition et de traitement de l'image assurant la mesure des données du cisaillement afin d'imposer un pilotage en vitesse de déformation locale constante. La caméra enregistre la déformation d'une marque d'encre sérigraphique de couleur blanche, déposée sur la largeur utile de l'éprouvette (figure I-3). Cette image vidéo est simultanément transmise au système informatique afin de mesurer et d'enregistrer l'inclinaison θ_{max} de cette marque d'encre, en particulier lorsque apparaît une bande de cisaillement local.

Le cisaillement local peut ainsi être défini par $\gamma_{loc} = tg(\theta_{loc})$, où θ_{loc} désigne l'angle d'inclinaison local de la marque d'encre blanche (figure I-3). Il en va de même pour l'inclinaison moyenne θ de cette marque d'encre pour définir le cisaillement moyen appliqué, $\gamma = tg(\theta)$.

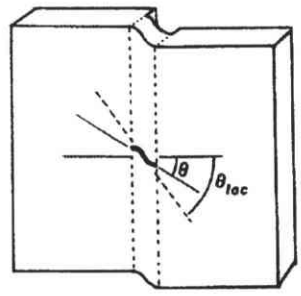


Figure I-3 : Définition de θ et de θ_{loc} sur une éprouvette de cisaillement vidéo-piloté.

Les éprouvettes de résine époxy que nous avons utilisées ont été réalisées grâce au concours de la société VETROTEX INTERNATIONAL qui nous a fourni les trois composants de base permettant de fabriquer la résine.

Pour fabriquer cette résine nous avons ainsi utilisé de la résine araldite CIBA LY 556, un durcisseur CIBA HY 917, et un accélérateur DY 070 en respectant les parties pondérales suivantes : 100 : 90 : 1

Ces produits, après pesée, sont alors mélangés dans un réacteur en veillant à respecter impérativement l'ordre suivant :

-résine

-accélérateur

-durcisseur

En effet, tout ordre différent entraînerait le mélange prématuré de l'accélérateur et du durcisseur ce qui pourrait se traduire par une réaction chimique fortement exothermique (risque d'explosion et d'incendie).

On procède alors à la coulée des éprouvettes dans des moules en silicone, que l'on va ensuite introduire dans une étuve pour une première cuisson à 80°C durant 4 heures. A l'issue de cette première cuisson les éprouvettes sont suffisamment dures pour être démoulées. Elles peuvent alors être soumises au programme de cuisson préconisé par le fabricant à savoir, 2 heures à 100°C puis 2 heures à 140°C.

En effet, lorsque nous avons cuit ces éprouvettes directement à 100°C durant 2 heures celles-ci présentaient une coloration fortement noirâtre, significative d'une réticulation se produisant avec un apport excessif de chaleur (chaleur du four associée à celle de la réaction exothermique de réticulation amplifiée par l'effet massique de l'éprouvette).

Les vitesses de chauffage et de refroidissement utilisées furent celles couramment rencontrées dans les cycles industriels soit 3°C/min.

La matrice époxy ainsi formée est supposée être homogène (sans porosités) et isotrope.

Nous avons donc procédé à des mesures de cisaillement vidéo-pilotés pour des vitesses de déformations vraie de l'ordre de 10^{-5} s^{-1}. Cette vitesse de déformation est volontairement faible afin de tenir compte de l'aspect supposé quasi-statique du processus de refroidissement, compte tenu de la faible vitesse de refroidissement mise en œuvre au cours du cycle de cuisson.

La figure I-4 montre les résultats que nous avons obtenus pour des mesures isothermes représentatives de l'éventail des températures rencontrées lors du refroidissement.

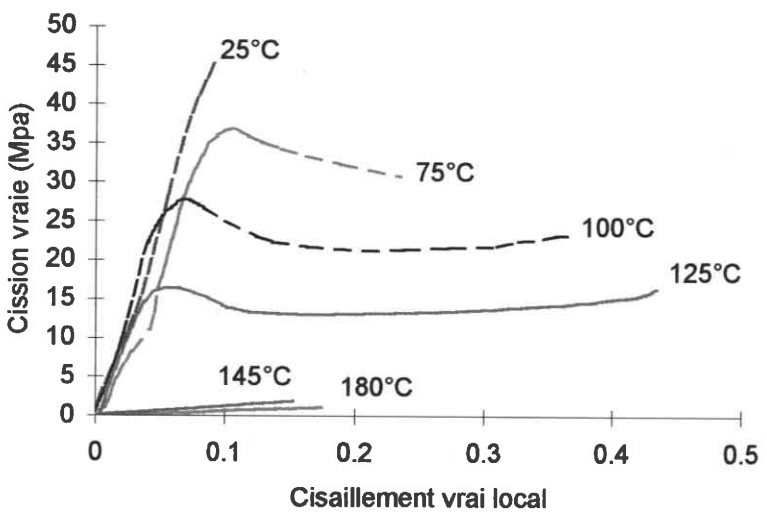


Figure I-4 : Cission fonction du cisaillement local de la matrice époxy en fonction de la température.

De ces expériences de cisaillement nous en déduisons un premier résultat important. Il existe une zone de température à partir de laquelle le module de cisaillement du matériau varie fortement. Cette zone de température porte le nom de température de transition vitreuse Tg (de l'anglais glass transition) et semble se situer selon nos courbes de mesures vidéo-pilotées vers 130-140°C.

En effet, pour un matériau amorphe comme notre résine époxy, la température de transition vitreuse représente la température de transition entre l'état caoutchoutique et l'état vitreux. Ce phénomène a une conséquence non négligeable sur les caractéristiques mécaniques puisque le module du matériau varie de plusieurs décades lors du passage de la transition vitreuse comme le montrent les résultats de la figure précédente.

Par ailleurs, afin de rendre compte de l'éventuel comportement visco-plastique de la matrice nous avons également procédé à des essais de cisaillement vidéo-pilotés avec des charges et des décharges intermédiaires comme le montrent les figures I-5 à I-9.

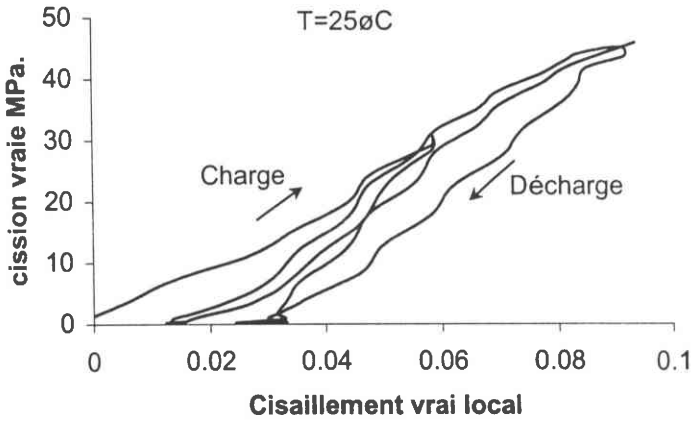


Figure I-5 : Courbe cission vraie-cisaillement vrai de la matrice époxy à 25°C.

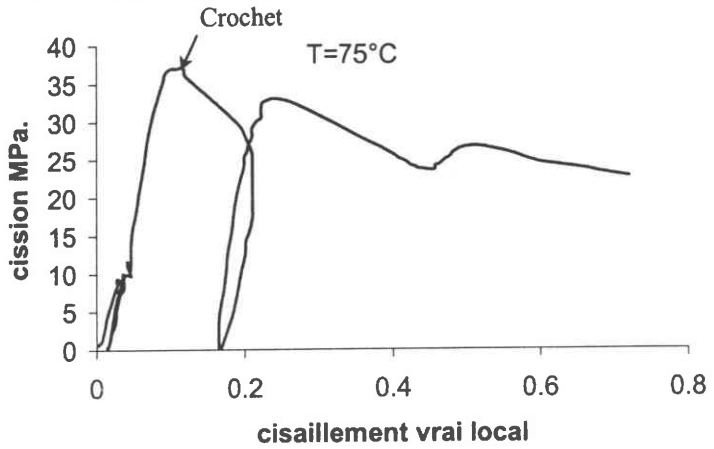


Figure I-6 : Courbe cission vraie-cisaillement vrai de la matrice époxy à 75°C.

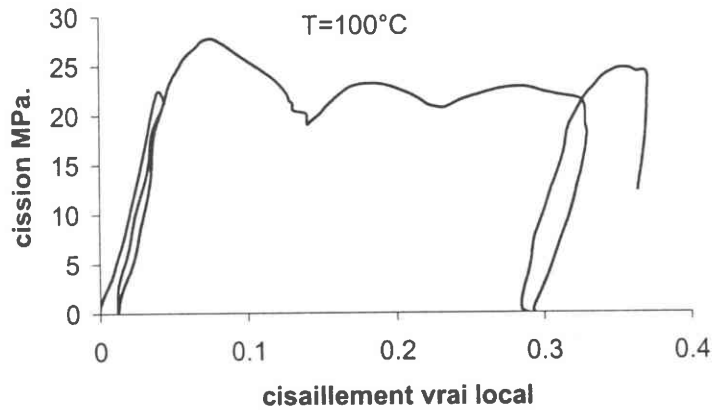


Figure I-7 : Courbe cission vraie-cisaillement vrai de la matrice époxy à 100°C.

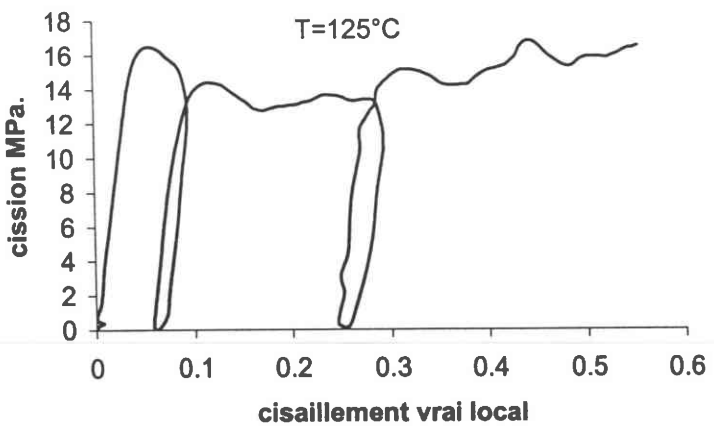


Figure I-8 : Courbe cission vraie-cisaillement vrai de la matrice époxy à 125°C.

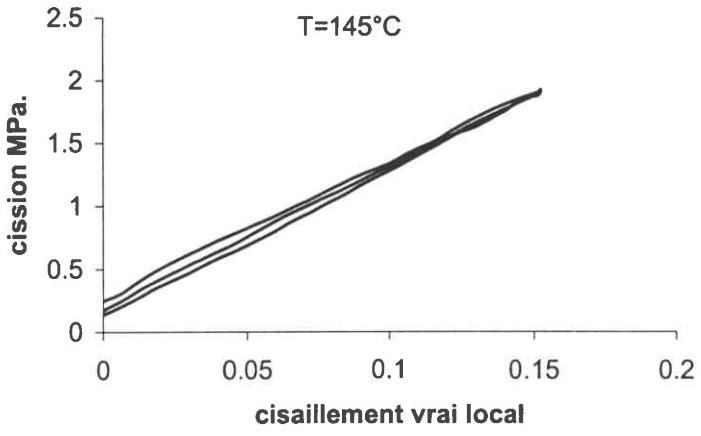


Figure I-9 : Courbe cission vraie-cisaillement vrai de la matrice époxy à 145°C.

Ainsi, de tous ces essais, il en ressort les points suivants :

a) Lorsque la résine est dans son état vitreux, (T < Tg).

- La cission appliquée diminue alors que le cisaillement vrai augmente avec l'augmentation de la température.

- Des déformations plastiques apparaissent nettement après le passage du crochet (figures I-6 à I-8).

- Les courbes cission fonction du cisaillement obtenus sont semblables entre elles.

b) Lorsque la résine est dans son état caoutchoutique, (T > Tg).

- La cission appliquée évolue quasi linéairement en fonction du cisaillement (figure I-9).

- La cission varie faiblement avec la température (de l'ordre de 5 à 10%).

- En chargement quasi-statique la réponse est approximativement élastique (figure I-9, l'ordonnée à l'origine est non nulle suite à la contrainte initiale induite par le dispositif de cisaillement vidéo-piloté).

Vu le faible module de cisaillement de la résine pour T > Tg, de l'ordre d'une dizaine de Mpa. (cf. figure I-9), nous nous intéresserons en particulier à l'évolution de la cission et du cisaillement durant l'état vitreux (T < Tg).

L'aspect semblable des résultats pour l'état vitreux de la résine laisse apparaître la présence de 4 étapes caractéristiques (G' SELL C. and JONAS J.J., 1979) comme le montre la figure I-10 de nos essais à T = 100°C.

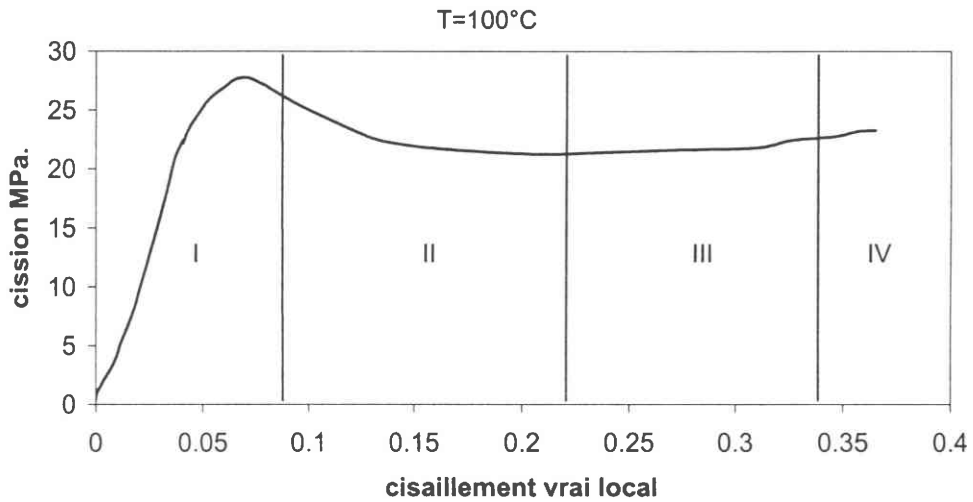


Figure I-10 : Etapes caractéristiques de l'évolution de la cission vraie en fonction du cisaillement vrai local.

Etape I : Elle correspond à une réponse viscoélastique et se termine au sommet du crochet. La marque d'encre déposée sur l'éprouvette reste rectiligne et ne décrit qu'une rotation.

Les charges et décharges que nous avons effectuées dans cette zone ayant été faites sans temps d'attente en fin de décharge, par souci d'économie du temps disponible, l'aspect viscoélastique n'est peut-être pas complètement mis clairement en évidence.

On peut cependant remarquer, pour les décharges réalisées dans cette zone de l'étape I, que les chemins de décharge diffèrent de ceux des charges par la présence d'une boucle caractéristique du comportement visqueux (figures I-5 et I-7).

Etape II : Elle correspond à la présence d'un crochet dans l'évolution de la cission vraie locale. Ceci est associé à l'apparition du processus de déformation plastique concentré

dans la partie centrale de la gorge de l'éprouvette. Cela se traduit par une accentuation locale de la pente de la marque d'encre qui correspond à la formation d'une bande de cisaillement.

Il est important de souligner que la présence de ce crochet est due uniquement aux caractéristiques du matériau puisque la cission vraie est tracée en fonction du cisaillement vrai local dans la bande.

Etape III : Elle correspond à la présence d'un plateau quasi linéaire lié à la propagation de la bande de cisaillement vers les bords de la gorge. Cette augmentation graduelle de la bande de cisaillement prend fin lorsqu'elle occupe toute la largeur de la gorge centrale.

Etape IV : Elle correspond à un durcissement du comportement de la résine. Ce durcissement commence dès que la propagation de la zone plastique a atteint les bords de la gorge. La marque d'encre est alors rectiligne sur toute sa largeur et son inclinaison va en augmentant jusqu'à la rupture de l'éprouvette. La déformation plastique est homogène dans l'éprouvette.

On notera cependant que la présence de ces étapes est d'autant plus visible que la température va en augmentant.

Ces comportements décrits dans les étapes II à IV sont bien visibles sur les courbes des essais de charge et décharge que nous avons réalisés ainsi que le montre la figure comparative suivante.

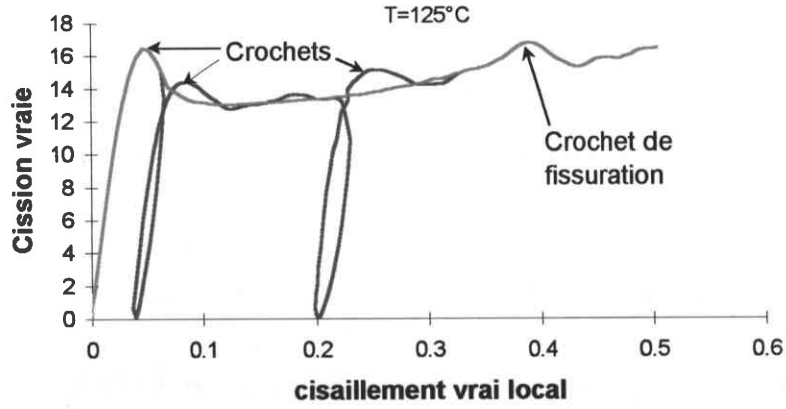


Figure I-11 : Traçé comparatif du cisaillement de la matrice à 125°C avec et sans charges et décharges intermédiaires.

Comme nous venons de le voir, la présence des crochets est liée à l'apparition du processus de déformation plastique. Cette déformation plastique est effectivement bien visible à l'issue de la 1ère décharge réalisée après le passage du 1er crochet.

A la remontée, on atteint une valeur de cission vraie supérieure à celle du cas sans décharge pour une même valeur de cisaillement vrai moyen. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'un processus de restauration de la matrice lors de la décharge.

En effet, au cours de cette décharge, on peut penser qu'une partie des dislocations crées lors du processus de déformation plastique s'élimine vu que le chemin de la décharge est parallèle à celui de la montée en charge vers le premier crochet. La partie restante représente la déformation plastique. On a de ce fait restauré en partie la matrice ce qui explique la présence à nouveau d'un crochet lors de la remontée ainsi que la valeur supérieure de la cission vraie ainsi obtenue par rapport au cas sans décharge. En d'autres termes, la déformation plastique a vieilli le matériau et la décharge l'a rajeuni.

II.2 Comportement de la matrice en petites déformations

Pour affiner la connaissance du comportement dans le cadre des petites déformations, nous avons utilisé le principe de l'analyse dynamique mécanique et thermique (DMTA) qui est bien adaptée, compte tenu de la sensibilité des technologies mises en œuvre, aux mesures des petites déformations. Les déformations ainsi appliquées sont généralement de l'ordre de quelques centièmes de % (10^{-4}).

Cette méthode consiste à mesurer le module d'un matériau polymère en fonction de la température ou du temps au cours d'un cycle thermique donné.

En ce qui nous concerne, nous avons ainsi mesuré l'évolution du module de cisaillement G (module de Coulomb) en fonction de la température lors du refroidissement.

Pour cela, nous avons soumis un échantillon d'éprouvette à un essai de torsion.

L'analyse consiste à enregistrer la réponse de l'échantillon suite à une déformation imposée $\gamma(t)$ à une fréquence donnée égale à 1 Hz pour différents niveaux de température (HALARY, 1994).

Si l'on note la déformation imposée $\varepsilon(t) = \varepsilon(0)\sin \omega t$, où ω représente la pulsation, la réponse en contrainte est alors de la forme :

$$\tau(t) = \varepsilon(0)[G'(\omega)\sin \omega t + G''(\omega)\cos \omega t]$$

Le premier terme de l'expression entre crochets est en phase avec la déformation $\varepsilon(t)$, il correspond à une énergie stockée dans le matériau notée $G'(\omega)$, appelée module de conservation et qui représente la part élastique de la réponse. Le second terme est en quadrature, il correspond à une énergie dissipée notée $G''(\omega)$ et il représente la part visqueuse de la réponse d'où son nom de module de perte.

$\tau(t)$ peut être également exprimé en fonction du déphasage δ :

$$\tau(t) = \tau(0)\sin(\omega t + \delta)$$

Ceci conduit alors à : $G'(\omega) = \frac{\tau(0)}{\gamma(0)}\cos\delta$ et $G''(\omega) = \frac{\tau(0)}{\gamma(0)}\sin\delta$ d'où le déphasage δ par la relation $\tan\delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$

Compte tenu de la faible vitesse de déformation employée pour les essais de cisaillement vidéo-pilotés, nous avons examiné l'évolution du module de cisaillement obtenu dans le domaine des basses fréquences. Les résultats sont exposés sur la figure I-12 :

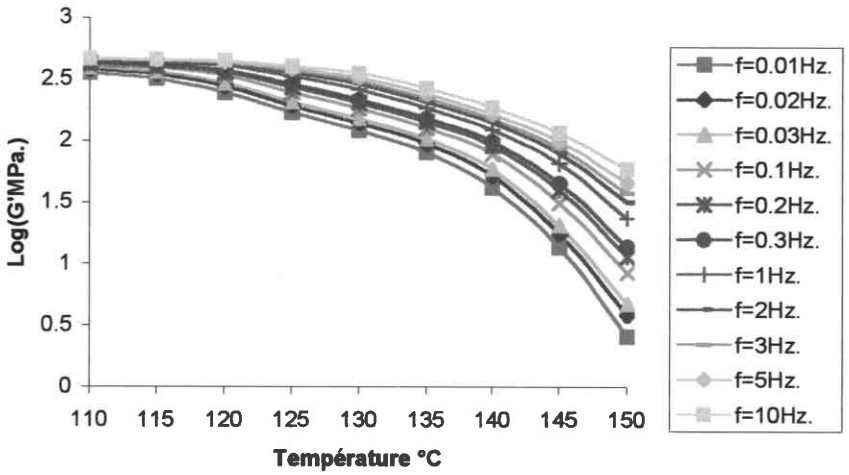


Figure I-12 : Evolution du module de cisaillement au cours de la température en fonction de la fréquence pour une analyse DMTA.

Il va de soi, pour ce type d'essais, que la réponse d'un matériau ayant une composante visqueuse dépend étroitement de la fréquence avec laquelle il est excité et que par conséquent, la température de transition vitreuse dépend elle aussi de la fréquence d'excitation. La zone de température de transition vitreuse étant usuellement définie comme la région du point d'inflexion dans la chute du module, des résultats de la figure I-12, nous en déduisons alors que cette zone de température de transition vitreuse se situe vers 140°C (zone du point d'inflexion dans la chute du module).

De ces résultats, nous avons retenu la fréquence de 1Hz. comme fréquence représentative pour nous essais DMTA., en comparaison avec les données des essais de cisaillement vidéo-pilotés. La déformation maximale imposée dans ces essais est de l'ordre de 0.04%.

Ainsi, nous pouvons énoncer que la température de transition vitreuse se situe vers 140°C pour nos éprouvettes de résine époxy et, que ceci est applicable à nos essais de cisaillement vidéo-pilotés effectués à la vitesse de 0.0005 s^{-1}.

En résumé, au cours du refroidissement, l'évolution du module de cisaillement de la matrice peut être représenté dans le cas des petites déformation par les résultats de l'analyse DMTA effectué à 1 Hz. comme montré sur la figure I-13.

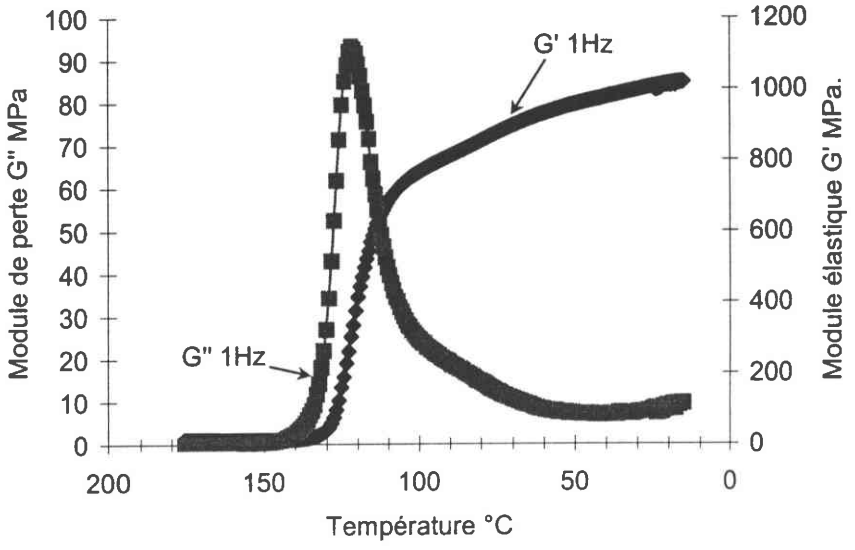


Figure I-13 : Caractérisation du comportement de la matrice époxy, de l'évolution du module élastique et du module de perte en fonction de la température, lors de la phase finale de refroidissement du cycle de cuisson (Tg ≈ 140°C).

Sur la figure I-13 nous observons bien qu'au voisinage de la transition vitreuse le module d'élasticité G' évolue de plusieurs décades. De plus, la forte variation du module élastique s'accompagne d'un déphasage dont l'augmentation s'accentue dans la zone de transition vitreuse, traduisant de ce fait la naissance d'un comportement fortement visqueux lors du passage de cette transition vitreuse.

En résumé, au cours de la phase de refroidissement du cycle de cuisson, on distingue donc 2 comportements :

- durant le plateau final de cuisson et donc au-dessus de la température de transition vitreuse : comportement hyper élastique (faible viscosité),

- en dessous de la température de transition vitreuse : comportement élasto-viscoplastique avec un pic visqueux au voisinage de la température de transition vitreuse.

Cette complexité du comportement doit être prise en compte dans les modélisations du mécanisme de microflambage et notamment dans la génération de la contrainte de compression.

III - Modélisation de l'instabilité

III.1 Estimation de la contrainte de compression d'origine thermique

La contrainte thermique dans le matériau composite stratifié unidirectionnel à fibres longues peut être estimée à travers une modélisation représentant la microstructure par une superposition alternative de 2 poutres, l'une pour la matrice et l'autre pour la fibre. Lors du refroidissement les déformations axiales dans les fibres et la matrice sont supposées identiques compte tenu des propriétés d'adhérence consécutives entre autres à l'ensimage des fibres. Ceci permet d'estimer la contrainte de compression d'origine thermique générée dans les renforts.

Supposons que ces 2 poutres soient soumises à une variation de température ΔT et que chacune d'elle puisse se déformer librement par rapport à l'autre et que l'ensemble soit libre de toute autre action extérieure.

La matrice sera alors en expansion de la valeur $\alpha_m \Delta T$ que l'on note $\varepsilon^{Th}{}_m$, déformation thermique libre de la matrice. Ainsi $\varepsilon^{Th}{}_m = \alpha_m \Delta T$ et de la même façon, on a pour la déformation thermique libre de la fibre $\varepsilon^{Th}{}_f = \alpha_f \Delta T$.

Mais dans la pratique, ces 2 poutres ne peuvent agir indépendamment car cela supposerait un glissement aux interfaces ce qui annulerait l'effet composite. Les 2 poutres vont donc devoir se déformer de la même valeur de sorte à maintenir la continuité à l'interface. Cette position commune engendre une déformation commune notée ε.

Ainsi, la déformation thermique résiduelle ε_R est égale à : $\varepsilon_R = \varepsilon - \varepsilon^{Th}$

La contrainte thermique exercée sur la fibre s'écrit $\sigma^{Th}{}_f = E_f \varepsilon_R$ où E_f est le module d'Young de la fibre. En utilisant alors la loi de Hooke sur la poutre composée pour déterminer la force thermique équivalente P^T associée à la déformation thermique libre on obtient $P^{Th} = (A_m E_m + A_f E_f)\varepsilon$,

avec $P^{Th} = (A_m E_m \alpha_m + A_f E_f \alpha_f)\Delta T$, A désignant la section de la poutre considérée.

On en déduit alors que : $\sigma^{th}_f = \frac{\Delta T\, E_f E_m A_m (\alpha_m - \alpha_f)}{A_f E_f + A_m E_m}$

Vu que le rapport des sections est égale au rapport des fractions volumiques, la contrainte thermique exercée sur la fibre est alors égale à :

$$\sigma^{th}_f = \frac{\Delta T\, E_f (\alpha_m - \alpha_f)}{1 + \frac{E_f}{E_m}\left(\frac{f}{1-f}\right)} \qquad \text{(I-1)}$$

où E_f et E_m désignent les modules d'Young respectifs de la fibre et de la matrice, α_f et α_m sont les coefficients de dilatation respectifs de la fibre et de la matrice et f est la fraction volumique des fibres.

Nous avons déterminé l'évolution du coefficient de dilatation thermique de la matrice au cours de son refroidissement au moyen de l'analyse DMTA en configuration de torsion sur un barreau taillé dans une de nos éprouvettes de cisaillement. Moyennant alors la condition de nullité de la force axiale exercée sur le barreau époxy au cours de la mesure DMTA, nous avons pu obtenir l'évolution suivante du coefficient de dilatation thermique de la matrice époxy au cours de son refroidissement (figure I-14).

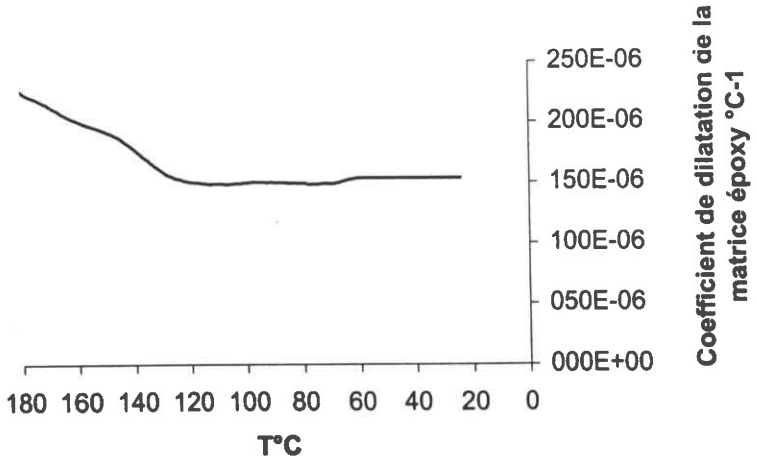


Figure I-14 : Evolution du coefficient de dilatation de la matrice époxy au cours de la phase finale de refroidissement.

Nous y observons comme on pouvait s'y attendre une forte variation du coefficient de dilatation de la matrice au voisinage de la température de transition vitreuse, soit vers 130-140°C. En dessous de la Tg, le comportement plastique vitreux de la matrice se traduit par un coefficient de dilatation quasiment constant et de l'ordre de 150 10^{-6} $°C^{-1}$, conformément aux ordres de grandeur rencontrés pour les résines époxy. Par contre, le coefficient de dilatation thermique de la matrice évolue sensiblement durant la phase caoutchoutique. Ceci peut être, entre autres, expliqué par la mobilité donnée aux chaînes macromoléculaires par le comportement caoutchoutique.

III.2 Estimation de la contrainte de compression critique en situation caoutchoutique

Pour évaluer le risque de microflambage, la contrainte de compression d'origine thermique appliquée sur la fibre lors du refroidissement doit-être comparée avec la contrainte nécessaire pour générer l'instabilité (Fig. I-15). La première modélisation du microflambage proposée dans la littérature fut celle de ROSEN (1964) qui assimile le composite à une succession de couches raides et souples correspondant respectivement aux fibres et à la matrice.

ROSEN établit, dans le cas du mode de flambage en phase des fibres (ou ondulation coopérative des fibres), une relation entre la contrainte critique σ_{cr} globale exercée sur le composite et les caractéristiques mécaniques de celui-ci à savoir :

$$\sigma_{cr} = \left(f + (1-f)\frac{E_m}{E_f}\right)\left[\frac{E_f d^2 \pi^2}{12 l_0} + \frac{G_m}{f(1-f)}\right] \qquad \text{(I-2)}$$

où G_m représente le module de cisaillement de la matrice, E_m et E_f sont les modules d'Young de la matrice et de la fibre respectivement, f est la fraction volumique des fibres et d le diamètre des fibres, l_0 est la demi longueur d'onde du mode de flambage.

Dans ce contexte et dans le cas d'un stratifié à fibres longues, le mécanisme de microflambage se traduit donc par une ondulation coopérative des fibres et, de plus, dans le cas de composites ayant une matrice peu rigide en comparaison avec la rigidité des fibres, la relation de ROSEN exprimant la contrainte de compression σ_{fc} à appliquer sur le renfort pour obtenir l'instabilité est égale à :

$$\sigma_{fc} = \frac{G_m}{f(1-f)} \qquad \text{(I-3)}$$

où G_m est le module de cisaillement élastique de la matrice et f la fraction volumique du renfort. Cette expression est valable uniquement dans le cas d'une matrice élastique peu rigide en comparaison avec les fibres. **Elle est particulièrement adaptée dans le domaine des températures situées au dessus de la transition vitreuse.**

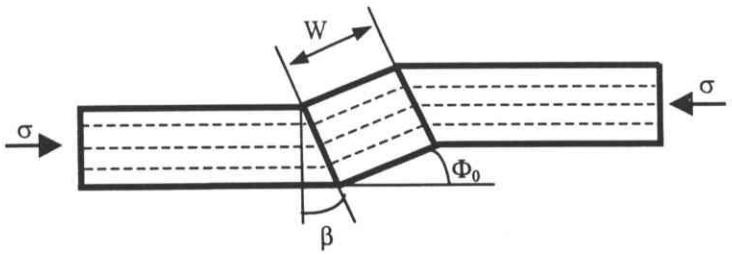
III.3 Estimation de la contrainte de compression critique en situation amorphe vitreuse

En dessous de la transition vitreuse, la matrice présente un comportement plastique vitreux (cf. paragraphe II). La contrainte critique de microflambage peut alors être estimée par le modèle de bandes de pliage "kink band" proposé par BUDIANSKY et FLECK (1993).

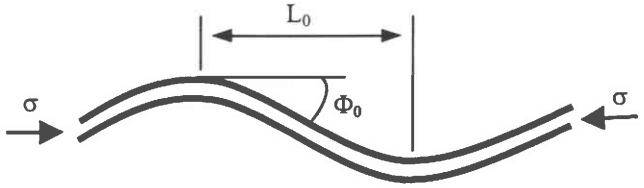
$$\sigma_{fc} = \frac{1}{f} \frac{G}{1+n\left(\frac{3}{7}\right)\frac{1}{n}\left(\frac{\bar{\phi}/\gamma_{Yc}}{n-1}\right)^{\frac{n-1}{n}}} \qquad \text{(I-4)}$$

où G est le module de cisaillement du composite et où $\bar{\phi}$ est l'angle d'inclinaison initial de la bande de pliage.

Dans cette approche, nous modélisons le défaut d'ondulation de la fibre par son angle d'inclinaison avec l'axe de la sinusoïde puisque celui-ci est représentatif de la situation de la fibre sans défaut d'ondulation. Nous assimilons donc l'ondulation de la fibre dans la matrice à une situation de « bande de pliage » de celle-ci selon le schéma suivant :



ce qui revient à caractériser le défaut de la manière suivante :



où L_0 représente la demi-longueur d'onde et $\bar{\phi}_0$ l'angle maximal entre la fibre et son axe théorique.

Le comportement du composite est modélisé par une loi de Ramberg-Osgood où la déformation de cisaillement γ est reliée à la contrainte de cisaillement τ par la relation suivante :

$$\gamma = \frac{\tau}{G}\left(1 + \frac{3}{7}\left(\frac{\tau}{G\,\gamma_{Yc}}\right)^{n-1}\right) \qquad \text{(I-5)}$$

pour laquelle n est le coefficient d'écrouissage et γ_{Yc} est assimilable à une limite élastique en plasticité parfaite.

Plus récemment, DRAPIER et al. (1997) ont montré que ce mécanisme est aussi affecté par l'épaisseur des plis unidirectionnels à zéro degré et par la séquence d'empilement. La détermination de la contrainte critique de microflambage nécessite alors une résolution numérique, et nous nous contenterons pour le moment de l'expression analytique (I-4) proposée par BUDIANSKY et FLECK qui ne contient pas l'effet de structure.

III.4 Influence de la Température

Ces modèles permettent une estimation de la contrainte critique de microflambage dans le cas d'une matrice parfaitement élastique ou plastique vitreuse, selon que l'on se place dans un état solide au dessus ou en dessous de la transition vitreuse. Dans cette approche les évolutions des rigidités et des coefficients de dilatation au cours du refroidissement sont pris en compte ainsi que le changement de comportement de la matrice au passage de la température de transition vitreuse. Par rapport aux travaux de BUDIANSKY et FLECK nous avons introduit l'influence de la température en faisant évoluer les paramètres n, G et γ_Y tout au long du refroidissement. Ces lois d'évolution ont été caractérisées par les essais de cisaillement vidéo-pilotés.

Nous avons ainsi identifié les paramètres n, G et γ_{Yc} de la loi de RAMBERG-OSGOOD à partir des résultats de nos essais de cisaillements vidéo-pilotés effectués sur la matrice époxy LY556.

Pour évaluer les caractéristiques mécaniques du composite, nous supposons très simplement que la contrainte de cisaillement τ de la matrice est égale à celle du composite stratifié, et que la déformation de cisaillement γ du composite est égale à

$$\gamma composite = (1-f)\ \gamma matrice \qquad (I\text{-}6)$$

où f est la fraction volumique de fibres au sein du composite. Dans le cas d'un composite ayant 60% de fibres de carbone, nous avons obtenus la sensibilité suivante à la température (tableau I-1 :)

Température °C	G MPa.	n	γ_{yc}
25	1750	26	0.0265
75	1630	17	0.0225
100	1475	10	0.0190
125	1257	7	0.0135

Tableau I-1 : Sensibilité des coefficients de RAMBERG-OSGOOD à la température pour un composite carbone époxy LY556.

Comme on pouvait s'y attendre, on observe bien une chute du module du composite à mesure que la température augmente. Par contre, nous observons également une chute de γ_{yc} à mesure que la température augmente. Cela est à priori paradoxal car on pourrait s'attendre plutôt à une augmentation de la limite de déformation élastique en plasticité compte tenu de la baisse du module. En fait, il ne faut pas considérer γ_{yc} comme un véritable paramètre physique. Dans cette approche, nous n'effectuons qu'un calage des coefficients d'une loi non linéaire du comportement tangent et dans ce contexte γ_{yc} peut éventuellement s'apparenter à une déformation plastique parfaite mais cela n'est pas notre propos ici. Ce calage des caractéristiques mécaniques est effectué manuellement et les erreurs commises

sont d'un ordre certainement inférieur à celles d'autres hypothèses plus fortes faites dans cette étude.

III.5 Comparatif contrainte de compression d'origine thermique et contrainte nécessaire à l'instabilité de microflambage.

Nous pouvons alors tracer, comme indiqué sur la figure I-15, les évolutions de la contrainte thermique présente dans la fibre et de la contrainte nécessaire pour engendrer une instabilité au cours du refroidissement. Les contraintes critiques de l'instabilité ont été tracées avec l'approche de ROSEN ou avec l'approche de BUDIANSKY et FLECK selon que l'on se situe au dessus ou en dessous de la température de transition vitreuse.

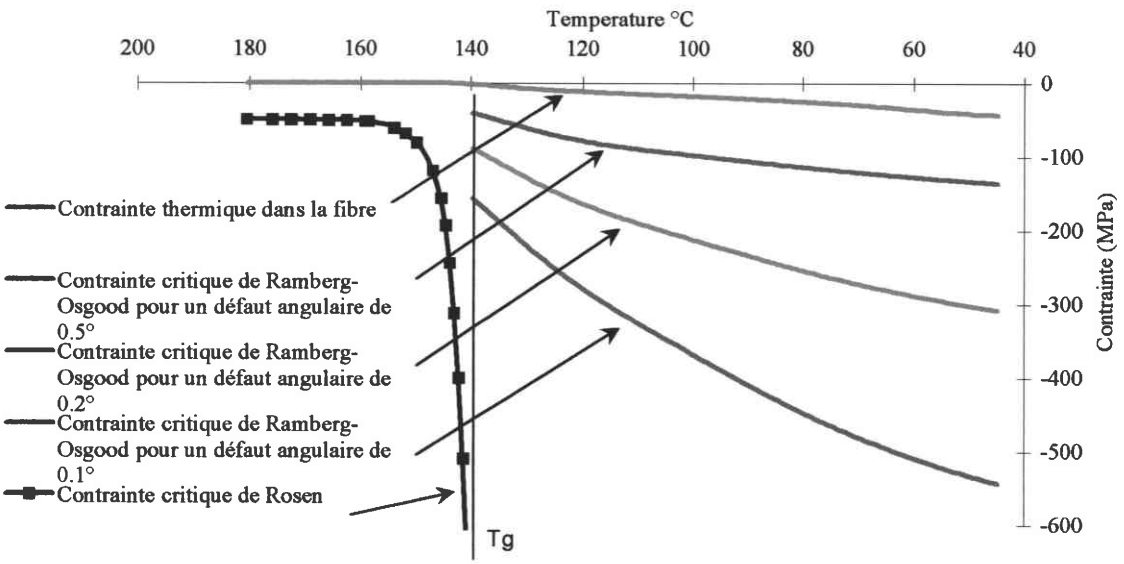


Figure I-15 : Tracé comparatif des contraintes au cours de la phase finale de refroidissement.

Il apparaît alors clairement que durant la phase finale de refroidissement, il est peu probable d'observer un microflambage. Il faudrait avoir un défaut angulaire de type bande de pliage d'au moins 2 degrés pour être en zone d'instabilité, ce qui représente déjà un défaut conséquent. Par ailleurs, la détermination à +/- 5% des grandeurs rhéologiques n'a pas d'incidence sur la non faisabilité de l'instabilité durant le refroidissement, tel qu'exposé sur la figure I-15.

III.6 Confirmation par les éprouvettes monofilamentaires

Pour valider cette mise hors de cause du refroidissement final sur le processus de microflambage nous avons comparé 2 éprouvettes monofilamentaires composées chacune d'une seule fibre de carbone T300 noyée au sein d'une résine époxy LY 556. Celles-ci ont été élaborées avec des cycles de cuisson différents tout en prenant soin de conserver la même phase finale de refroidissement.

L'éprouvette monofilamentaire utilisée a été dimensionnée de sorte à être représentative de la situation d'une fibre noyée dans une matrice considérée de taille infinie par rapport au diamètre de la fibre. Nous avons ainsi utilisé des éprouvettes longues de 60 mm, larges de 30mm et d'épaisseur 9 mm dans lesquelles nous avons positionné une seule fibre de carbone sur toute la longueur et placée au milieu de l'éprouvette. Les résultats sont exposés sur les photos 1 et 2 suivantes :

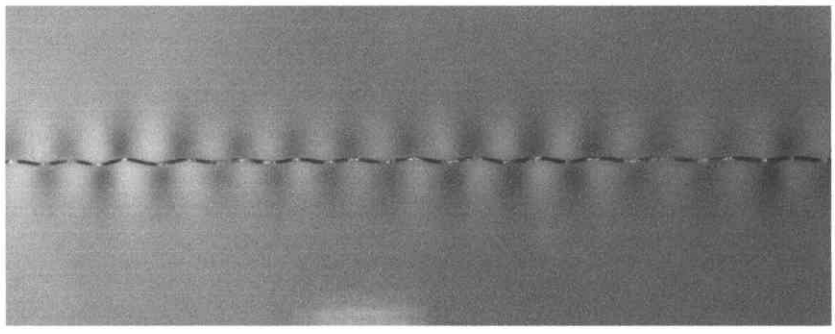


Photo 1 : Cycle de cuisson n°1*: 2h à 100°C + 2h à 140°C* :

Microflambage de la fibre.

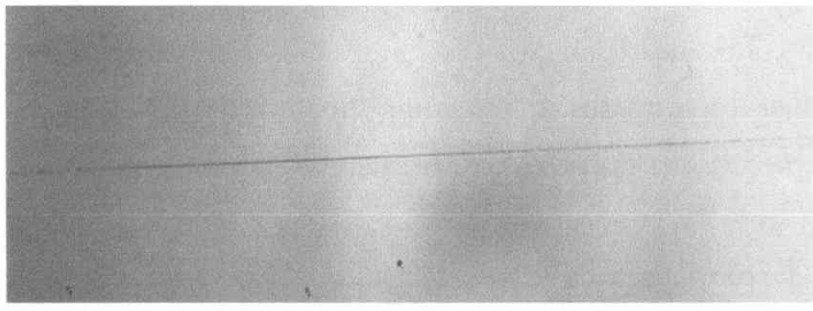


Photo 2 : Cycle de cuisson n°2 : 4h à 80°C+ 2h à 100°C + 2h à 140°C :

Pas de microflambage de la fibre.

Un total de 12 éprouvettes a été utilisé (6 pour chaque cycle de cuisson) afin de tenir compte des éventuelles pré-tensions parasites lors de la mise en position de la fibre.

La démonstration est ainsi faite que la phase finale de refroidissement n'est pas en mesure d'engendrer une instabilité responsable du microflambage d'une fibre de carbone au sein d'une matrice époxy et a fortiori d'une famille de fibres.

IV - Discussion

Dans cette partie, nous avons étudié l'existence d'une instabilité de microflambage survenant au cours de la phase finale de refroidissement du cycle de cuisson, conformément aux suggestions rencontrées dans la littérature. Nous avons pour cela caractérisé le comportement de la matrice époxy au cours de son refroidissement afin de tester son aptitude à résister au flambage de la fibre de carbone, compte tenu des différences de dilatations thermiques existantes entre la fibre et la matrice. La modélisation que nous avons proposée pour la détermination de la contrainte critique de microflambage, basée sur l'approche de ROSEN et de BUDIANSKY et FLECK, selon que la matrice est dans un état caoutchoutique (dans le cas de températures supérieures à la Tg) ou amorphe vitreux (dans le cas de températures inférieures à la Tg) s'avère être satisfaisante puisque les résultats obtenus sont corroborés par les essais réalisés sur des éprouvettes monofilamentaires.

Bien sur, il est possible de discuter de la véracité du modèle de DATOO employé pour définir la contrainte thermique s'exerçant sur la fibre lors du refroidissement. Le gradient thermique présent dans le composite lors du refroidissement et responsable de contraintes internes dans la matrice n'est par exemple pas pris en compte. Mais il est inutile d'alourdir cette approche puisque les essais sur des éprouvettes monofilamentaires mettent hors de cause cette phase finale de refroidissement.

Nous en déduisons alors clairement que l'instabilité de microflambage ne peut se produire qu'avant cette phase finale de refroidissement.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA CUISSON DE LA RESINE EPOXY LY556 – APPLICATION A LA DETERMINATION DE LA CINETIQUE CHIMIQUE ET DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

I - DESCRIPTION DU MECANISME DE CUISSON 37

I.1 DIAGRAMME TEMPS-TEMPERATURE-TRANSFORMATION (T.T.T.) 38

I.2 PRESENTATION DES MOYENS MIS EN ŒUVRE 42

I.2.a Analyse DMTA sur une résine initialement liquide 42

I.2.b Analyse DSC sur résine initialement liquide 43

I.2.c Exemple d'application : rampes de montée en température à 3°C/min et 5°C/min 45

II - DETERMINATION DE LA CINETIQUE CHIMIQUE 51

II.1 REACTION D'ORDRE N : FORMULATION DE SOUROUR ET KAMAL 51

II.2 IDENTIFICATION DES PARAMETRES DE LA CINETIQUE CHIMIQUE 52

II.3 CONFRONTATION DE DONNEES EXPERIMENTALES DE LA DSC AVEC CELLES DE LA SIMULATION 53

II.3.a Cas des rampes de montées en température 53

II.3.b Cas des cuissons isothermes 55

III - DETERMINATION DE LA CINETIQUE RHEOLOGIQUE 56

III.1 RESULTATS DE L'ANALYSE DMTA 56

III.1.a Courbes Modules – Température et/ou Degré de Conversion ; mise en évidence du phénomène de gélification de la résine 56

III.1.a 1 Cas de la cuisson de la résine époxy au cours d'une montée en température à 1°C/min. suivie d'un maintient à 180°C 57

III.1.a 2 Cas de la cuisson de la résine époxy au cours d'une montée en température à 3°C/min. suivie d'un maintient à 180°C 60

III.1.a 3 Cas de la cuisson de la résine époxy au cours d'une isotherme à 120°C 63

IV - DETERMINATION DE LA CONTRACTION VOLUMIQUE DE LA RESINE RESPONSABLE DU CHARGEMENT EN COMPRESSION DE LA FIBRE 65

IV.1 EXPLOITATION DE LA DEFORMATION VOLUMIQUE MESUREE PAR LES PLATEAUX DE LA DMTA 65

IV.2 CONTRACTION VOLUMIQUE EN ISOTHERME A 80°C 67

IV.3 CONTRACTION VOLUMIQUE EN ISOTHERME A 100°C 68

IV.4 CONTRACTION VOLUMIQUE EN ISOTHERME A 120°C 70

V - CARACTERISATION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE EN CUISSON ISOTHERME A 120°C EN VUE DE L'APPLICATION A L'ETUDE DE L'INSTABILITE DE MICROFLAMBAGE 73

V.1 PRESENTATION DU PROBLEME 73

V.1.a Relations entre propriétés statiques et dynamiques, à partir du principe de superposition de Boltzmann 74

V.1.b Détermination du module statique G(s) à partir des modules dynamiques G'(ω) et G''(ω) 78

V.2 RESULTATS DE L'ANALYSE FREQUENTIELLE OBTENUS PAR LA D.M.T.A. POUR LA CUISSON EN ISOTHERME A 120°C 80

V.2.a Réponse élastique G' 80

V.2.b Réponse visqueuse G'' 82

V.3 TRACE DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE AU MOYEN DES DIAGRAMMES DE COLE-COLE 85

V.3.a Diagrammes de Cole-Cole en cuisson isotherme à 120°C 85

V.3.b Diagrammes de Cole-Cole pour les montées en température à 3°C/min et 5 °C/min .. 88

V.4 PROPOSITION D'IDENTIFICATION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE AU MOYEN DES DIAGRAMMES DE COLE-COLE 90

V.4.a Comportement en zone de vitrification 90

V.4.a 1 Le modèle de Zener bi-parabolique 90

V.4.b Comportement en zone de gélification 92

V.4.b 1 Premi re suggestion : assimilation à un modèle de Voigt 93

V.4.b 2 Deuxième suggestion : assimilation à un modèle de Zener 94

VI - BILAN 100

Chapitre II

ETUDE DE LA CUISSON DE LA RESINE EPOXY LY556 – APPLICATION A LA DETERMINATION DE LA CINETIQUE CHIMIQUE ET DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

I - Description du mécanisme de cuisson

Au vu des résultats fournis par le chapitre précédent indiquant que l'instabilité de microflambage ne peut se produire qu'en amont de la phase finale de refroidissement, nous envisageons d'expliquer la génération du défaut de la fibre par un phénomène de microflambage à chaud intervenant lors de la cuisson. En effet, durant la cuisson, la résine est sujette à une réaction chimique dite de thermodurcissement permettant son passage de l'état de liquide visqueux vers celui de solide caoutchoutique et/ou amorphe vitreux. Cette réaction chimique s'accompagne d'un changement de phase : passage de l'état liquide vers l'état solide. Comme tout changement de phase, celui-ci se traduit par une variation de volume et en l'occurrence sous la forme d'une contraction. Celle-ci est le résultat de l'imbrication des chaînes moléculaires entre elles afin de former un réseau de macromolécules tridimensionnelles (PRIME R.B., 1981). Cette densification des chaînes moléculaires qui se traduit par une contraction volumique s'accompagne également d'un effet exothermique caractéristique pouvant atteindre localement une augmentation de la température de plus de 100% (BARDONNET P.). Un tel dégagement de chaleur, s'il se produit trop rapidement, se traduit par un noircissement prononcé de la matrice et quelquefois même par son inflammation.

Pour caractériser et décrire la cinétique de la réaction on utilise la notion de degré d'avancement de la réaction chimique. L'évolution de ce degré est fortement influencée par la température et les échanges thermiques avec l'extérieur. Comme nous le verrons par la suite,

la contraction volumique est dépendante de ce degré d'avancement mais aussi de la vitesse du degré d'avancement.

Nous pensons que la variation de volume générée par la réaction chimique de thermodurcissement sous la forme d'un retrait induit un chargement de compression sur les fibres et, comme la matrice est dans un état visqueux et qu'elle n'offre qu'un appui limité aux fibres, la naissance de l'instabilité de microflambage est probable. Ce chargement en compression de la fibre se trouve être d'autant plus crucial que la fibre adhère fortement à la résine puisque dans la plupart des cas les fibres ont subit un traitement d'ensimage destiné à favoriser leur pontage avec la résine.

Ce mécanisme n'est pas trivial à étudier car, d'une part, les caractéristiques mécaniques de la résine changent fortement durant la réaction chimique et, d'autre part, dans un composite stratifié le gradient thermique dans l'épaisseur dû au comportement exothermique de la réaction induit différents taux de conversion en chaque point du matériau et différentes valeurs de contraction volumique de la résine.

Afin de cerner au mieux les difficultés, nous avons choisi de procéder par étapes. Dans ce chapitre nous concentrons notre attention sur le seul comportement mécanique de la résine lors de la réaction de thermodurcissement. Les aspects mécaniques et chimiques de la réaction de thermodurcissement sont abordés et, par souci de simplification, seule la résine LY556 y est étudié. C'est une étape préliminaire essentielle dans la modélisation du mécanisme de création du défaut.

I.1 Diagramme Temps-Température-Transformation (T.T.T.)

Les changements intervenant au cours de la cuisson d'un système thermodurcissable sont conceptualisés dans un diagramme de phase de la cuisson. Ce diagramme de phase est usuellement désigné sous le nom de diagramme isotherme de Temps-Température-Transformation, (GILLHAM, 1982, 1986 ; ENNS and GILLHAM, 1983a,b). Son avantage est de décrire les différents états physiques du système thermodurcissable (liquide, caoutchoutique et vitreux) en relation avec deux phénomènes d'importance critique : la gélification et la vitrification.

Le diagramme T.T.T. que nous avons obtenu dans le cas de notre résine époxy est représenté sur la figure II-**1** :

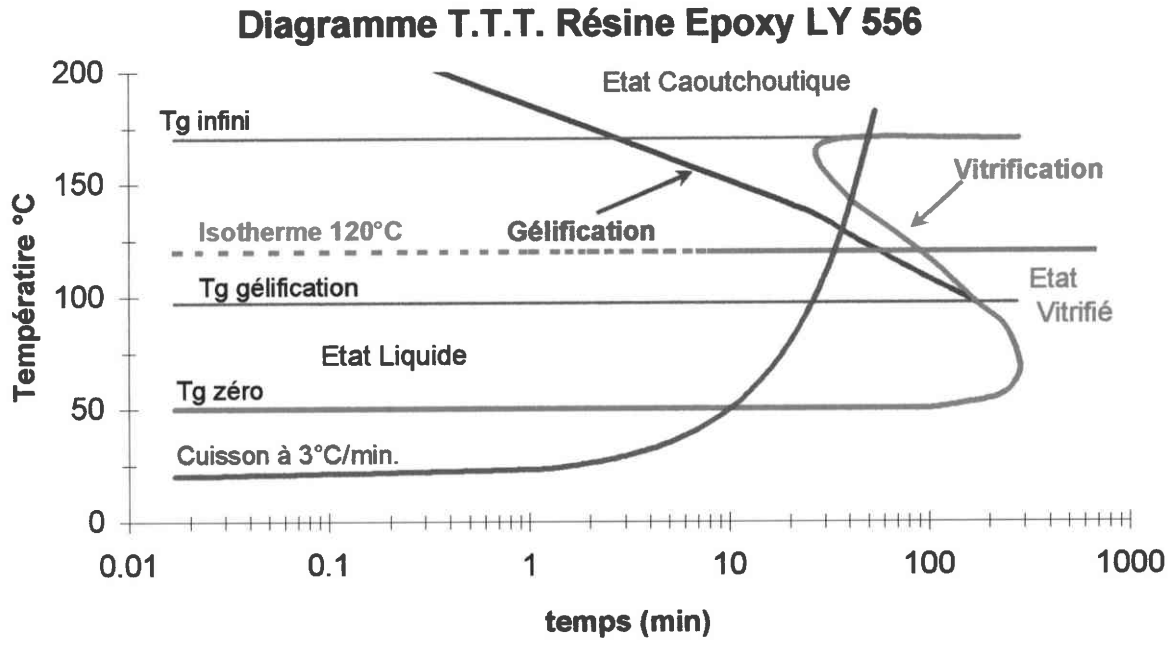


Figure II-1 : Diagramme T.T.T. de la cuisson de la résine époxy LY 556.

Sur ce diagramme, Tg gélification désigne la température de transition vitreuse au point de gélification, c'est à dire pour une matrice époxy ayant un taux de conversion correspondant à celui du phénomène de gélification, noté α_{gel} (α désignant le taux de conversion). De la même manière, Tg zéro et Tg infini désignent respectivement les températures de transition vitreuse pour une résine n'ayant pas encore réagi et pour une résine ayant été totalement convertie en matrice. De manière plus précise, Tg zéro représente la température en dessous de laquelle la réaction se situe dans un état vitreux et elle est de ce fait lente à s'y produire. Cette température Tg zéro sert par exemple à définir la température de stockage maximale pour la résine n'ayant pas encore réagi.

Le point de gélification correspond à la transformation soudaine et irréversible de l'état de liquide visqueux vers celui de gel élastique (ou caoutchoutique). Cela se traduit par l'apparition du phénomène de non écoulement de la résine. Il s'agit d'une transformation intrinsèque à la résine époxy et indépendante des mesures fréquentielles de type DMTA.

Compte tenu de cet aspect intrinsèque, le degré de conversion au point de gélification peut être calculé pour un système thermodurcissable à partir de sa composition chimique. Dans ce contexte, la relation généralement utilisée est celle de FLORY (1941, 1953) (équation II-1) qui suppose égalité et indépendance des réactivités de tous les groupes fonctionnels.

$$(\alpha_1 \alpha_2)_{gel} = \frac{1}{(f_1-1)(f_2-1)} \text{ avec } \alpha_2 = B\,\alpha_1 \qquad \text{(II-1)}$$

f_1 et f_2 désignent respectivement les fonctionnalités des réactifs amines et époxy pour les degrés de conversion correspondant α_1 et α_2. B désigne le ratio stœchiométrique de la réaction chimique. Ce ratio est égal, dans le cas d'une réaction époxy-amine, à celui du ratio des groupes amino-hydrogènes sur les groupes époxides. Sachant que les fonctionnalités de l'amine primaire et de l'époxy sont respectivement de 4 et de 2, l'équation (II-1) se ramène à

$$\alpha_{gel}=\alpha_2 = \sqrt{B/3} \qquad \text{(II-2)}$$

Dans notre cas, c'est à dire pour une réaction époxy amine ayant les proportions massiques de 90% de durcisseur et de 1% d'accélérateur, nous obtenons α_{gel}= 54.8% # 55%, ce qui est en accord avec les valeurs rencontrées dans la bibliographie (SOUROUR and KAMAL 1976, PRIME 1981).

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la température de transition vitreuse représente une chute de plusieurs décades du module d'élasticité. On comprend alors l'existence d'une relation entre la quantité de matrice formée (représentative d'un état rigide vitreux) et la température de transition vitreuse correspondante pour ce même état de taux de conversion. En fait, plus le taux de conversion augmente, plus l'imbrication des chaînes moléculaires est forte et donc plus la mobilité de ces mêmes chaînes diminue (ce qui explique la rigidité). La mobilité ne pourra être retrouvée que sous la forme d'une agitation thermique, proportionnelle à la température. Cette approche qualitative nous permet de comprendre la dépendance de la température de transition vitreuse face au degré d'avancement de la réaction chimique de thermodurcissement.

Comme l'ont montré plusieurs travaux, il existe dans la majorité des cas une relation unique de dépendance entre le taux de conversion chimique d'un système thermodurcissable et sa température de transition vitreuse correspondante, indépendamment de la température

et de l'histoire thermique (BARTON, 1974 ; VENDDITTI and GILLHAM, 1995). Cette unicité a même été établie pour des systèmes amine époxy dont la structure change avec la température de cuisson (WANG and GILLHAM, 1991 ; SIMON and GILLHAM 1992a, 1994b). Notons au passage que cette unicité est infirmée dans le cas de certaines résines biphénoliques.

La relation la plus connue est celle déterminée empiriquement par DIBENEDETTO (1987) sous sa forme modifiée pour une utilisation plus aisée et établie par PASCAULT et WILLIAMS (1990 a, b) selon l'équation II-3

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\,infini} - T_{g0}} = \frac{\lambda\alpha}{1-(1-\lambda)\alpha} \qquad \text{(II-3)}$$

où λ désigne un paramètre ajustable dépendant de la structure et généralement compris entre 0.46 et 0.58 pour la plupart des systèmes époxy-amines.

Ainsi, entre Tg zéro et Tg gélification, la résine liquide va réagir sans subir de gélification jusqu'à ce que sa température de transition vitreuse qui est, comme le montre l'équation II-3, croissante avec le taux de conversion, coïncide avec la température de la cuisson. Il se produit alors un phénomène dit de vitrification correspondant au passage à l'état de verre amorphe. Nous avons utilisé la relation de l'équation II-3 pour construire la courbe de vitrification du diagramme T.T.T. à partir du taux de conversion α établi par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (D.S.C., cf. paragraphe Présentation des moyens mis en œuvre).

Entre Tg gélification et Tg infini, la résine sous sa forme de liquide visqueux et isotherme passe de son état de fluide visqueux vers celui de caoutchouc puis finalement vers celui de verre. La forme en S de la courbe de vitrification indique le décalage en temps au bout duquel la température de transition vitreuse du système réactif a atteint la température de la cuisson isotherme. Au dessus de Tg infini, le système est dans un état caoutchoutique complètement converti en matrice.

Il est à noter que le temps nécessaire à la vitrification passe par un minimum entre Tg gélification et Tg infini. Ce comportement reflète la compétition entre la vitesse d'avancement de la réaction et le taux de conversion chimique nécessaire pour réaliser la

vitrification. De la même façon, le temps nécessaire à la vitrification passe par un maximum entre Tg zéro et Tg gélification. Ceci traduit la compétition entre la température et la dépendance de la viscosité par rapport au temps du système réactif. La courbe de transition liquide vers caoutchouc indique le décalage du plateau caoutchoutique, et aux basses températures (proches de Tg zéro) la résine passe directement de son état de liquide à celui de verre sans passer par un état caoutchoutique intermédiaire. C'est le passage à cet état caoutchoutique intermédiaire qui correspond à la réaction de gélification.

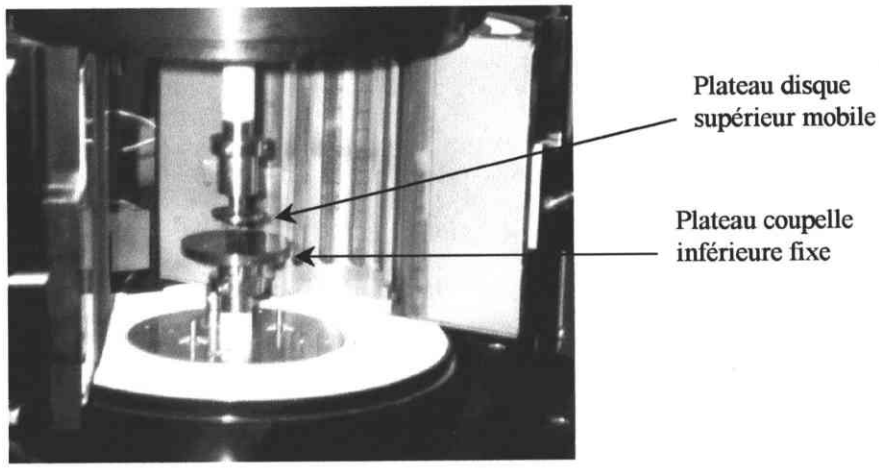
Nous avons établi la courbe de gélification grâce aux mesures effectuées par l'analyse de la DMTA, lesquelles mettent en avant, comme expliqué par la suite, la présence d'un pic caractéristique de la réaction de gélification en corrélation avec un degré d'avancement de α_{gel} égal à 55% et défini précédemment.

I.2 Présentation des moyens mis en œuvre

I.2.a Analyse DMTA sur une résine initialement liquide

Comme l'objectif final est la modélisation du microflambage à chaud, il faut appréhender l'aptitude de la matrice formée à offrir un bon support anti-flambage face au chargement en compression exercé sur la fibre par le thermodurcissement de la résine. Par conséquent, il est nécessaire de connaître le comportement rhéologique de celle-ci au cours de sa cuisson. Pour cela nous avons mesuré la variation de la rigidité en cisaillement de la résine pendant la cuisson à l'aide du dispositif d'Analyse Dynamique Mécanique et Thermique (D.M.T.A.) sous une configuration de torsion entre plateaux. Un asservissement de ces plateaux de torsion à la condition de force axiale nulle nous a également permis d'obtenir des informations sur la variation de volume de la résine lors de sa conversion en matrice pour différentes vitesses de chauffage. En utilisant une analyse à différentes fréquences, nous pouvons caractériser finement le comportement viscoélastique de la résine durant la réaction chimique.

La photographie II-1 ci-dessous illustre le montage des plateaux de torsion utilisé au sein d'une DMTA de type MKIII de Rhéométrics Scientific.



Photographie II-1 : Plateaux de torsion utilisés pour la DMTA.

Les plateaux utilisés ont pour diamètre respectifs 42 mm et 20 mm pour le plateau coupelle inférieure et le plateau disque mobile supérieur. La contenance du plateau inférieur est de 4g de résine, ce qui représente une couche utile de résine entre les plateaux de 2 mm.

L'amplitude des déformations de torsion appliquée par le plateau supérieur de la DMTA est de 0.04%. Nous considérons alors que l'on se place dans le cadre de la viscoélasticité linéaire. Compte tenu des incertitudes de mesure de notre mise en œuvre expérimentale, les modules obtenus par cette analyse DMTA sont définis à +/- 5%.

I.2.b Analyse DSC sur résine initialement liquide

Nous avons pris en compte l'évolution de la transformation de la résine liquide en matrice au moyen d'une analyse DSC. Cette évolution est conditionnée par le cycle de cuisson. Son mode de fonctionnement est d'enregistrer les changements d'enthalpie du matériau en fonction de la température, ou du temps, au cours d'un cycle thermique représentant la cuisson. La souplesse de cette technique est due au fait que seules les réactions chimiques ou les transformations physiques sont la cause de la variation d'enthalpie enregistrée. Le principe employé est assez simple à comprendre. Un échantillon de résine de quelques mg est placé à l'intérieur d'un microfour. Celui-ci est situé à coté d'un four vide servant de référence. Ces 2 fours sont alors soumis au cycle de cuisson souhaité. La quantité de chaleur à apporter ou à retrancher au four contenant l'échantillon, afin d'assurer l'égalité de la température avec celle du four de référence, nous rend alors compte de l'aspect

endothermique ou exothermique du comportement de la résine au cours de sa cuisson, traduisant ainsi la présence de réactions physico-chimiques.

Ainsi, l'étude comparative de la quantité de chaleur échangée à un instant t avec la quantité de chaleur totale échangée pour une résine totalement convertie en matrice nous renseigne directement sur le degré d'avancement de la réaction. Le degré de conversion α peut alors être défini par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{total}} \qquad \text{(II-4)}$$

où ΔH_t désigne l'enthalpie de la réaction à l'instant t et ΔH_{total} l'enthalpie totale de la réaction pour une résine complètement réticulée.

Nous avons utilisé pour nos essais un appareillage DSC modèle 141 du fabricant Setaram. La figure II-2 rend compte du résultat que nous avons obtenus pour une montée en température à 3°C/min. pratiquée sur de la résine fraiche.

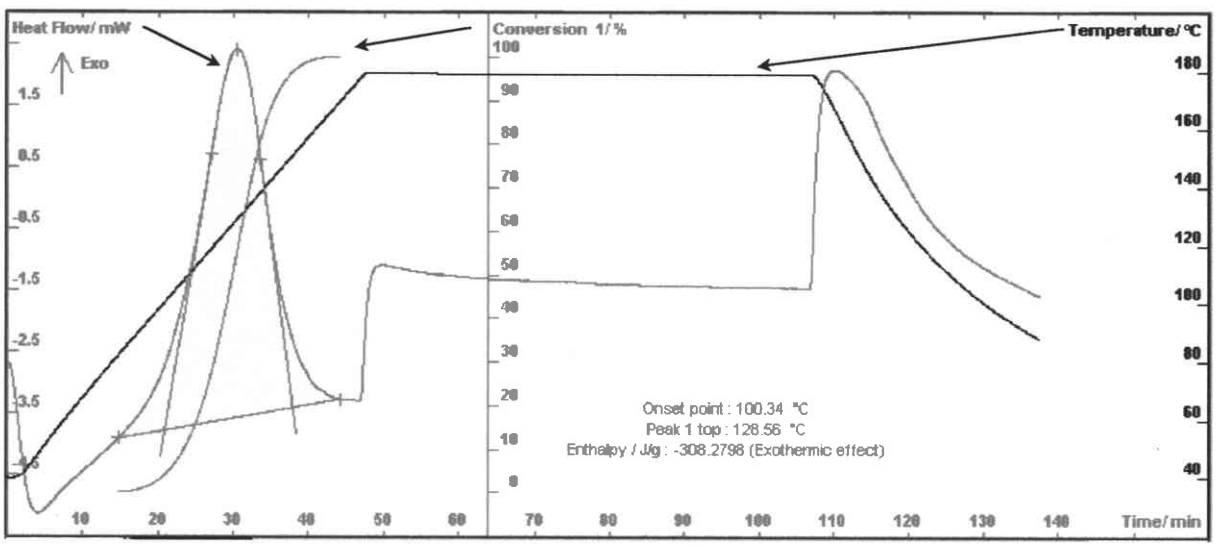


Figure II-2 : Analyse DSC de la cuisson de la résine époxy avec une montée en température de 3°C/min.

Le comportement exothermique de la réaction chimique de thermodurcissement de la résine époxy se traduit par l'apparition d'un pic sur la courbe du flux de chaleur dégagé. L'aire sous ce pic (représentée en grisé) représente l'enthalpie totale de la réaction. On en déduit alors facilement le degré de conversion à un instant t comme étant le rapport de l'aire sous la

courbe de flux au temps t par l'aire totale sous la courbe du pic. Les pics suivants correspondent à l'inertie thermique du matériau lors de son entrée dans le palier de cuisson et lors de son refroidissement. Ces essais permettent d'identifier les paramètres de la réaction chimique (voir paragraphe II-2 : identification des paramètres de la cinétique chimique).

I.2.c Exemple d'application : rampes de montée en température à 3°C/min et 5°C/min

Comme on peut le voir sur la figure II-2, lors de la montée à 3°C/min, la totalité de la réaction de thermodurcissement s'est produite durant la phase de montée en température vers le plateau de cuisson. Ceci nous renseigne alors sur le temps utile des essais DMTA. Un plateau de cuisson d'une vingtaine de minutes afin de stabiliser thermiquement le matériau à l'issue de la montée en température devrait être suffisant pour rendre compte de l'évolution de la rigidité en cisaillement de la matrice qui se forme.

Un exemple d'évolution caractéristique des modules de cisaillement élastiques G' et visqueux G'' que nous avons alors obtenus lors de la montée à 3°C/min est représenté sur la figure II-3 pour une mesure DMTA à la fréquence de 1 Hz.

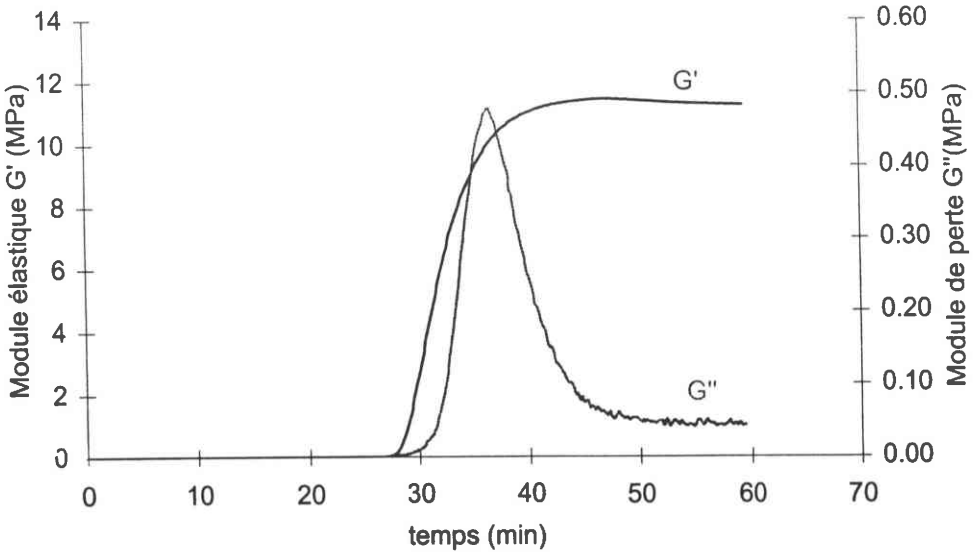


Figure II-3 : Evolution des modules de cisaillement élastique et visqueux de la résine au cours de son thermodurcissement pour une montée en température à 3°C/min, D.M.T.A. 1 Hz.

Nous y observons un réel comportement viscoélastique lors de la réaction de thermodurcissement puisque c'est durant la montée que l'on observe l'existence significative du module de perte G'' caractéristique du comportement visqueux du matériau. Le module de perte G'' devient ensuite quasiment négligeable lors de l'entrée dans le palier de cuisson. Ceci traduit alors le comportement purement élastique de type caoutchoutique.

De même, la figure II-4 illustre un exemple de contraction volumique de la résine époxy que nous avons obtenu par la condition d'asservissement à force nulle des plateaux de la DMTA.

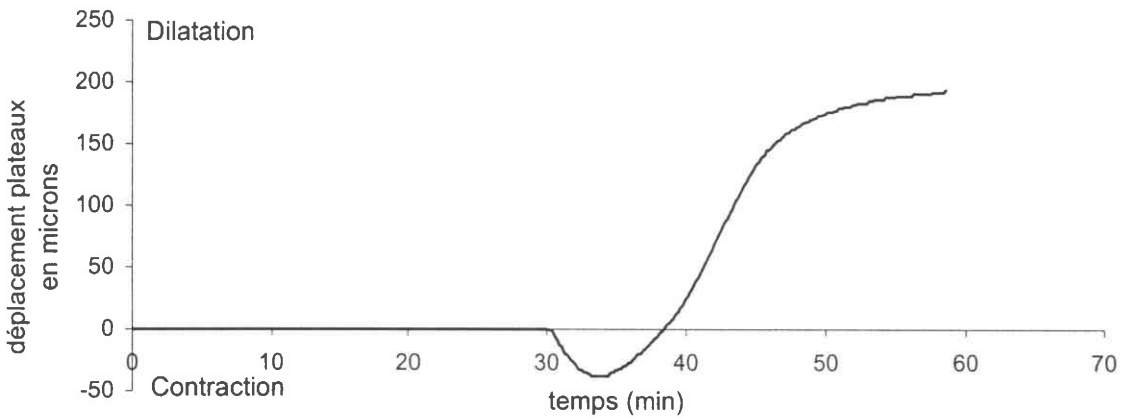
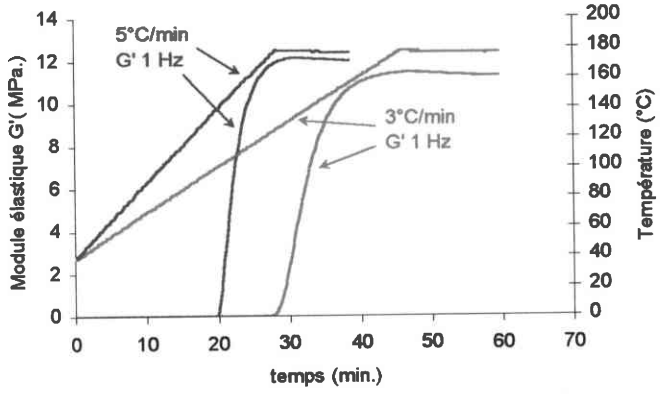


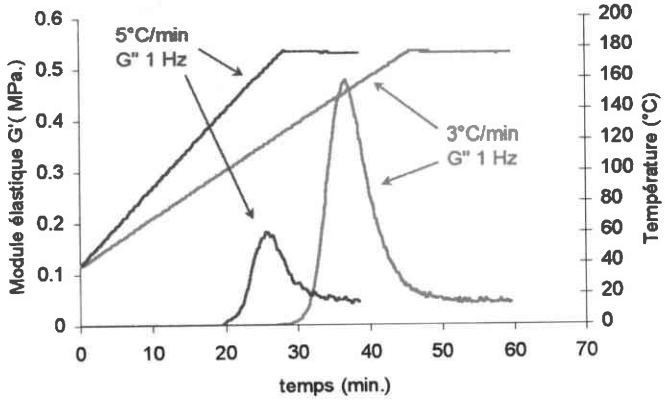
Figure II-4 : Déplacement des plateaux DMTA lors de la cuisson à 3°C/min.

Nous observons effectivement sur cette figure que la résine est bien sujette à un retrait caractéristique de la contraction engendrée par le thermodurcissement. A la fin de cette contraction, la matrice formée est alors soumise à une dilatation importante **mais celle-ci se trouve ensuite annulée par la phase finale de refroidissement.**

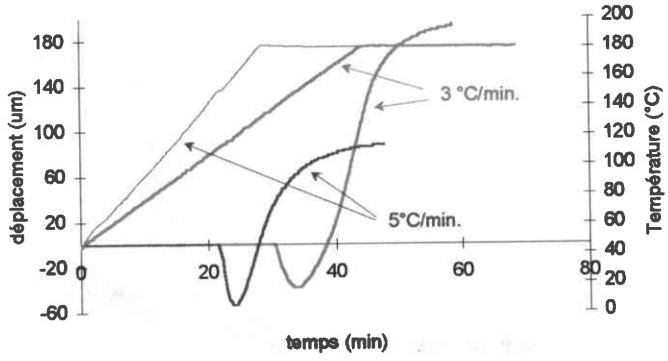
En changeant la vitesse de chauffage le comportement mécanique reste similaire (figures II-5 et II-6), seul le temps nécessaire pour obtenir 10 Mpa. est changé. A l'opposé, la figure II-7 confirme **la dépendance de la contraction de la résine avec la vitesse de chauffage,** puisque la contraction est d'autant plus forte que la cuisson et donc la réaction est rapide.



II-5)



II-6)



II-7)

Figures II-5, II-6 et II-7 : Variations des modules élastique G', visqueux G" et du déplacement des plateaux durant la cuisson d'une résine époxy LY 556 (cuissons à 3°C/min et 5°C/min, DMTA 1Hz).

L'allure du comportement rhéologique de la résine durant sa réaction de thermodurcissement est maintenant clairement établie. Il s'agit d'un comportement de type viscoélastique que l'on se propose d'identifier.

Pour rendre compte de l'influence de la viscosité sur le comportement, nous avons procédé à des analyses DMTA à différentes fréquences d'excitation. Les résultats que nous avons obtenus sont exposés sur les figures II-8 à II-11 suivantes :

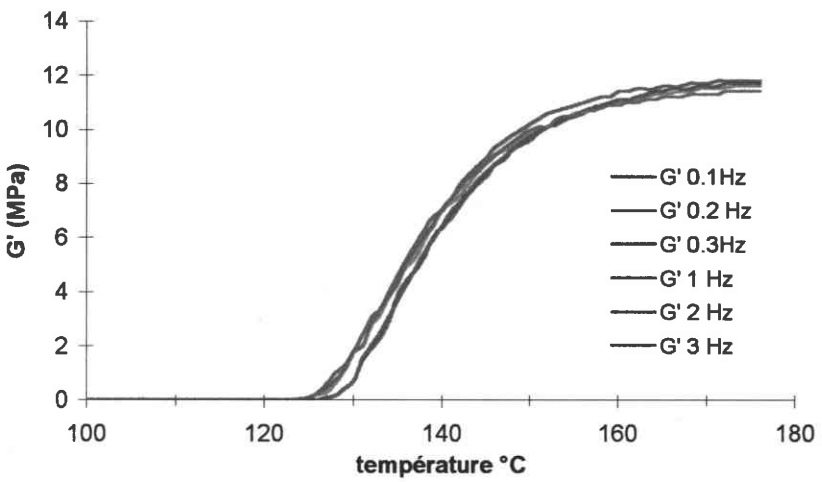


Figure II-8 : Evolution du module de cisaillement élastique G' à différentes fréquences pour la montée en température à 3°C/min.

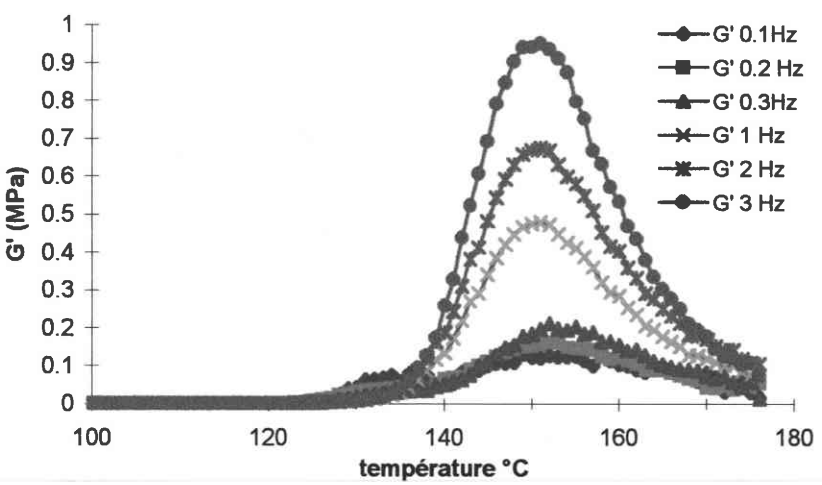


Figure II-9 : Evolution du module de cisaillement visqueux G" à différentes fréquences pour la montée en température à 3°C/min.

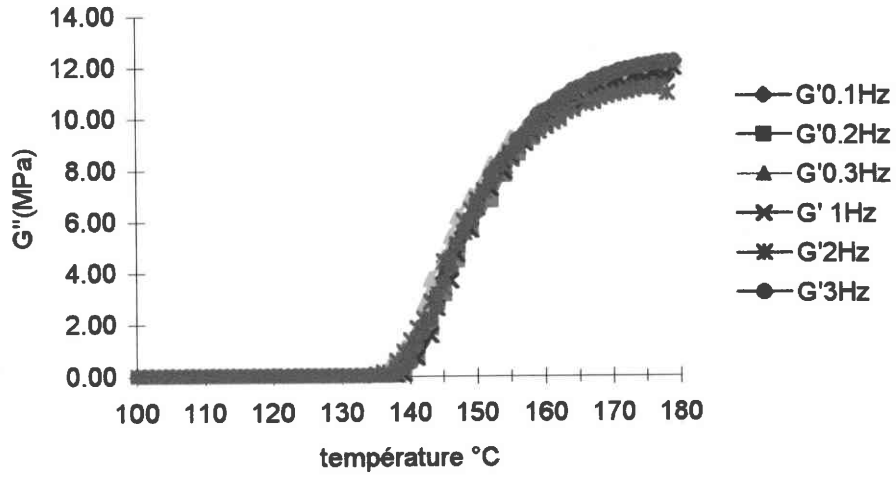


Figure II-10 : Evolution du module de cisaillement élastique G' à différentes fréquences pour la montée en température à 5°C/min.

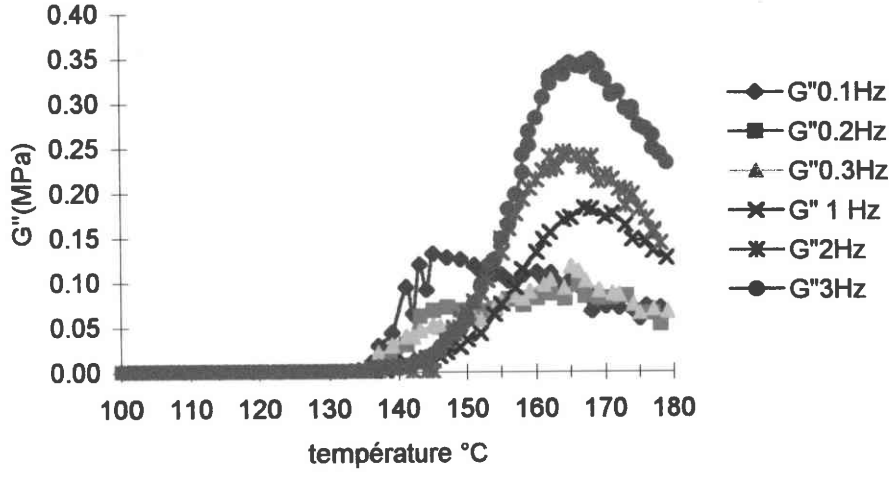


Figure II-11 : Evolution du module de cisaillement visqueux G" à différentes fréquences pour la montée en température à 5°C/min.

La réponse élastique de la résine durant sa cuisson est quasi insensible à la fréquence des sollicitations sur la gamme de fréquences ayant pu être testées. On y note par contre une sensibilité à la vitesse de cuisson, puisque la formation de la matrice est plus précoce dans le cas de la cuisson à 3°C/min que dans celle de la cuisson à 5°C/min. Ceci est à priori paradoxal car on attendrait plutôt une formation de matrice d'autant plus rapide que l'on chauffe rapidement. En fait, ce retard s'explique tout simplement par l'inertie de notre

échange thermique entre la résine et l'enceinte du four de la DMTA, la température mesurée étant celle de l'air au voisinage immédiat de la résine.

En revanche, le module de perte G" est par contre très sensible à la fréquence des sollicitations ce qui confirme bien l'existence d'un comportement visqueux non négligeable durant la réaction de réticulation.

En résumé, durant la cuisson de la résine époxy, nous assistons à la naissance et au développement d'un matériau viscoélastique et qui par conséquent évolue à chaque instant. Son évolution est paramétrée par le degré de conversion α.

Nous comprenons alors que, dans le cadre de la détermination de la cinétique rhéologique que l'on se propose d'étudier, l'évolution des fonctions rhéologiques G' et G" (modules élastique et de perte dans le domaine viscoélastique linéaire) au cours de la cuisson de la résine époxy va être dépendante des paramètres suivants :

- la température,

- le degré d'avancement α de la réaction de thermodurcissement, représentatif de la cinétique chimique,

- la fréquence d'excitation de l'essai DMTA, représentative de la vitesse de cisaillement $\frac{d\gamma}{dt}$.

La caractérisation rhéologique du matériau nécessite une parfaite connaissance de la cinétique chimique durant le test DMTA.

Remarque : une autre manière de définir le degré d'avancement de la réaction au point de gélification est de déterminer la zone d'intersection des modules G' et G" comme proposé par WINTER et CHAMBON (1985).

II - Détermination de la cinétique chimique

Comme nous l'avons vu précédemment, au cours d'un essai DSC il est possible de déterminer à chaque instant le degré de conversion de la résine époxy. Dans le cadre de l'étude de la cinétique chimique diverses formulations empiriques ont été proposées afin de prévoir l'avancement de la réaction.

II.1 Réaction d'ordre n : Formulation de Sourour et Kamal

Une première hypothèse consiste à supposer que la réticulation est d'ordre n (BEHAR et LALART, 1987), selon la formulation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 (1-\alpha)^n \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \qquad \text{(II-5)}$$

avec : α : Degré de conversion de la résine en matrice,

E_a : Energie d'activation

R : Constante des gaz parfaits

T : Température absolue

Cependant, pour la plupart des résines thermodurcissables, lesquelles réagissent avec des durcisseurs diamine, la formulation la plus adaptée est celle proposée par SOUROUR et KAMAL puis améliorée par la suite par CHATER et AL. (1986) et GOTRO et AL. (1989) pour obtenir l'équation suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K1 + K2\,\alpha^m).(1-\alpha)^n \qquad \text{(II-6)}$$

avec : $K1 = a1 \exp(-e1/T)$

$K2 = a2 \exp(-e2/T)$

où a1 et a2 sont exprimés en s^{-1} et e1 et e2 en K

Compte tenu de la présence d'un durcisseur di-amine dans la formulation chimique de notre résine époxy nous retiendrons cette expression qui correspond donc à une cinétique du second ordre.

II.2 Identification des paramètres de la cinétique chimique

Sur la base de cette formulation déjà éprouvée, nous avons déterminé les 6 paramètres a1, a2, e1, e2, m et n caractéristiques de la description de la cinétique de la résine époxy. Nous avons pour cela effectué des analyses DSC pour différentes rampes de montées en température et différentes isothermes.

En traçant alors les courbes vitesse de conversion en fonction du degré de conversion, nous pouvons effectuer le calage des paramètres de l'équation II-6. Nous avons pour cela pris comme point de départ les valeurs fournies par la littérature pour un autre type de résine époxy (de la même famille) que nous avons ensuite affinées manuellement pour notre résine. Un exemple de ce calage est illustré sur la figure II-12.

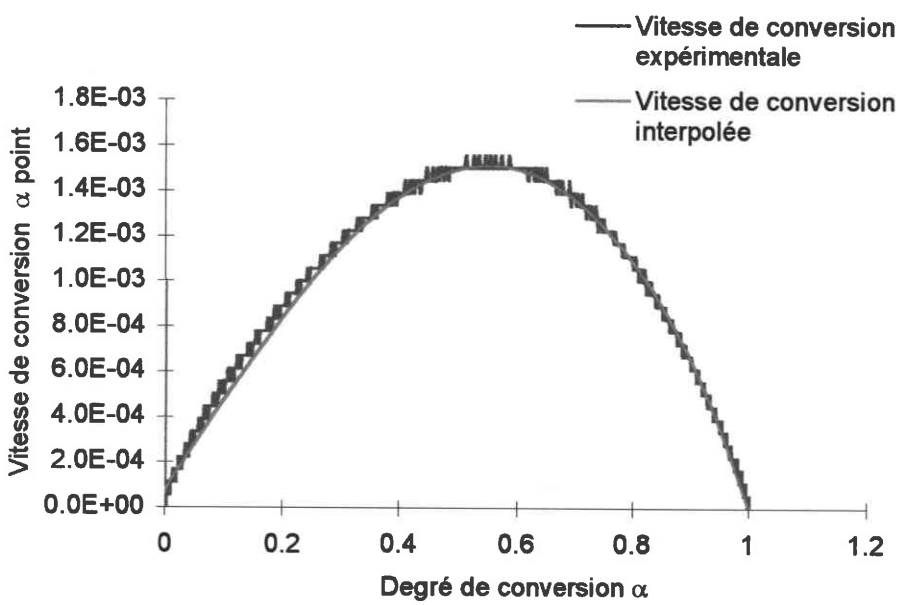


Figure II-12 : Courbe vitesse de conversion expérimentale – degré de conversion expérimental et interpolée avec l'équation II-6, pour la cuisson à 3°C/min.

Il reste à résoudre l'équation différentielle II-6 afin d'obtenir par simulation l'évolution du degré de conversion au cours de la cuisson. Pour ce faire nous avons employé une méthode asymptotique pour la résolution de cette équation différentielle non linéaire et à

coefficients non constants. L'atout de cette méthode réside dans le fait que la solution obtenue est décrite de manière continue à la différence des autres méthodes classiques. Ainsi, au moyen de quelques aller et retour entre la confrontation de la solution $\alpha(t)$ obtenue en résolvant l'équation différentielle II-6 et la description $\alpha(t)$ obtenue par la DSC, nous obtenons les valeurs caractéristiques suivantes :

m	0.75	
n	1.25	
a1	1.35E+03	s^{-1}
a2	1.77E+06	s^{-1}
e1	6000	K
e2	7855	K

On retrouve bien le fait que la réaction chimique est d'ordre 2 puisque $m+n=2$, les constantes a1, a2 et e1, e2 sont par ailleurs en cohérence avec les ordres de grandeur rencontrés dans la littérature (ALGLAVE H., 1989).

II.3 Confrontation de données expérimentales de la DSC avec celles de la simulation

Les résultats que nous avons alors établis par simulation concordent remarquablement bien avec ceux établis expérimentalement par l'analyse DSC, comme l'attestent les figures II-13 à II-17 suivantes :

II.3.a Cas des rampes de montées en température

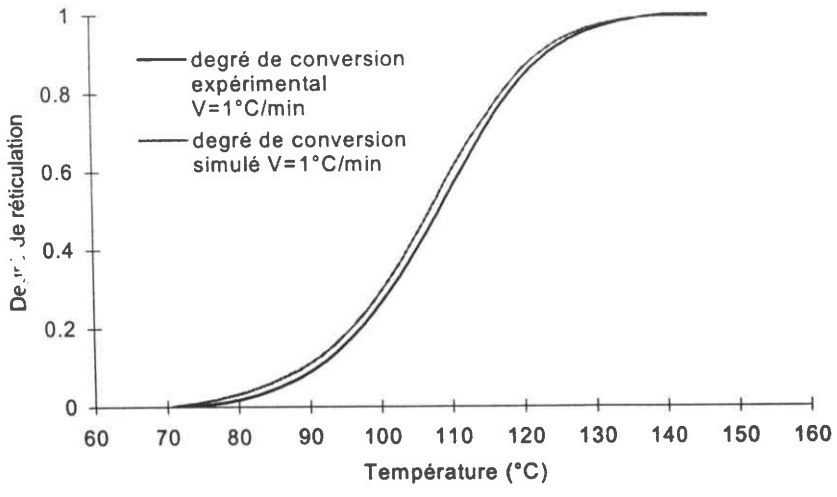


Figure II-13 : Confrontation entre le degré de conversion simulé et le degré de conversion expérimental pour une cuisson à 1°C/min.

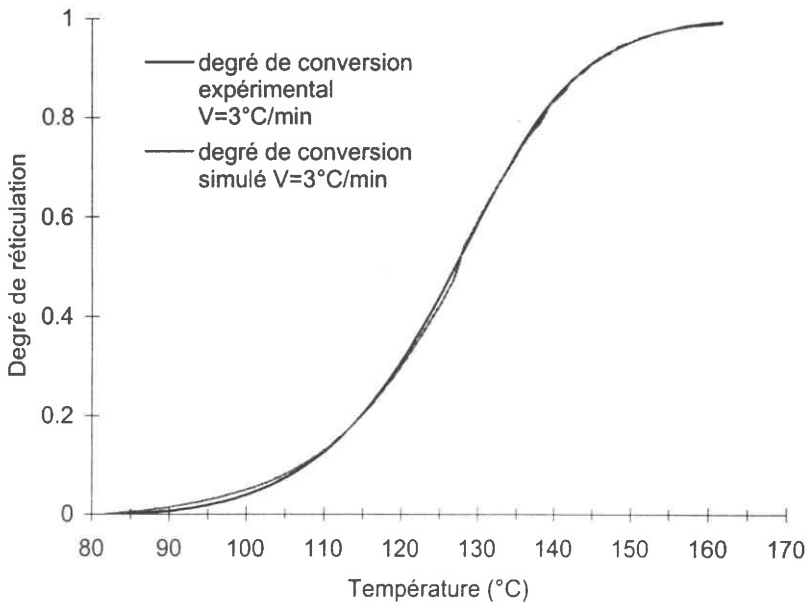


Figure II-14 : Confrontation entre le degré de conversion simulé et le degré de conversion expérimental pour une cuisson à 3°C/min.

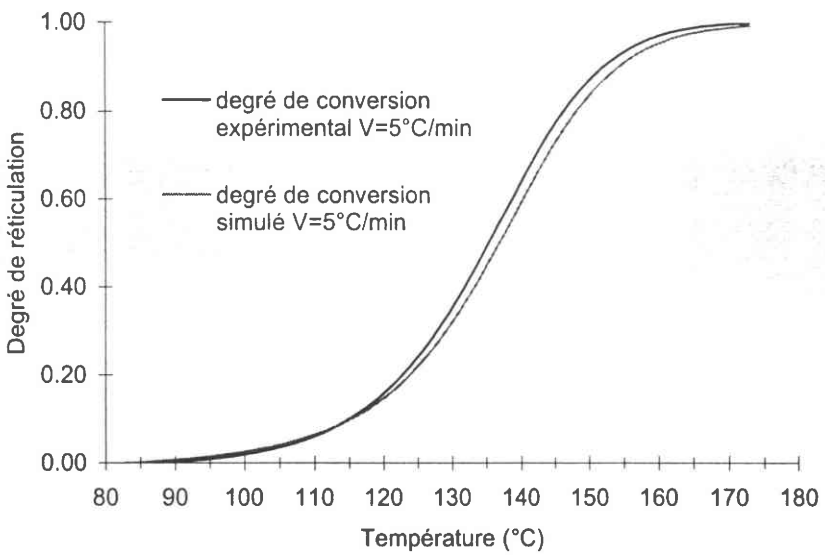


Figure II-15 : Confrontation entre le degré de conversion simulé et le degré de conversion expérimental pour une cuisson à 5°C/min.

II.3.b Cas des cuissons isothermes

De même, dans le cas des cuisson isothermes, nous avons obtenus les résultats suivants :

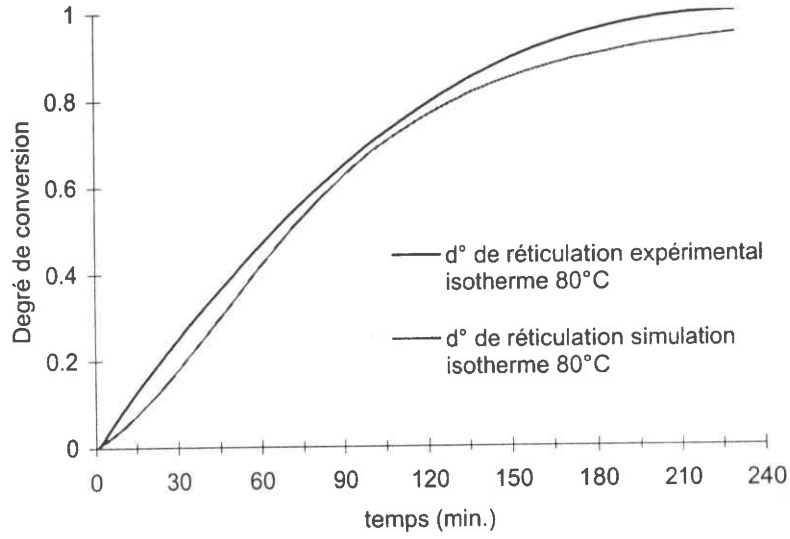


Figure II-16 : Confrontation entre le degré de conversion simulé et le degré de conversion expérimental pour une cuisson isotherme à la température de 80°C.

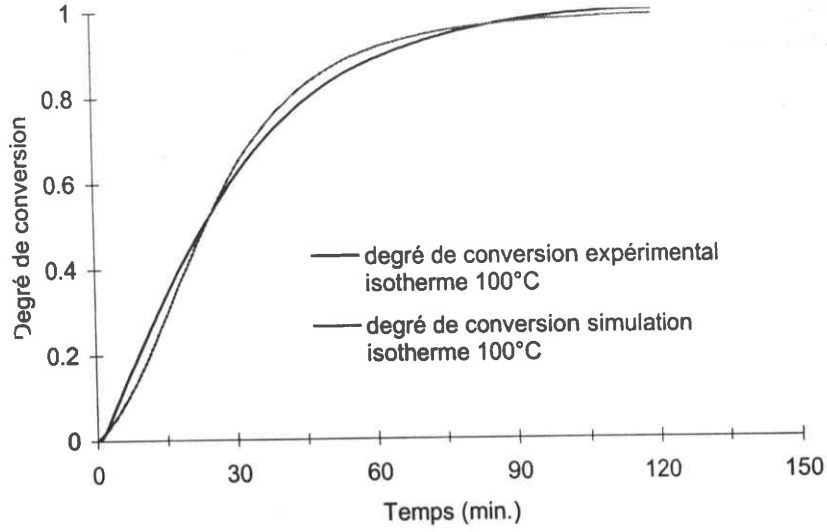


Figure II-17 : Confrontation entre le degré de conversion simulé et le degré de conversion expérimental pour une cuisson isotherme à la température de 100°C.

Les résultats de la simulation de la cuisson isotherme sont là encore en bon accord avec ceux établis expérimentalement par l'analyse DSC.

La cinétique chimique de la réticulation de **notre** résine époxy est maintenant parfaitement modélisée et l'outil numérique est prédictif pour ce matériau à la condition d'avoir une bonne connaissance de la température.

III - Détermination de la cinétique rhéologique

L'étape suivante est la caractérisation de l'évolution de la rhéologie de la résine au cours de sa cuisson. Nous avons vu dans le paragraphe présentant les techniques de caractérisation que la matrice qui se forme posséde un comportement de type viscoélastique. Nous allons maintenant essayer de modéliser le comportement.

III.1 Résultats de l'analyse DMTA

Une campagne d'essais DMTA a été effectuée sur de la résine initialement liquide. Les cycles de cuisson que nous avons utilisés sont ceux de la montée en température aux vitesses de 3 °C/min. et de 1°C/min. afin de mettre en évidence les phénomènes de gélification et de vitrification. Nous avons ensuite examiné en détail la cuisson en isotherme à 120°C. Le choix d'une rampe de température se justifie par le procédé de cuisson des composites dont les vitesses de montée en température sont de cet ordre de grandeur. En revanche, la cuisson isotherme permet de faciliter la caractérisation.

III.1.a Courbes Modules - Température et/ou Degré de Conversion ; mise en évidence du phénomène de gélification de la résine

Compte tenu de l'analyse DSC établie précédemment, nous sommes en mesure de tracer directement les évolutions des modules de cisaillement élastiques G' et de perte G'' en fonction du degré d'avancement de la réaction chimique de thermodurcissement. Ceci nous permet de mettre en évidence la réaction de gélification, réaction caractéristique du changement de phase pour le passage de l'état liquide vers l'état solide.

III.1.a 1 Cas de la cuisson de la résine époxy au cours d'une montée en température à 1°C/min. suivie d'un maintient à 180°C

Dans ce cas, les résultats obtenus avec la DMTA sont les suivants :

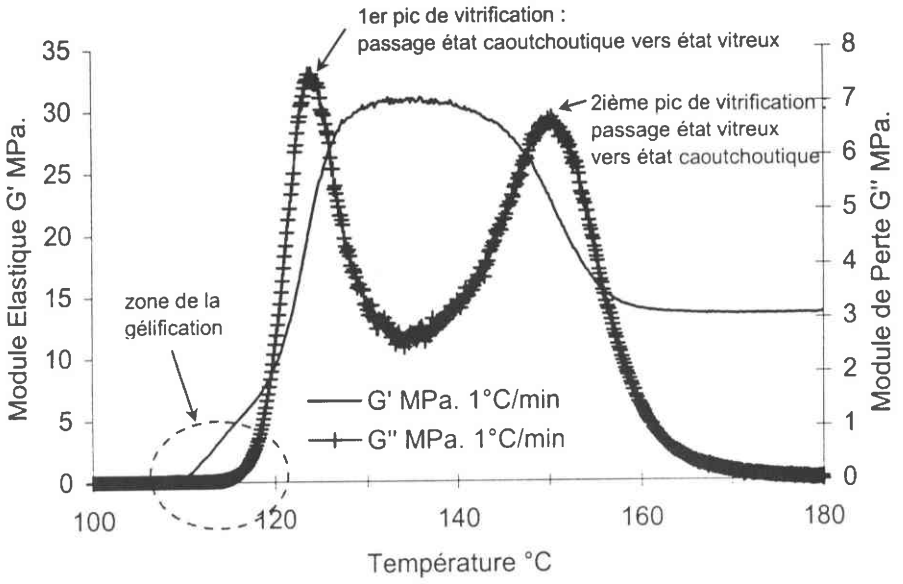


Figure II-18 : Evolution de modules de cisaillement élastique G' et de perte G" de la résine époxy au cours d'une montée en température à 1°C/min.(fréquence 1Hz).

Comme indiqué sur la figure II-18 le module de perte G" comporte deux pics caractéristiques. La nature de ces pics peut être expliquée par la figure II-19 suivante :

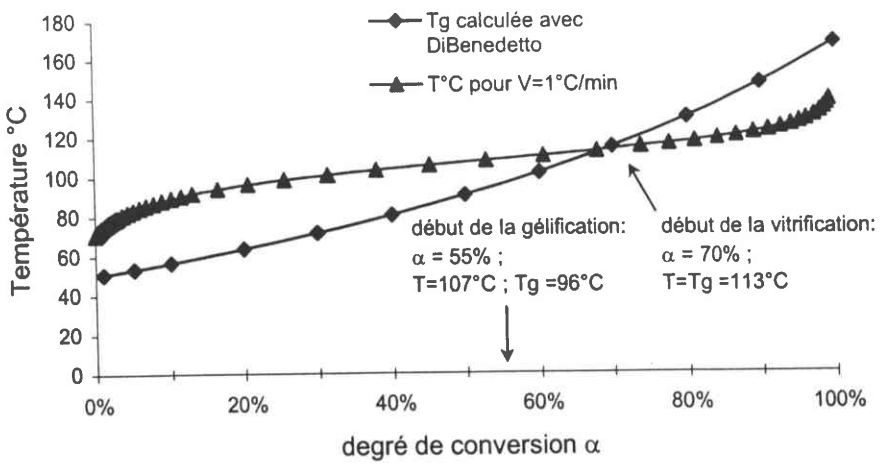


Figure II-19 : Evolution de la Tg et de la température de cuisson en fonction du degré de conversion α de la résine époxy au cours d'une montée en température à 1°C/min.

Cette figure nous renseigne sur l'évolution de la température de transition vitreuse Tg en fonction du degré de conversion α de la réaction. Cette construction a été établie au moyen de l'équation de DIBENEDETTO (équation II-3). L'évolution de la température en fonction du degré d'avancement de la réaction est issue des résultats de la DSC. Nous pouvons alors constater les points suivants :

Sachant que la gélification se produit de manière intrinsèque pour un taux de conversion α égal à 55%, celle-ci démarre donc, selon la figure II-13, vers 107°C pour la cuisson à 1°C/min. A cet instant, la Tg pour la matrice correspondante est inférieure puisqu'elle est égale à 96°C. La réaction de gélification correspond donc dans ce cas au passage de l'état liquide vers l'état caoutchoutique (T > Tg). De ce fait, la réaction de vitrification qui se produit ensuite vers α égal à 70%, soit à partir de 113°C, représentera le passage de l'état caoutchoutique vers l'état vitreux (T < Tg) et correspond au premier pic visqueux de la figure II-18. Le deuxième pic correspond à la chute du module élastique consécutif au fait que la température de cuisson est à nouveau devenue supérieure à la température de transition vitreuse du matériau correspondant. Il s'agit donc là du passage de l'état vitreux vers l'état caoutchoutique.

En grossissant la zone de la gélification qui devrait se situer vers 107°C selon la figure II-19 on décèle effectivement la présence d'un pic visqueux caractéristique comme indiqué sur la figure II-20 suivante :

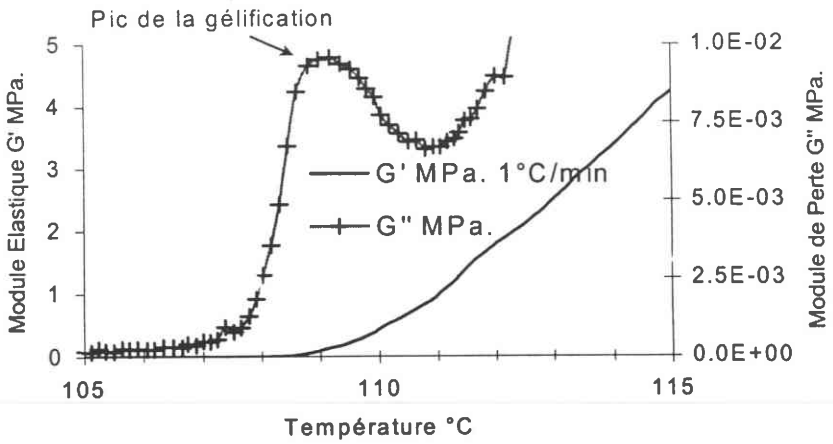


Figure II-20 : Evolution des modules de cisaillement élastique G' et de perte G" de la résine époxy au cours d'une montée en température à 1°C/min. durant la phase de gélification (fréquence 1Hz).

Les tracés correspondants en fonction du degré de conversion sont alors représentés sur les figures II-21 et II-22.

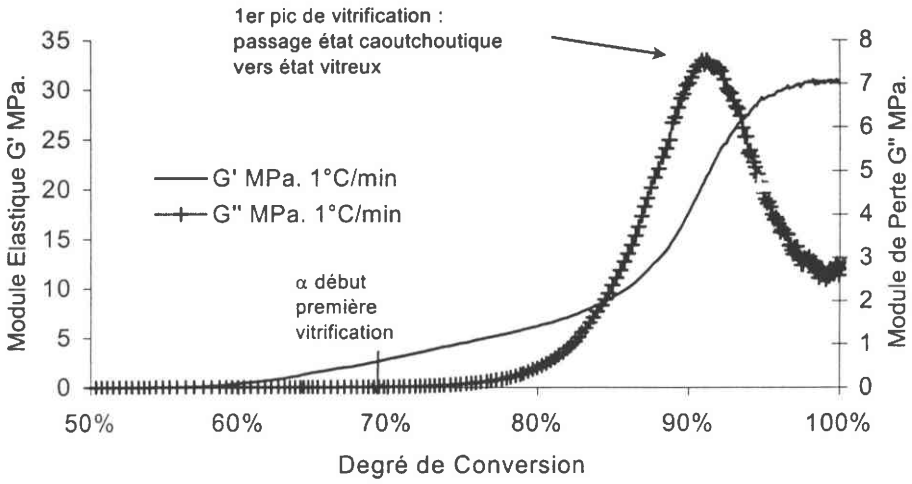


Figure II-21 : Evolution d'ensemble des modules de cisaillement élastique G' et de perte G" de la résine époxy au cours d'une montée en température à 1°C/min. en fonction du degré de conversion (fréquence 1Hz).

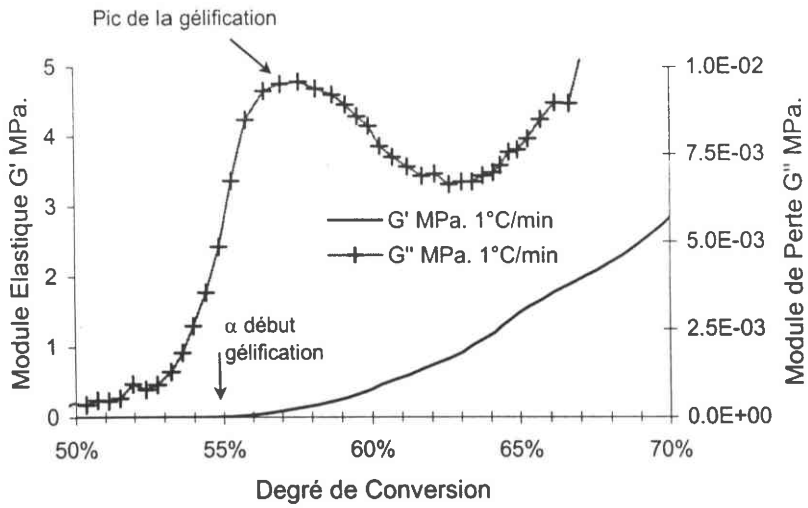


Figure II-22 : Evolution durant la réaction de la gélification des modules de cisaillement élastique G' et de perte G" de la résine époxy au cours d'une montée en température à 1°C/min. en fonction du degré de conversion (fréquence 1Hz).

Par ailleurs, en reprenant cette dernière figure tracée avec les mêmes échelles pour les modules G' et G" on obtient :

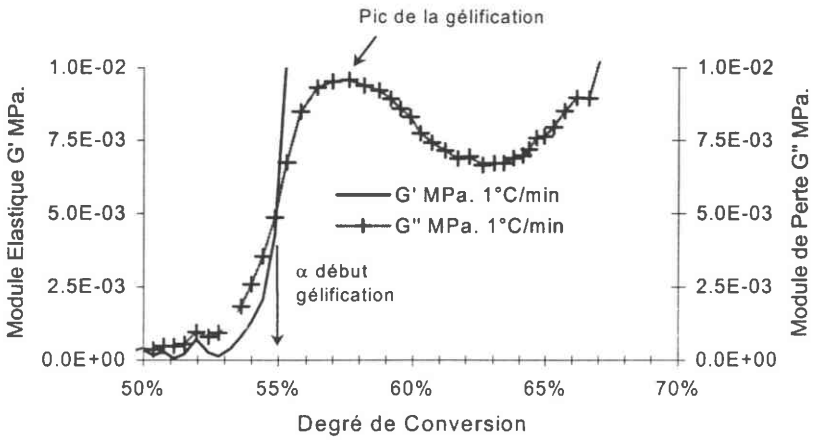


Figure II-23 : Evolution durant la réaction de la gélification des modules de cisaillement élastique G' et de perte G'' de la résine époxy au cours d'une montée en température à 1°C/min. en fonction du degré de conversion.

On y vérifie bien la correspondance de la zone de croisement des modules G' et G'' avec la valeur de α au point de la gélification, à savoir $\alpha_{gélification} = 55\%$ ($G' = G'' = 5.10^{-3}$ MPa.).

III.1.a 2 Cas de la cuisson de la résine époxy au cours d'une montée en température à 3°C/min. suivie d'un maintient à 180°C

De la même manière que précédemment, nous avons obtenus :

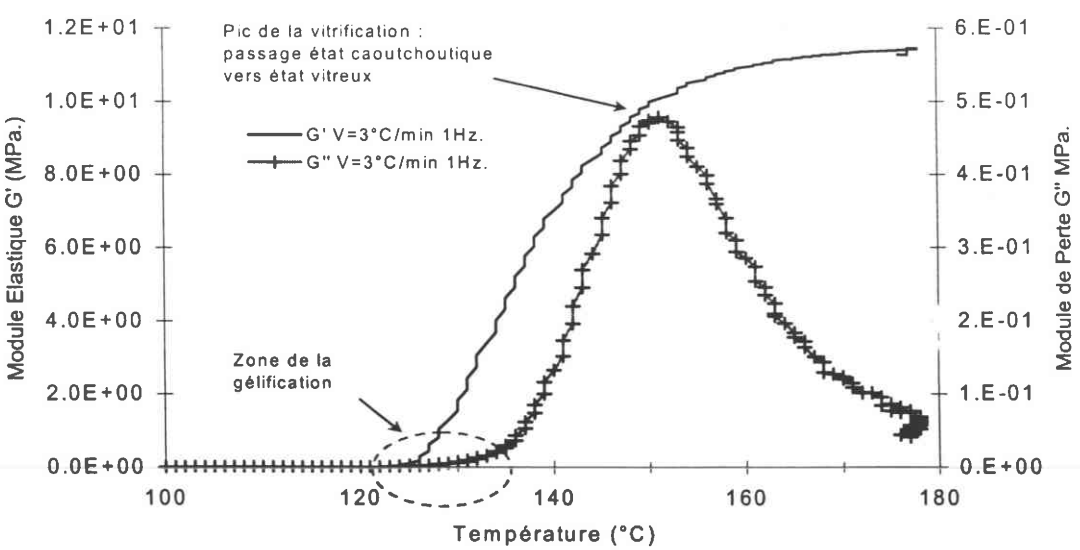


Figure II-24 : Evolution des modules de cisaillement élastique G' et de perte G'' de la résine époxy au cours d'une montée en température à 3°C/min. puis maintenue à 180°C.

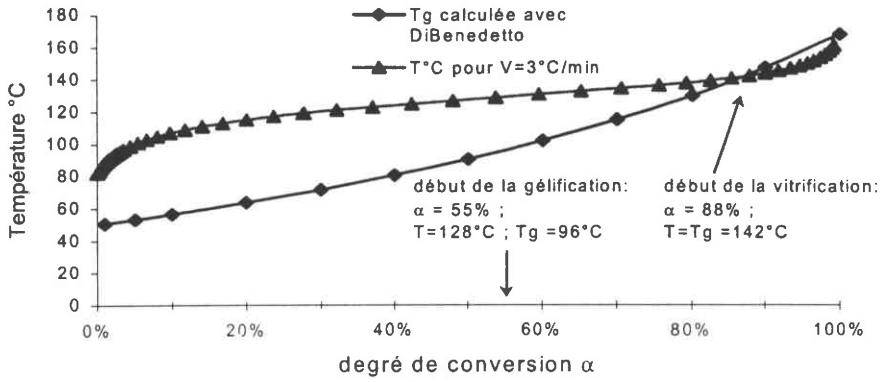


Figure II-25 : Evolution de la température de transition vitreuse et de la température de cuisson en fonction du degré de conversion α de la résine époxy au cours d'une montée en température à 3°C/min.

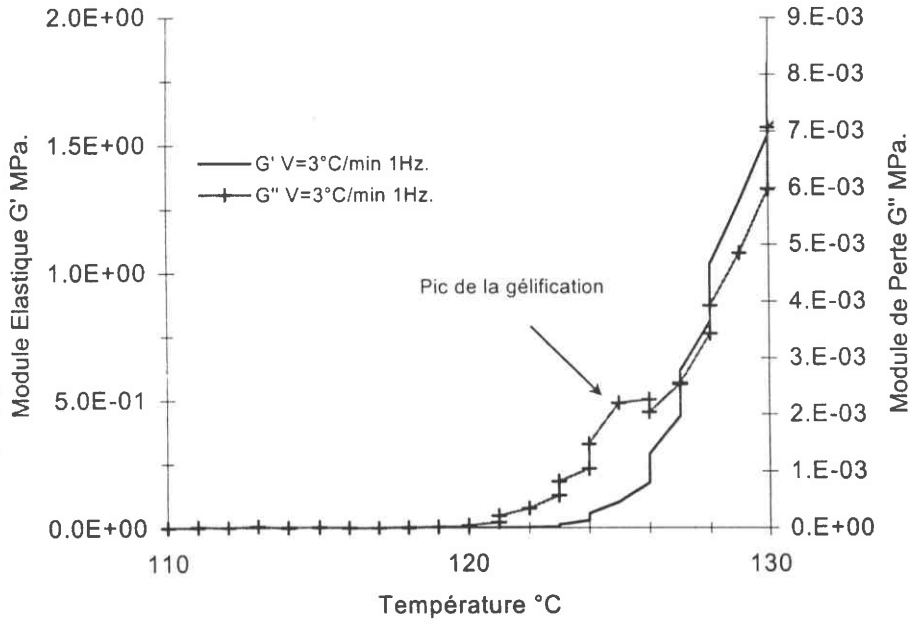


Figure II-26 : Evolution durant la phase de gélification des modules de cisaillement élastique G' et de perte G" de la résine époxy au cours d'une montée en température à 3°C/min. puis maintenue à 180°C.

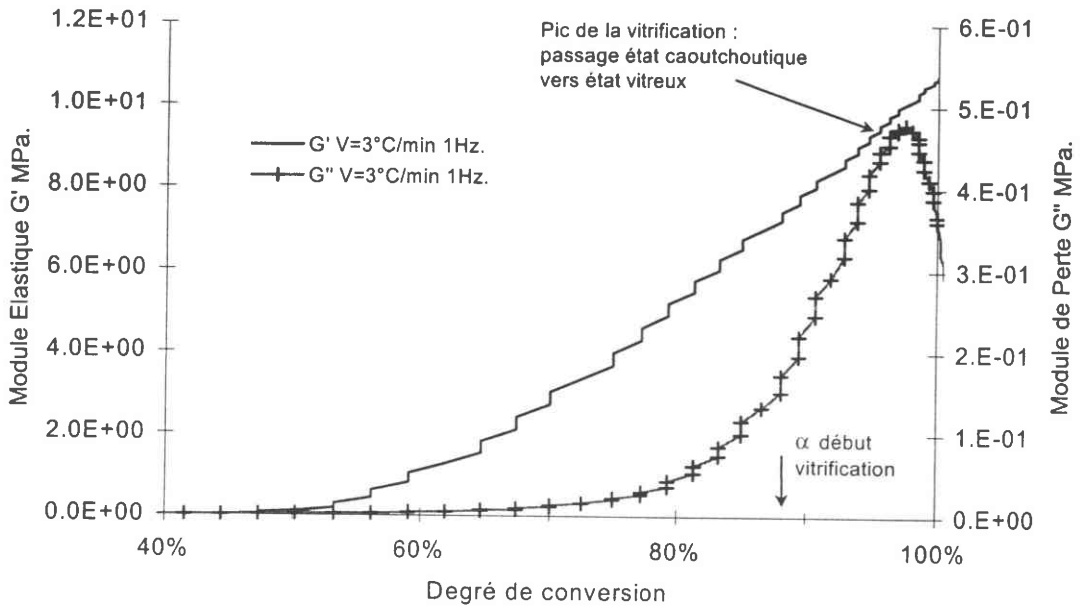


Figure II-27 : Evolution d'ensemble des modules de cisaillement élastique G' et de perte G" de la résine époxy au cours d'une montée en température à 3°C/min. puis maintenue à 180°C, en fonction du degré de conversion.

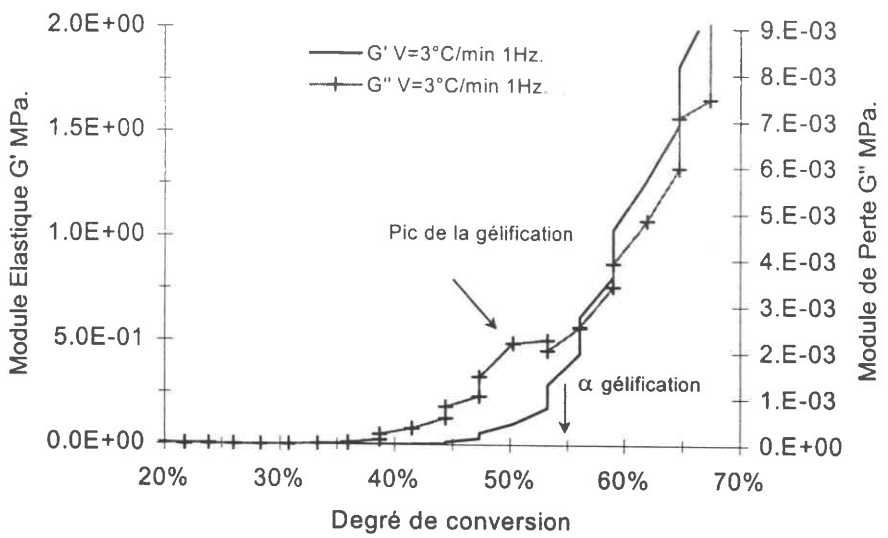
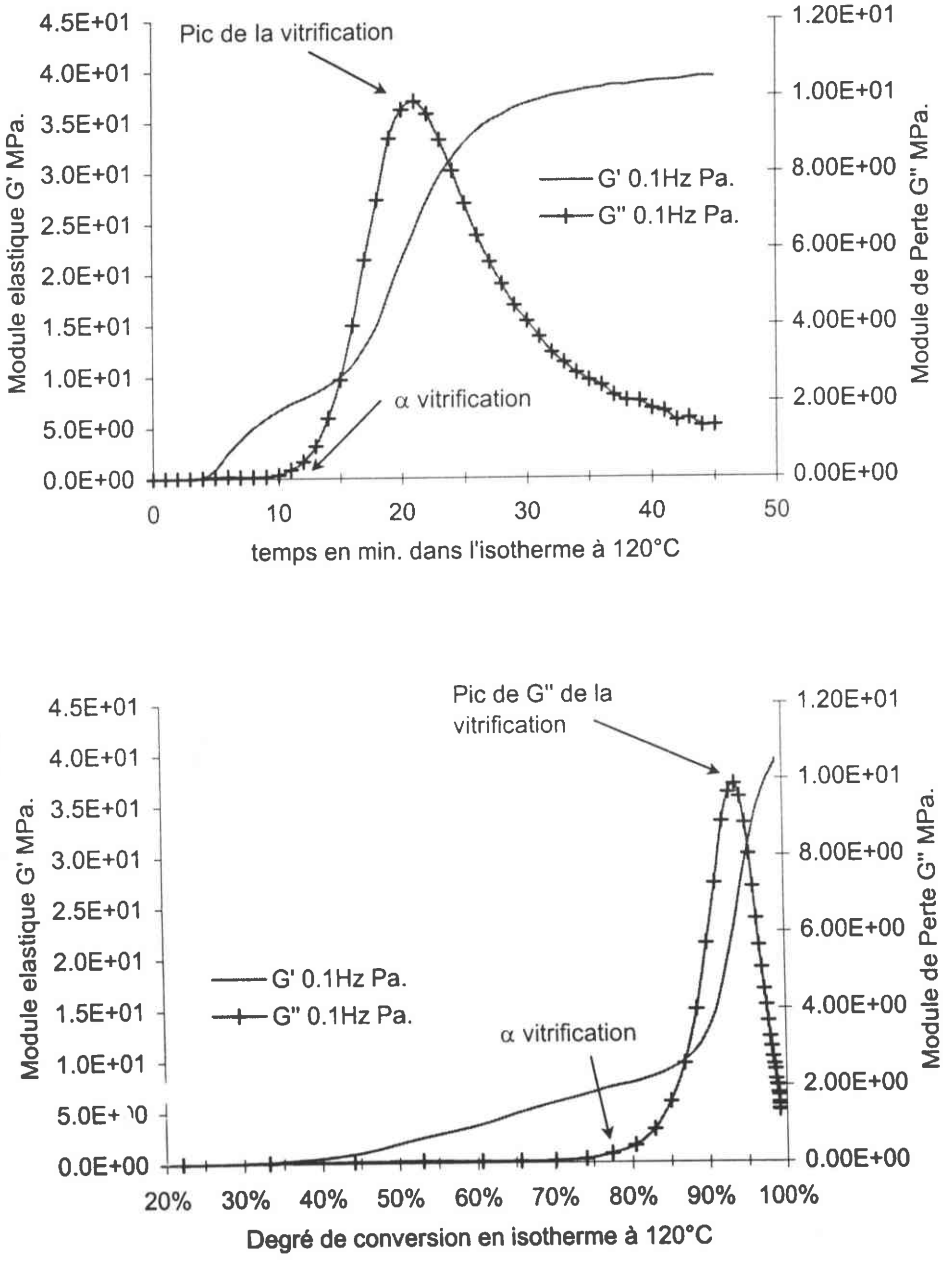


Figure II-28 : Evolution durant la réaction de la gélification des modules de cisaillement élastique G' et de perte G" de la résine époxy au cours d'une montée en température à 3°C/min. puis maintenue à 180°C, en fonction du degré de conversion.

La présence du pic visqueux caractéristique de la gélification vers un degré de conversion α gélification proche de 55% confirme le caractère intrinsèque de la réaction de gélification.

III.1.a 3 Cas de la cuisson de la résine époxy au cours d'une isotherme à 120°C



Figures II-29 : Evolutions des modules de cisaillement élastique G' et de perte G" de la résine époxy au cours de l'isotherme à 120°C, en fonction du temps et en fonction du degré de conversion.

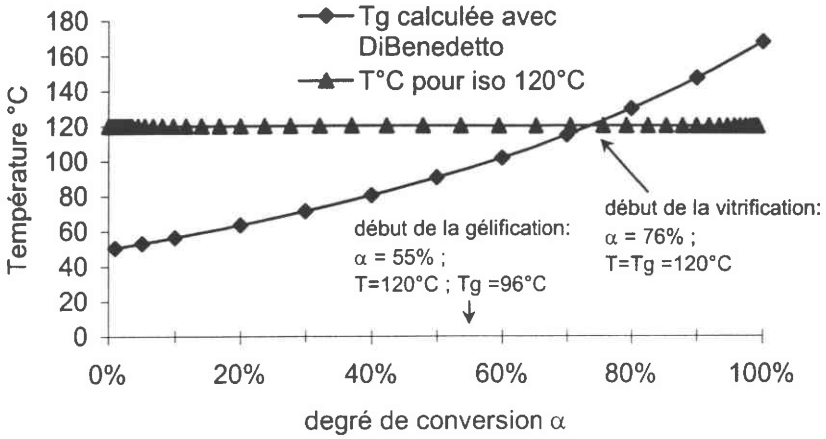


Figure II-30 : Evolution de la température de transition vitreuse et de la température de cuisson en fonction du degré de conversion α de la résine époxy au cours de l'isotherme à 120°C.

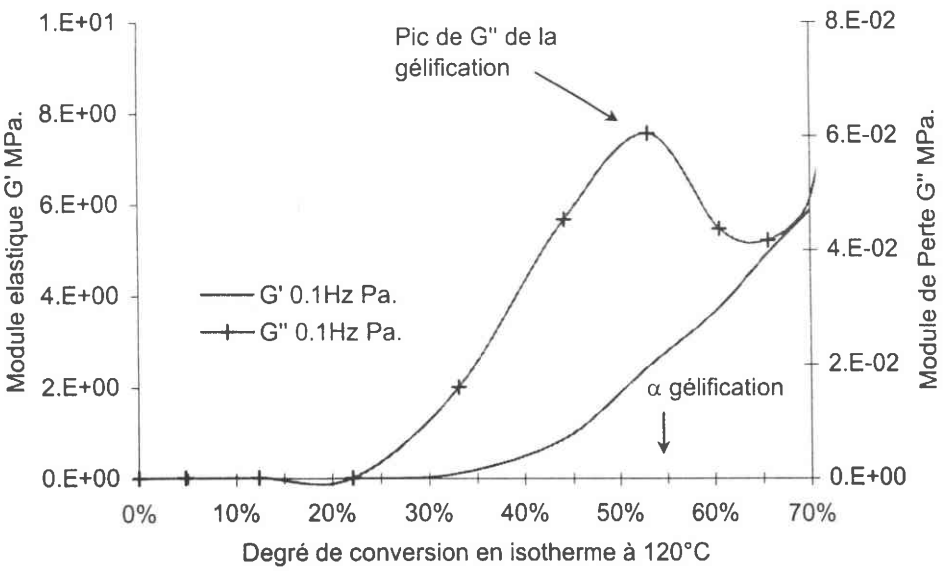


Figure II-31 : Evolution durant la phase de gélification des modules de cisaillement élastique G' et de perte G" de la résine époxy au cours de l'isotherme à 120°C en fonction du degré de conversion.

On y vérifie bien, là encore, la présence intrinsèque du pic visqueux caractéristique de la gélification vers un degré de conversion $\alpha_{\text{gélification}}$ proche de 55%.

Malgré les différentes situations expérimentales, les résultats affichent une certaine cohérence ce qui constitue une bonne base de données.

IV - Détermination de la contraction volumique de la résine responsable du chargement en compression de la fibre

IV.1 Exploitation de la déformation volumique mesurée par les plateaux de la DMTA

Reprenons la figure II-4 représentant l'évolution de la distance entre les plateaux de la DMTA au cours de la cuisson par montée en température à 3°C/min.

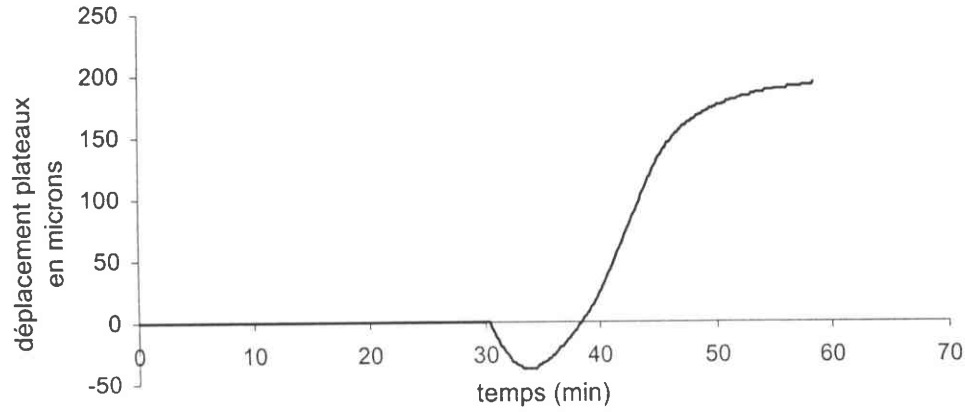


Figure II-4: Déplacement des plateaux D.M.T.A. lors de la cuisson à 3°C/min.

On y observe une diminution de la distance entre les plateaux après 30 min. de temps de montée à 3°C/min. (vers 125°C). Ce rapprochement des plateaux allant jusqu'à 38 microns illustre de manière évidente la présence d'un phénomène de contraction de la résine au cours de sa cuisson.

Ce même tracé détaillé sur la zone de la contraction mais effectué en fonction du degré de conversion au cours de la cuisson à 3°C/min. conduit à :

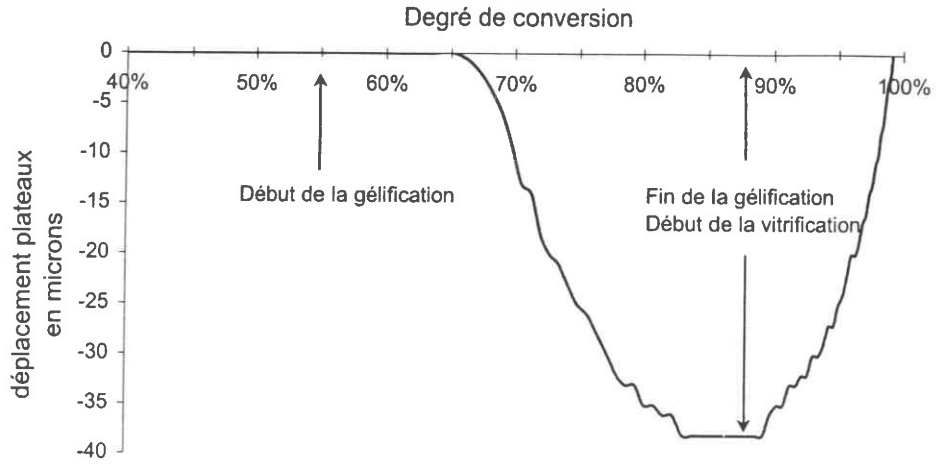


Figure II-32 : Rapprochement des plateaux de la D.M.T.A. lors de la cuisson à 3°C/min. en fonction du degré de conversion.

Ce tracé est plus explicite que le précédent car il met clairement en évidence l'effet de contraction de la résine suite à la réaction de gélification. Nous y observons en effet que la contraction se produit entre 55% et 88% de conversion, c'est à dire au voisinage de la gélification. Au delà de 88% de conversion la contraction va en diminuant rapidement. Ceci est le résultat de la compétition entre la dilatation thermique de la matrice déjà formée et la contraction de celle que l'on est encore en train de former ou plus exactement que l'on est en train de réticuler. En effet, au delà de 88% de conversion, nous quittons la phase gélifiée pour entrer dans la phase de vitrification de la matrice. Cette phase correspond à la réticulation de la matrice en ce sens qu'elle engendre une densification du réseau de chaînes pour donner naissance à des macromolécules tridimensionnelles, d'où la contraction volumique qui en résulte encore mais qui est jugulée par la dilatation de la matrice déjà formée.

Toutefois, l'information de contraction volumique observée par les plateaux de la DMTA est une information macroscopique puisqu'elle représente le résultat les effets de dilatation de la matrice déjà formée et des effets de contraction de celle que l'on est en train de former. Dans ces conditions, il est délicat d'en déduire la part de contraction liée à la seule réaction chimique de thermodurcissement.

Remarque : la contraction n'est observée ici qu'à partir d'un taux de conversion de 65% alors que la gélification commence déjà à partir de 55%. C'est la conséquence directe de la limite de la résolution du capteur de force axiale devant assurer la condition de force de

contact nulle du plateau supérieur afin de suivre les variations de volume de la résine au cours de sa cuisson.

D'un point de vue pratique, la gestion par la machine DMTA de la condition de force axiale nulle se traduit au début de l'essai par un léger débordement de la résine sur les flans latéraux du plateau mobile supérieur. On se doute alors que l'information en contraction que nous mesurons doit être utilisée avec la plus grande attention. C'est pour cette raison que l'on a choisi de comparer ces résultats avec ceux fournis par la société Ciba-Geigy afin d'améliorer la connaissance sur ce phénomène. La méthode employée par le fabricant utilise une technique de chauffage par bain marie ce qui assure une bonne homogénéité thermique d'une part, mais surtout, elle permet de prendre directement en compte les variations de volume à travers la mesure de la variation de la poussée d'Archimède. Cette technique est suffisamment classique pour que l'élasticité de l'enveloppe du contenant soit appropriée à la mesure des faibles déformations.

Dans le contexte isotherme, la dilatation thermique de la matrice formée n'intervient pas et la contraction volumique que l'on observe est directement celle des réactions de gélification et éventuellement de vitrification. En l'absence de données fabricant pour le cas de la cuisson sous rampe de montée en température, la comparaison de nos mesures de la contraction volumique en isotherme avec celles du fabricant de la résine permettra d'évaluer la qualité des mesures par les deux techniques. Les résultats sont illustrées sur les figures suivantes où nous avons tracé directement la déformation volumique en fonction du degré de conversion établi par la DSC.

Il est important de remarquer ici que les données expérimentales propres à cette problématique sont rares.

IV.2 Contraction volumique en Isotherme à 80°C

Le tracé comparatif des données fournies par le fabricant de la résine avec celles obtenues par la DMTA est le suivant :

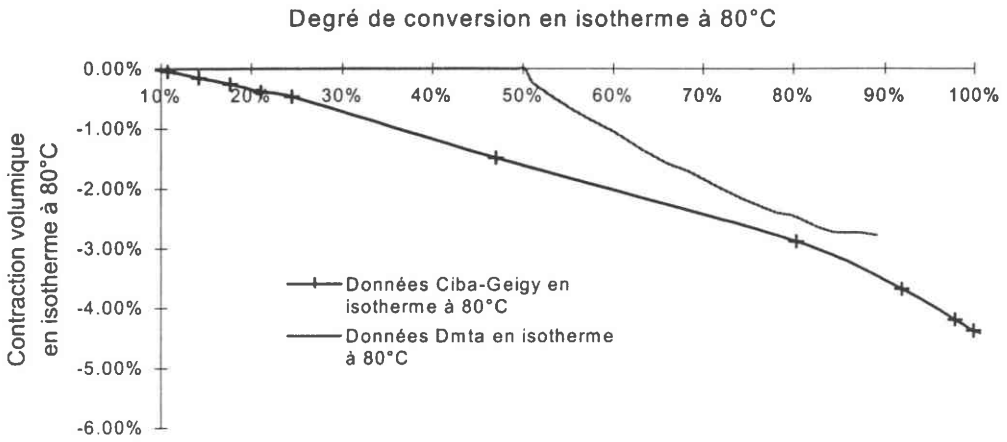


Figure II-33 : Comparaison des contractions volumiques en isotherme à 80°C fournies par la DMTA et par CIBA-GEIGY en fonction du degré de conversion.

Comme on peut le voir, nous sommes éloignés des résultats du fabricant au début de la courbe. Nous ne commençons à déceler une contraction volumique qu'à partir de 50% de conversion contre 10% et pour une valeur maximale de contraction de l'ordre de 3% contre 5%. Il est intéressant de remarquer l'évolution quasi linéaire de la contraction en fonction du taux de conversion. Au delà de 70% de conversion, les ordres de grandeur sont en accord ce qui constitue déjà un résultat rassurant.

IV.3 Contraction volumique en Isotherme à 100°C

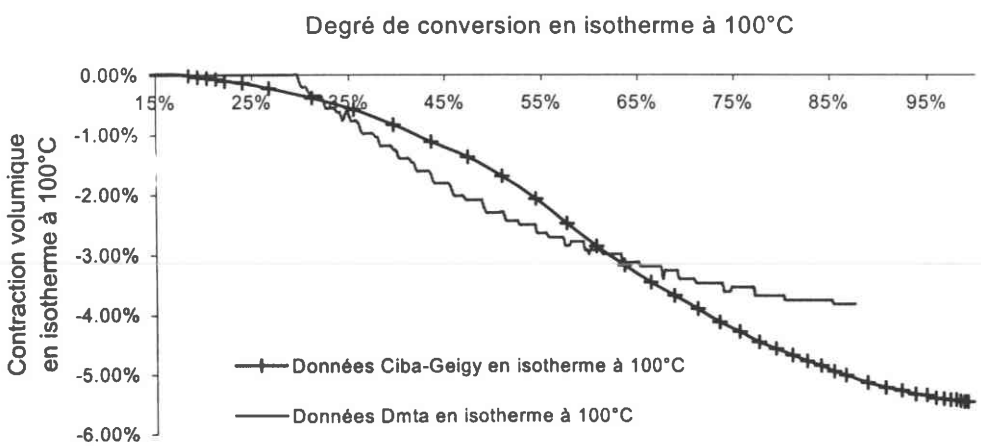


Figure II-34 : Comparaison des contractions volumiques en isotherme à 100°C fournies par la DMTA et par CIBA-GEIGY en fonction du degré de conversion.

Cette fois-ci les résultats sont bien meilleurs que dans le cas de l'isotherme à 80°C. Seul le niveau de contraction maximal atteint diffère sensiblement, 4% de contraction contre 5.5% donné par le fabricant. Le manque à gagner s'explique certainement par l'insuffisance de sensibilité de notre capteur de la force axiale exercée sur le plateau supérieur, et en particulier par l'information perdue de ce fait durant le débordement de la résine sur les flans dudit plateau. Nous avons estimé ce débordement à 3/10 ièmes de mm après mesure de l'empreinte de la matrice laissée dans le plateau supérieur. En tenant compte de ce débordement, la comparaison conduit à :

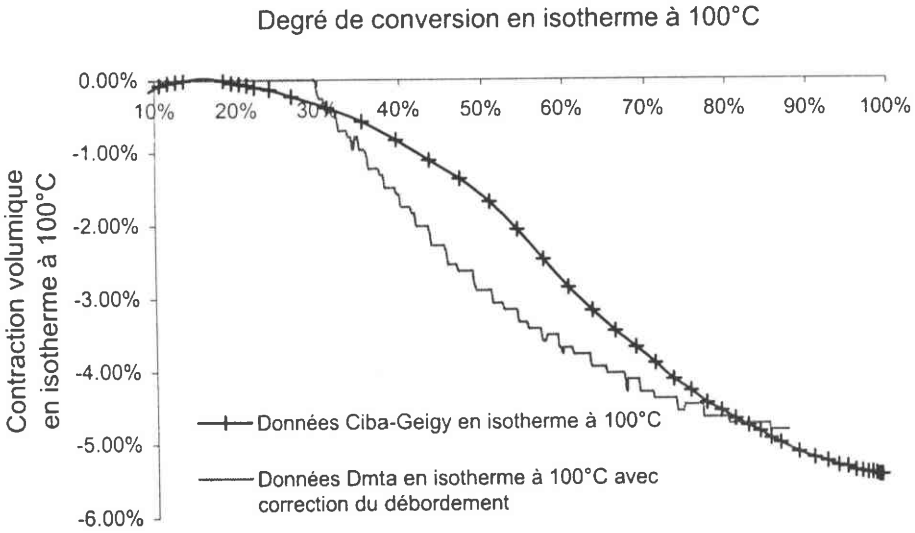


Figure II-35 : Comparaison des contractions volumiques en isotherme à 100°C fournies par la DMTA, avec correction due au débordement, et par CIBA-GEIGY, en fonction du degré de conversion.

Dans ce cas les résultats de notre technique avec les plateaux de la DMTA confirment ceux du fabricant Ciba-Geigy même si l'on ne commence à déceler une contraction qu'après 30% de conversion. On peut également noter un comportement encore assez linéaire de l'évolution de la contraction en fonction du degré d'avancement. Les ordres de grandeur de la contraction sont similaires.

IV.4 Contraction volumique en Isotherme à 120°C

De la même manière, pour la cuisson en isotherme à 120°C, nous avons obtenu en l'absence de correction du débordement :

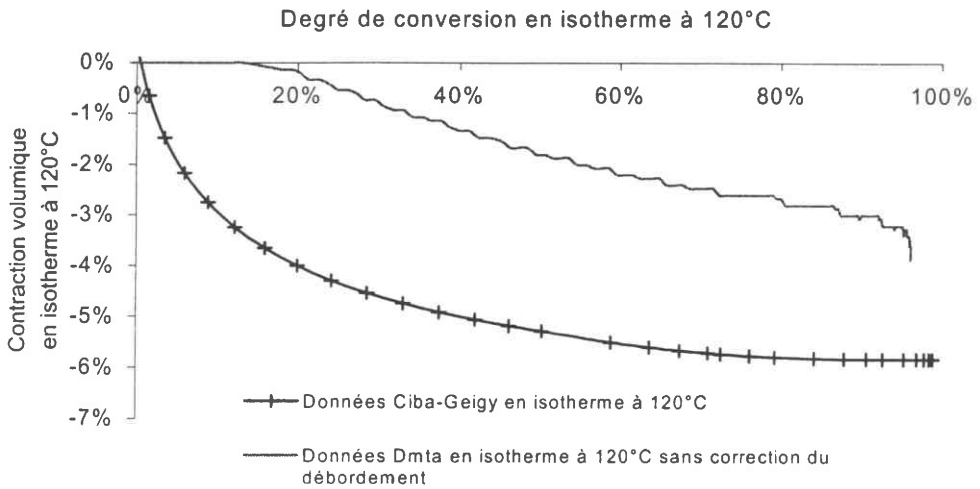


Figure II-36 : Comparaison des contractions volumiques en isotherme à 120°C fournies par la DMTA, sans correction du débordement, et par CIBA-GEIGY, en fonction du degré de conversion.

La tendance générale est satisfaisante, mais l'ensemble est trop éloigné des données du fabricant car la contraction commence dès le début de l'isotherme. En y appliquant la correction due au débordement de la résine, nous obtenons :

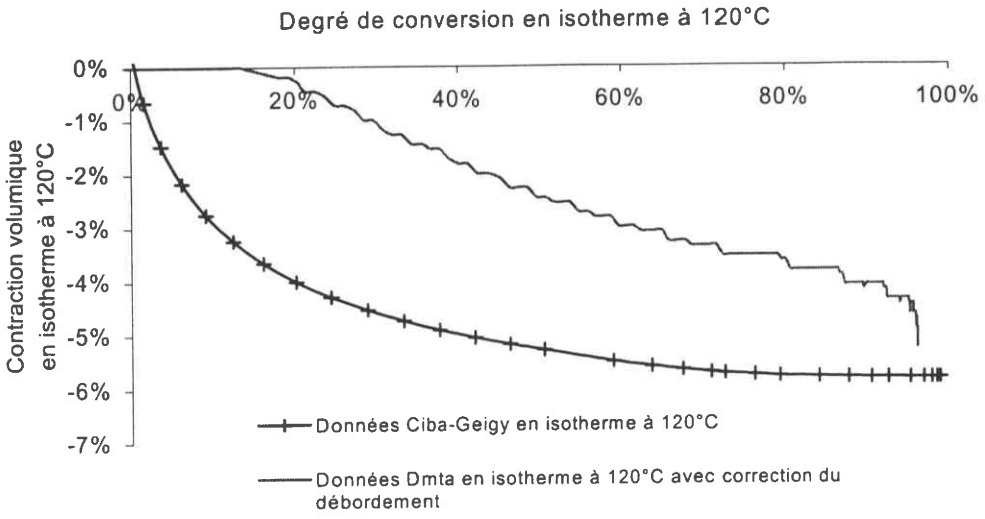


Figure II-37 : Comparaison des contractions volumiques en isotherme à 120°C fournies par la DMTA, avec correction due au débordement, et par CIBA-GEIGY, en fonction du degré de conversion.

Dans ce cas, seule la valeur de contraction maximale obtenue est proche de celle indiquée par le fabricant, 5.3% contre 5.8%. Le décalage de 15% en conversion sur le début de la contraction reste naturellement inchangé par cette correction du débordement.

On note cette fois-ci une évolution fortement non linéaire de la contraction par rapport à la conversion, avec une accélération significative durant les premiers 20% de conversion où nous atteignons déjà le niveau de la contraction maximale de l'isotherme à 80°C (4%).

L'ensemble de ces mesures de contraction en isotherme fait ainsi apparaître, dans la zone de la première moitié de conversion, une sensibilité de la vitesse de contraction à la température de l'isotherme. La contraction volumique de la résine évolue de plus en plus rapidement à mesure que l'isotherme augmente. Ceci est la raison pour laquelle notre système de mesure par les plateaux de la DMTA décèle une contraction de plus en plus précocement à mesure que les isothermes augmentent, puisque qu'à degré de conversion donné, la contraction correspondante augmente avec la température de l'isotherme. En d'autres termes, la contraction n'est pas reliée de manière intrinsèque au degré de conversion correspondant. C'est une fonction non linéaire de la température.

On pourrait alors imaginer établir cette fonction à partir de plusieurs cuissons isothermes. Malheureusement, il s'est avéré que pour des isothermes supérieures à 120°C, la réaction de thermodurcissement se produisait déjà durant la phase de montée en température. Ainsi, dans le cas de notre système époxy, nous ne pourrions définir cette fonction que pour des isothermes allant jusqu'à 120°C. Du travail de modélisation est encore à faire, mais il n'y a pas de difficultés particulières.

Lorsque l'on compare les résultats des deux méthodes, on constate que les ordres de grandeur sont similaires ce qui est amplement suffisant dans les modélisations du phénomène, modélisations détaillées dans les chapitres suivants. Cependant, les écarts observés sont tout de même importants et suggèrent un travail expérimental de fond à réaliser pour améliorer la connaissance.

Dans la suite de ce travail, et par souci d'efficacité, nous utilisons les résultats du fabricant qui nous paraissent plus propices dans la mesure où l'on a l'évolution de la contraction au début de la réaction.

V - Caractérisation du comportement rhéologique en cuisson isotherme à 120°C en vue de l'application à l'étude de l'instabilité de microflambage

Dans la partie consacrée à l'étude de la contraction volumique responsable du chargement en compression de la fibre nous avons vu combien il était judicieux de se placer dans un cadre isotherme. De plus, nous possédons des renseignements précis fournis par le fabricant de la résine sur l'évolution de la contraction dans ce cadre. Nous avons choisi de nous intéresser à l'étude de l'isotherme à 120°C car les cuissons d'éprouvettes monofilamentaires que nous avons effectuées ont montré l'existence d'un microflambage intervenant lors du cycle de cuisson de 2h à 100°C suivi de 2h à 140°C. Malheureusement, lors de la cuisson en isotherme à 120°C, la matrice obtenue présente un fort noircissement caractéristique d'un effet exothermique important et ceci rend impossible la vérification visuelle de la présence de microflambage, par exemple sur une éprouvette monofilamentaire, puisque la matrice n'est plus suffisamment translucide. De plus, nous avons toutes les raisons de penser, vu la forte exothermie caractéristique d'une contraction volumique rapide et importante, que le microflambage existe également durant la cuisson en isotherme à 120°C.

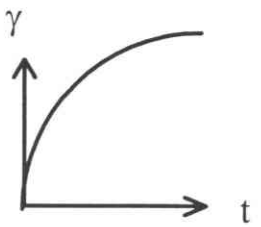
V.1 Présentation du problème

Aux paragraphes I.2.c et III il a été montré que la résine possédait un comportement de nature viscoélastique durant sa phase de cuisson. Nous proposons dans ce qui suit une première caractérisation du comportement de la résine au cours de sa réaction de thermodurcissement.

Dans une première étape, l'expression du module de cisaillement à partir des expressions du module élastique G' et du module de perte G'' est établie. Des modèles rhéologiques simples sont ensuite proposés pour rendre compte de l'influence de la pulsation sur G' et G''.

V.1.a Relations entre propriétés statiques et dynamiques, à partir du principe de superposition de Boltzmann

Reprenons le cas du fluage en cisaillement, dans ce cas la contrainte de cisaillement est maintenue constante au cours du temps : $\tau=\tau_0$, la réponse $\gamma(t)$ en déformation de cisaillement du matériau est alors de la forme :

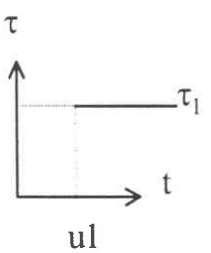


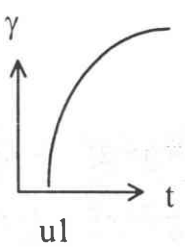
$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{g(t)} = \tau_0 J(t)$$

où $J(t)$ représente la fonction de retard.

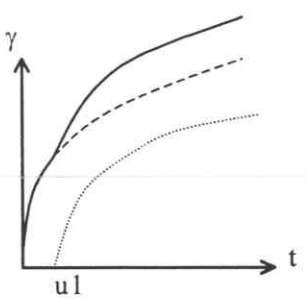
Soit une autre expérience où l'on applique une contrainte $\tau_1 \neq \tau_0$ à $t = u_1 \neq 0$, alors,

$$\gamma(t) = \tau_1 J(t-u_1).$$





En appliquant les 2 contraintes τ_0 et τ_1 aux temps $t=0$ et $t=u1$ on obtient dans la majeure partie des cas :



Ce résultat se traduit sous la forme du principe de BOLTZMANN qui suppose que τ_0 et τ_1 agissent indépendamment et que la déformation résultante est additionnée de manière linéaire. Ceci conduit alors à :

$\gamma(t) = \tau_0 J(t) + \tau_1 J(t\text{-}u1)$, et donc en généralisant, $\gamma(t) = \sum_{i=1}^{i=n} \tau_i J(t\text{-}ui)$

La sommation des contraintes individuelles doit représenter la contrainte totale de telle sorte que en considérant une contrainte appliquée continue $\tau(t)$, l'incrément de la contrainte appliquée est la dérivée de $\tau(t)$.

On remplace alors la sommation par une intégration représentative de l'histoire du matériau, en sachant que la variable d'intégration est u d'où,

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^{t} \frac{\partial \tau(u)}{\partial u} J(t\text{-}u)\, du \qquad \text{(II-7)}$$

De la même façon, pour une direction de contrainte donnée, $\tau(t) = \sum_{i=1}^{i=n} \gamma_i G(t\text{-}ui)$ et donc pour une évolution continue de γ les incréments γ_i sont la dérivée (γ_i est remplacé par $\frac{\partial \gamma(u)}{\partial u}$, u étant la variable) d'où ,

$$\tau(t) = \int_{-\infty}^{t} \frac{\partial \gamma(u)}{\partial u} G(t\text{-}u)\, du \qquad \text{(II-8)}$$

Remarque : en faisant une intégration par partie pour $\gamma(t)$ on obtient :

$$\gamma(t) = [\tau(u)\, J(t\text{-}u)]_{-\infty}^{t} - \int_{-\infty}^{t} \tau(u) \frac{\partial J(t\text{-}u)}{\partial u} du \text{ soit puisque } \tau(-\infty) = 0,$$

$$\gamma(t) = \tau(t).J(0) - \int_{-\infty}^{t} \tau(u) \frac{\partial J(t-u)}{\partial u} du \text{ et donc en posant } a = t - u,$$

$$\gamma(t) = \tau(t)\, J(0) + \int_{0}^{+\infty} \tau(t-a) \frac{\partial J(a)}{\partial a} da \qquad \text{(II-9)}$$

$$\text{et de même, } \tau(t) = \gamma(t)\, G(0) + \int_{0}^{+\infty} \gamma(t-a) \frac{\partial G(a)}{\partial a} da \qquad \text{(II-10)}$$

Ces deux dernières écritures (II-9) et (II-10) sont bien représentatives du principe de superposition de BOLTZMAN.

En posant s = t-u dans la formulation (2), on a alors u = t-s et ds = -du d'où :

$$\tau(t) = - \int_{0}^{+\infty} \frac{\partial \gamma(t-s)}{\partial s} G(s)\, ds \qquad \text{(11)}$$

Appliquons maintenant ce résultat à notre analyse D.M.T.A.. Cette analyse représente une sollicitation harmonique en déformation de cisaillement sinusoïdale.

La déformation que l'on applique peut alors s'écrire sous la forme :

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} = \gamma_0 (\cos \omega t + i \sin \omega t), \text{ d'où :}$$

$$\gamma(t-s) = \gamma_0 e^{i\omega t} e^{-i\omega s} \text{ et ainsi } \frac{\partial \gamma(t-s)}{\partial s} = - i\omega \gamma_0 e^{i\omega(t-s)}$$

$$\text{donc } \tau(t) = - \int_{0}^{+\infty} - i\omega \gamma_0 e^{i\omega(t-s)} G(s)\, ds$$

soit vu que $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$,

$$\tau(t) = \gamma(t) \int_0^{+\infty} i\omega \; e^{-i\omega s} G(s)\, ds$$

On définit ainsi un module de cisaillement complexe :

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \int_0^{+\infty} i\omega e^{-i\omega s} G(s)\, ds ,$$

et qui peut donc s'écrire, en tant que nombre complexe, sous la forme :

$$G^* = G' + iG''.$$

G' représente la part élastique du module et G'' la part visqueuse du module.

Par suite : $G^* = \int_0^{+\infty} \omega \sin(\omega s) G(s)\, ds + i \int_0^{+\infty} \omega \cos(\omega s) G(s)\, ds$ d'où :

$$G'(\omega) = \omega \int_0^{+\infty} \sin(\omega s)\, G(s)\, ds \qquad \text{(II-12)}$$

et

$$G''(\omega) = \omega \int_0^{+\infty} \cos(\omega s)\, G(s)\, ds \qquad \text{(II-13)}$$

Le module statique G(s) est donc défini comme une fonction des propriétés dynamiques.

Le problème est alors de trouver le module statique G(s) à partir des modules G'(ω) et G''(ω) obtenus expérimentalement par l'analyse DMTA de la résine époxy.

V.1.b Détermination du module statique G(s) à partir des modules dynamiques G'(ω) et G''(ω)

En faisant remarquer que la relation II-12 donnant G'(ω) peut encore s'écrire sous la forme :

$$F_s(\omega) - \sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{G'(\omega)}{\omega} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^{+\infty} \sin(\omega s)G(s)\,ds$$

on voit apparaître au second membre de l'égalité la définition de la transformation de Fourier en sinus de la fonction G(s). On sait alors que la fonction réelle G(s) est donnée par la relation :

$$G(s) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^{+\infty} F_s(\omega)\sin(\omega s)\,d\omega$$

Par suite :

$$G(s) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^{+\infty}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\frac{G'(\omega)}{\omega}\sin(\omega s)\,d\omega$$

soit,

$$G(s) = \frac{2}{\pi}\int_0^{+\infty}\frac{G'(\omega)}{\omega}\sin(\omega s)\,d\omega \qquad \text{(II-14)}$$

On peut appliquer le même raisonnement avec l'expression de G''(ω) et de ce fait, G(s) est encore égal à :

$$G(s) = \frac{2}{\pi}\int_0^{+\infty}\frac{G''(\omega)}{\omega}\cos(\omega s)\,d\omega \qquad \text{(II-15)}$$

Il s'agit de 2 expressions équivalentes devant de ce fait aboutir à la même expression pour G(s).

Plusieurs méthodes existent dans la littérature pour calculer ces transformées de Fourier. VINH TUONG N.P. (1967) passe en revue les différentes méthodes utilisées jusqu'alors et propose des méthodes numériques (méthode de la fraction continue), des méthodes d'inversion directe ou approchée et des méthodes graphiques (méthode du contour approché de Bode) pour établir ce passage du régime harmonique au régime transitoire. Plus récemment, CARROT Ch. et VERNEY V. (1996) ont proposé une méthode de détermination sous forme discrète du spectre de relaxation à partir des données dynamiques expérimentales en utilisant la méthode de Padé-Laplace.

L'application de ces méthodes nécessite une description des modules G' et G'' sur une large plage de fréquences, allant généralement de 10^{-3} Hz à 10^{4} Hz. Malheureusement, nous ne pouvons pas effectuer des essais DMTA sur une gamme de fréquences aussi étendue. En effet, compte tenu de la rapidité de l'évolution des modules G' et G'', nous ne pouvons descendre en-dessous de 0.1Hz, ce qui représente déjà une mesure toutes les 10 secondes, sous peine d'obtenir un signal très approximatif de la réalité. Inversement, nous ne pouvons pas dépasser 5Hz sans risquer d'entrer en résonance au début de la cuisson car, à cet instant, la résine se comporte comme un liquide de très faible viscosité et n'a de ce fait quasiment aucune action résistante sur les plateaux de la DMTA. Nous sommes alors limités par la fréquence de résonance de notre appareillage DMTA qui se situe entre 5 et 15 HZ. Tout enregistrement dans cette plage de fréquences est donc impossible au début de la cuisson, il faut pour cela attendre que l'on ai obtenu une matrice suffisamment rigide pour éviter de résonner et dans ce cas la réaction est déjà bien avancée. De la même manière, notre appareillage ne nous a pas permis d'effectuer des essais à des fréquences supérieures à cette plage de résonance.

De ce fait, nous n'avons pu effectuer des mesures DMTA qu'aux fréquences de 0.1Hz, 0.2Hz, 0.3Hz, 1Hz, 2Hz et 3Hz.

Outre ces problèmes pratiques, les expressions ci-dessus sont établies dans un cadre linéaire. Cette hypothèse est discutable mais avant de compliquer la caractérisation, nous nous en contenterons dans cette recherche. L'objectif ici est d'appréhender grossièrement le

comportement pour évaluer le risque d'instabilité de microflambage. Si l'on souhaite construire un modèle plus prédictif il faudra nécessairement améliorer la caractérisation.

V.2 Résultats de l'analyse fréquentielle obtenus par la D.M.T.A. pour la cuisson en isotherme à 120°C

L'ensemble des résultats obtenus pour les 6 fréquences de 0.1Hz, 0.2Hz, 0.3Hz, 1Hz, 2Hz et 3Hz est représenté sur les figures II-38 à II-44 suivantes. Les caractéristiques mécaniques G' et G'' sont tracées en fonction du temps passé dans l'isotherme à 120°C après une montée à 10°C/min. depuis la température ambiante jusqu'à l'isotherme.

V.2.a Réponse élastique G'

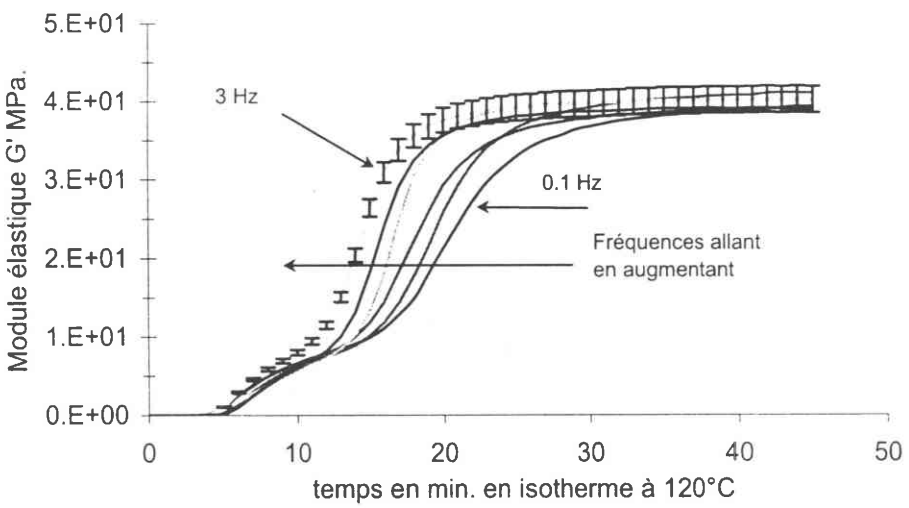


Figure II-39 : Evolution du module de cisaillement élastique G' au cours du temps (isotherme à 120°C).

Sur cette figure, nous avons représenté un exemple de l'incertitude de la mesure du module G' appliqué au cas de l'enregistrement à 3Hz, toutes les mesures étant effectuées à +/- 5% (calcul d'erreur avec données constructeur). Tracée en fonction de degré de conversion de la résine en matrice, l'évolution du module est présentée sur la figure II-40.

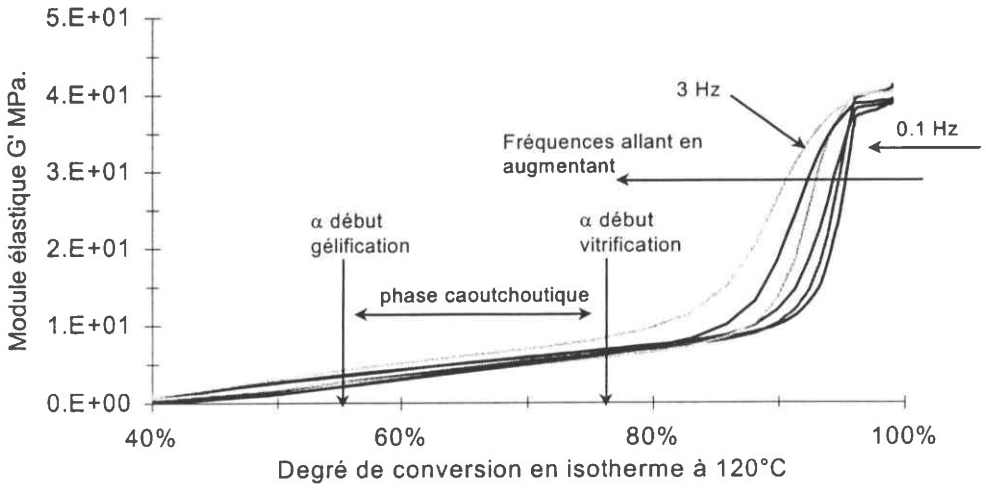


Figure II-40 : Evolution du module de cisaillement élastique G' en isotherme à 120°C en fonction du degré de conversion.

Sur cette dernière figure, on retrouve la phase caoutchoutique à travers la quasi insensibilité du module élastique par rapport à la fréquence, ainsi qu'à travers son évolution linéaire par rapport au degré de conversion. En revanche, lorsque l'on passe en phase vitreuse, on observe une forte augmentation du module élastique consécutive à la réaction de vitrification. Cette réaction est accompagnée par l'apparition d'une sensibilité de G' à la fréquence des sollicitations, phénomène que l'on retrouvera également pour l'évolution du module de perte G''.

Ce résultat traduit un comportement de type Zener durant la réaction de vitrification, comme nous le verrons par la suite au moyen des diagrammes de Cole-Cole.

En détaillant la zone de la réaction de gélification, nous obtenons :

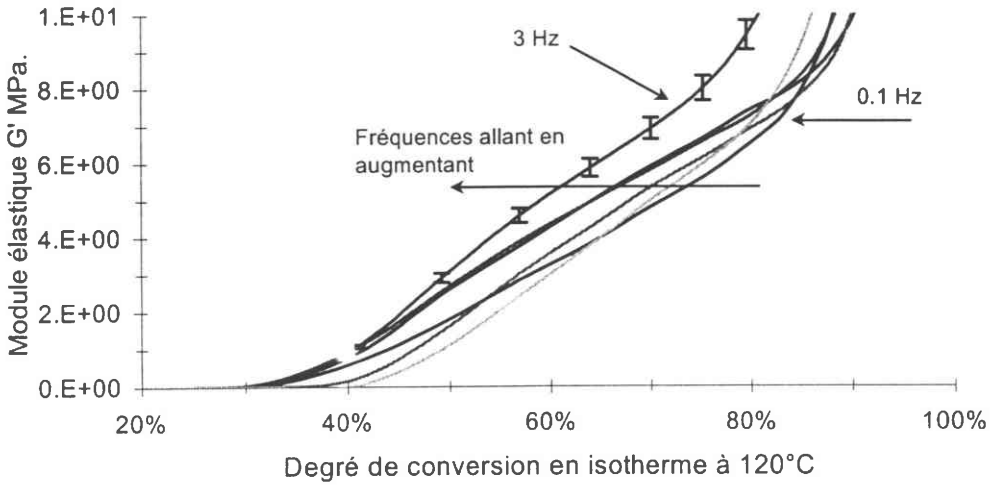


Figure II-41 : Evolution du module de cisaillement élastique G' en isotherme à 120°C en fonction du degré de conversion dans la zone de la gélification.

Si l'on observe plus précisément les évolutions dans la phase de la gélification (figure II-41), on y retrouve la linéarité de l'évolution du module élastique par rapport au degré d'avancement de la réaction chimique de thermodurcissement. Dans la fenêtre fréquentielle testée, on peut encore en première approximation considérer la quasi insensibilité à la fréquence du module élastique compte tenu de la sensibilité beaucoup plus marquée dans la région de la vitrification comme l'atteste la figure II-40 où les écarts vont jusqu'à 200% sur le module G' pour un degré d'avancement donné.

V.2.b Réponse visqueuse G"

Comme on peut le voir, durant la réaction de vitrification (figures II-42 et II-43), la matrice possède un comportement visqueux manifeste car le module de perte croît alors fortement et est très sensible à la fréquence d'excitation de la mesure DMTA. Il chute rapidement lorsque la majorité de la matrice a été vitrifiée, soit après 95% de conversion.

Ceci est un comportement caractéristique de la vitrification que l'on retrouve dans la littérature pour d'autres systèmes (PRIME R.B. (b), 1997) et qui traduit un comportement de type Zener.

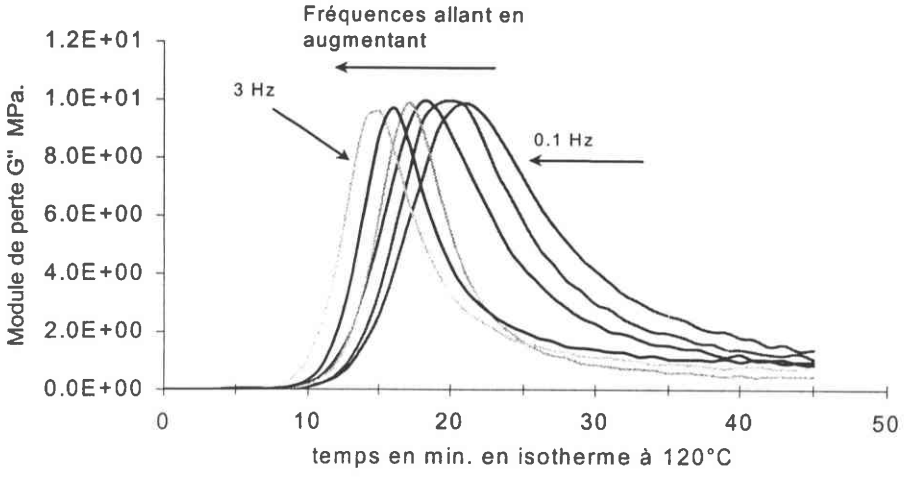


Figure II-42 : Evolution du module de perte G" en isotherme à 120°C au cours du temps.

Cette figure tracée en fonction du degré de conversion devient :

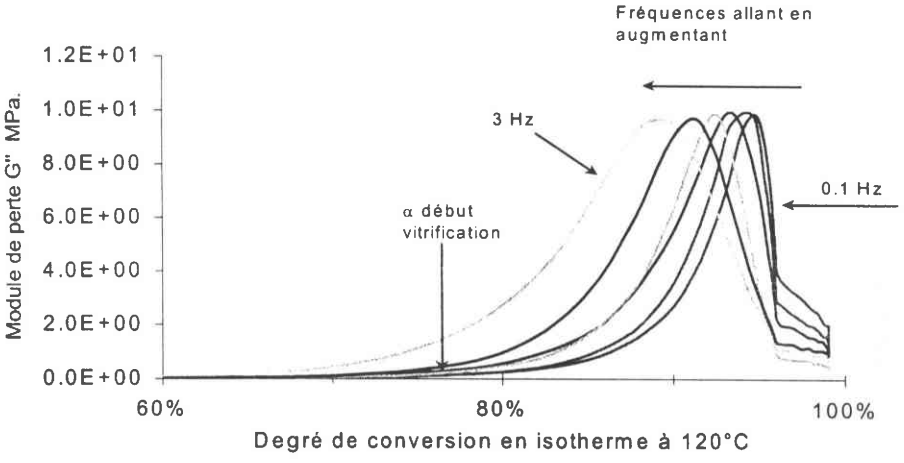


Figure II-43 : Evolution du module de perte G" en isotherme à 120°C en fonction du degré de conversion.

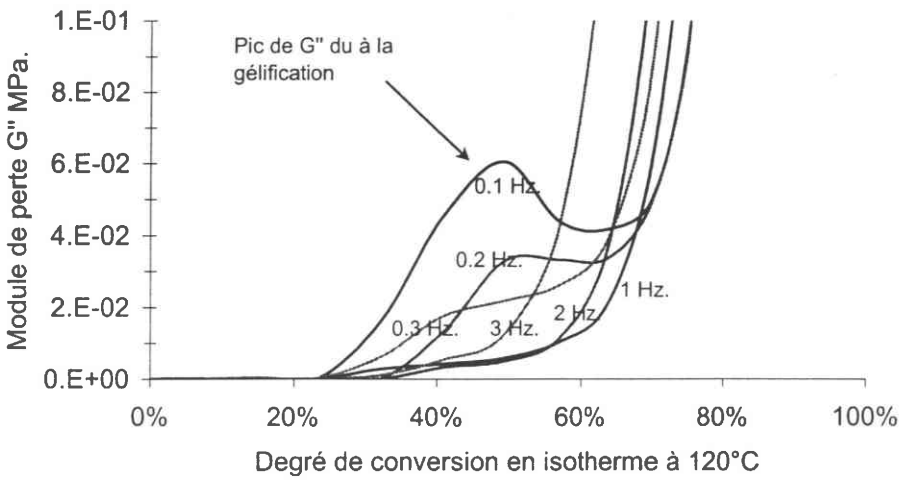


Figure II-44 : Evolution du module de perte G'' en isotherme à 120°C en fonction du degré de conversion dans la zone de la gélification.

Par ailleurs, en détaillant la zone de la réaction de gélification, nous observons (figure II-44) un comportement plus complexe de la matrice et qui est à notre connaissance non traité dans la littérature. Il est pourtant important de mieux appréhender le comportement car c'est durant la gélification que se produit la contraction volumique supposée être responsable du chargement en compression de la fibre.

V.3 Tracé du comportement rhéologique au moyen des diagrammes de Cole-Cole

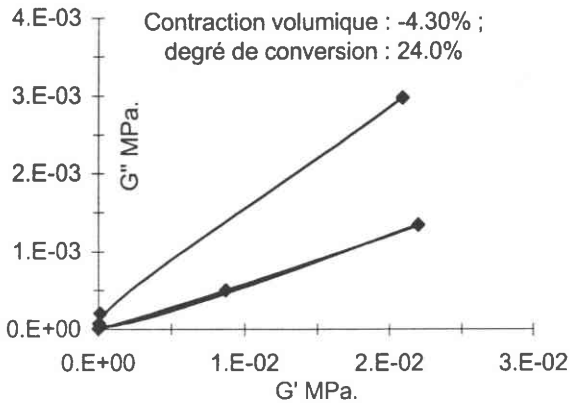
La description en fréquence que nous avons pu obtenir étant insuffisante pour exploiter les méthodes d'identification du module de cisaillement décrites précédemment, nous avons cherché à identifier le comportement de la résine au cours de sa cuisson à partir de modèles rhéologiques simples.

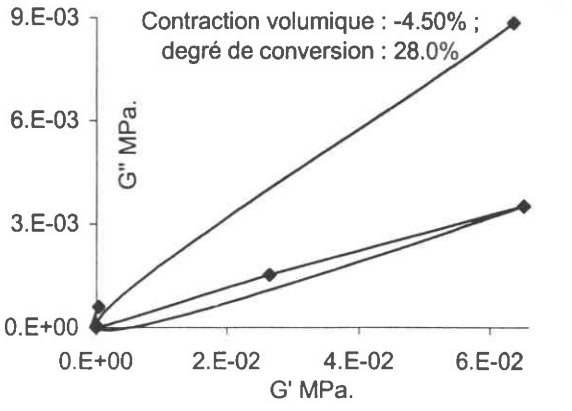
Nous avons vu précédemment que le module de cisaillement G de la résine au cours de la réaction de réticulation était fonction des paramètres température, degré de conversion et fréquence (ou pulsation) de l'analyse DMTA. Sachant que nous avons un matériau nouveau à chaque instant, nous devons caractériser le comportement de la matrice que l'on forme pour chaque état d'avancement de la réaction chimique de thermodurcissement. Ainsi, après avoir mesuré l'évolution des modules G' et G'' au cours de l'isotherme à 120°C pour chacune des 6 fréquences décrites précédemment, nous proposons de tracer les diagrammes de Kennely appelés encore diagramme de Cole-Cole (soit G'' en fonction de G', dans l'ordre des fréquences croissantes) pour chaque niveau de conversion au cours de l'isotherme à 120°C. Cette façon de procéder matérialise la relation qui existe entre la partie réelle et la partie imaginaire du module en éliminant la pulsation. Ceci revient à représenter, à un état de conversion donné et pour chaque fréquence, les propriétés de la matrice par un point dans le plan complexe appelé aussi plan de Cole-Cole. Ainsi, lorsque la fréquence varie, le point représentatif se déplace en décrivant une courbe qui est caractéristique du type de comportement rhéologique.

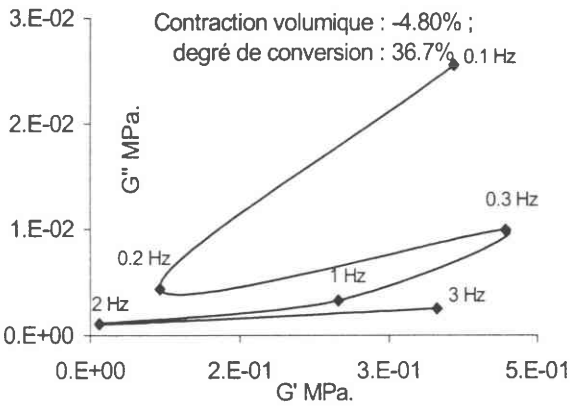
Fort des données expérimentales obtenues, une identification du comportement est proposée en comparant les diagrammes expérimentaux avec ceux des modèles viscoélastiques classiques. Des modèles rhéologiques simples sont volontairement choisis dans cette étude car les données expérimentales ne sont pas assez nombreuses pour une caractérisation fine.

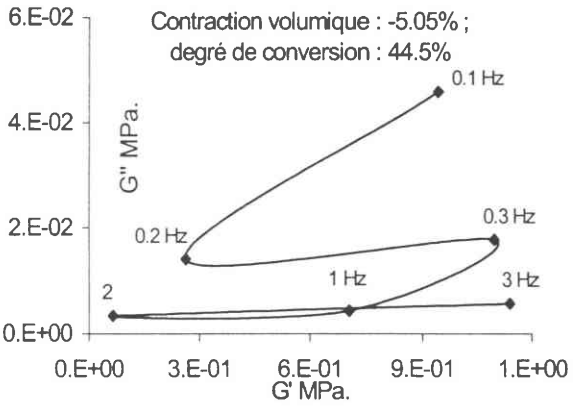
V.3.a Diagrammes de Cole-Cole en cuisson isotherme à 120°C

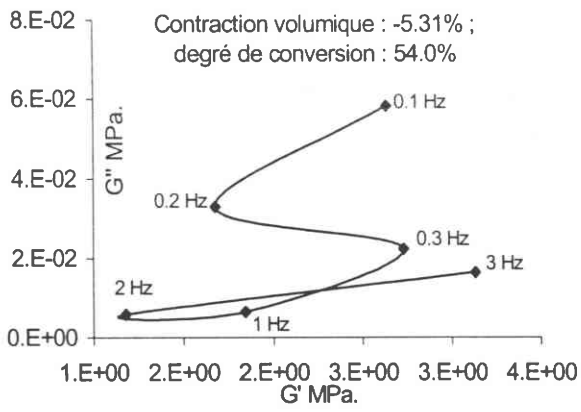
Les diagrammes de Cole-Cole que nous avons obtenus pour la cuisson isotherme à 120°C sont représentés sur les figures II-45 suivantes :

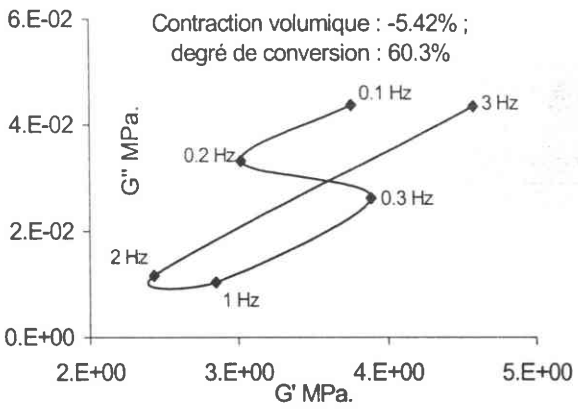

Contraction volumique : -4.30% ;
degré de conversion : 24.0%
G" MPa.
G' MPa.
4.E-03
3.E-03
2.E-03
1.E-03
0.E+00
0.E+00
1.E-02
2.E-02
3.E-02

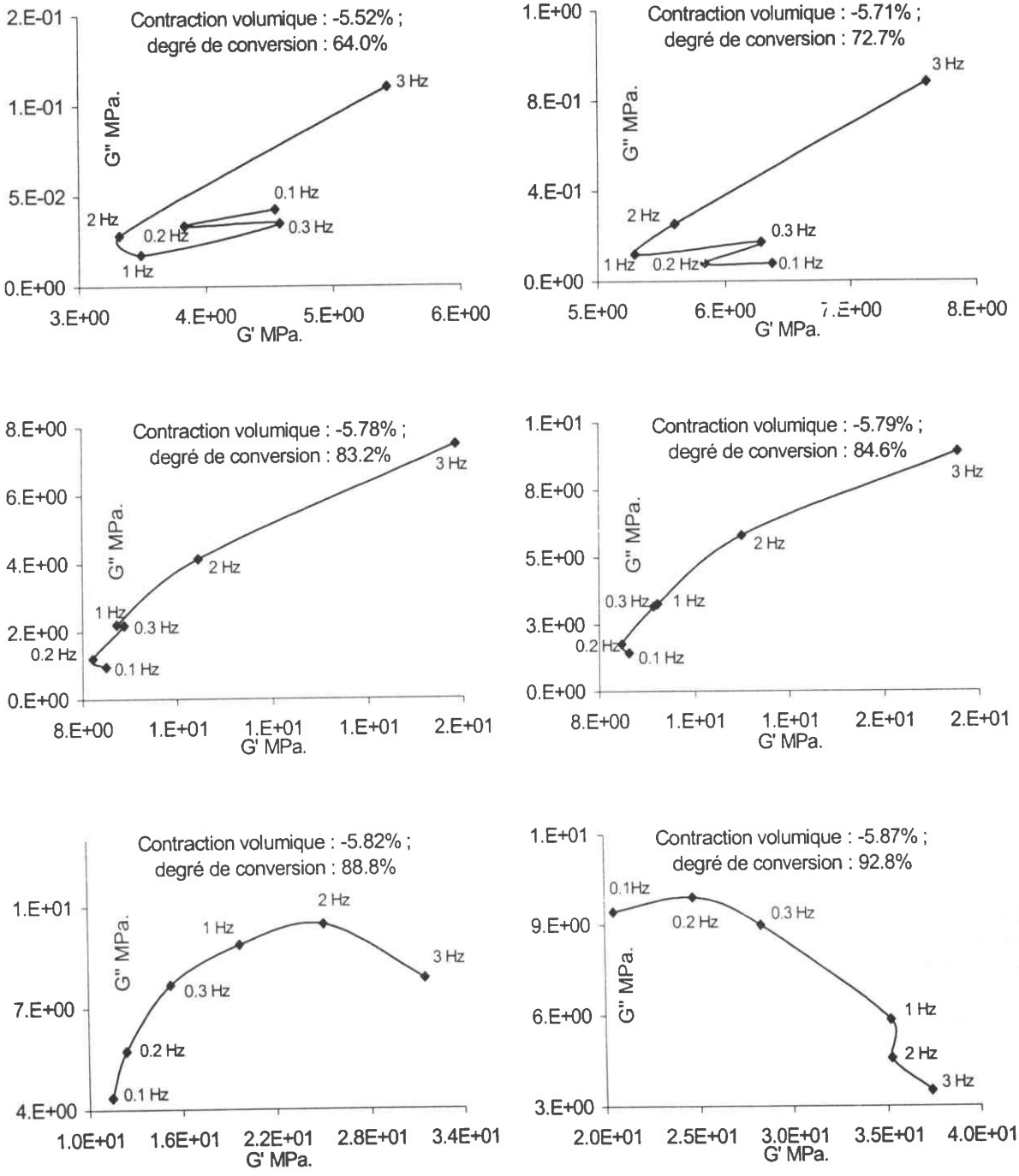

Contraction volumique : -4.50% ;
degré de conversion : 28.0%
G" MPa.
G' MPa.
9.E-03
6.E-03
3.E-03
0.E+00
0.E+00
2.E-02
4.E-02
6.E-02


Contraction volumique : -4.80% ;
degré de conversion : 36.7%
0.1 Hz
0.2 Hz
0.3 Hz
1 Hz
2 Hz
3 Hz
G" MPa.
G' MPa.
3.E-02
2.E-02
1.E-02
0.E+00
0.E+00
2.E-01
3.E-01
5.E-01


Contraction volumique : -5.05% ;
degré de conversion : 44.5%
0.1 Hz
0.2 Hz
0.3 Hz
1 Hz
2
3 Hz
G" MPa.
G' MPa.
6.E-02
4.E-02
2.E-02
0.E+00
0.E+00
3.E-01
6.E-01
9.E-01
1.E+00


Contraction volumique : -5.31% ;
degré de conversion : 54.0%
0.1 Hz
0.2 Hz
0.3 Hz
3 Hz
2 Hz
1 Hz
G" MPa.
G' MPa.
8.E-02
6.E-02
4.E-02
2.E-02
0.E+00
1.E+00
2.E+00
2.E+00
3.E+00
3.E+00
4.E+00


Contraction volumique : -5.42% ;
degré de conversion : 60.3%
0.1 Hz
3 Hz
0.2 Hz
0.3 Hz
2 Hz
1 Hz
G" MPa.
G' MPa.
6.E-02
4.E-02
2.E-02
0.E+00
2.E+00
3.E+00
4.E+00
5.E+00



Figures II-45 : Diagrammes de Cole-Cole C de la résine époxy LY 556 pour la cuisson en isotherme à 120°C.

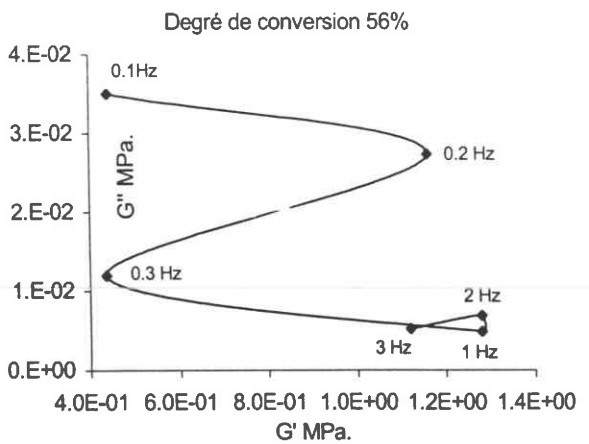
On y observe deux tendances très différentes. Dans la zone de la vitrification qui commence vers 78% de conversion les courbes s'infléchissent pour former progressivement un arc à l'allure parabolique. On ne peut pas en dire autant des courbes relevées pour des degrés de conversion inférieurs. Dans la région de la gélification, laquelle commence vers

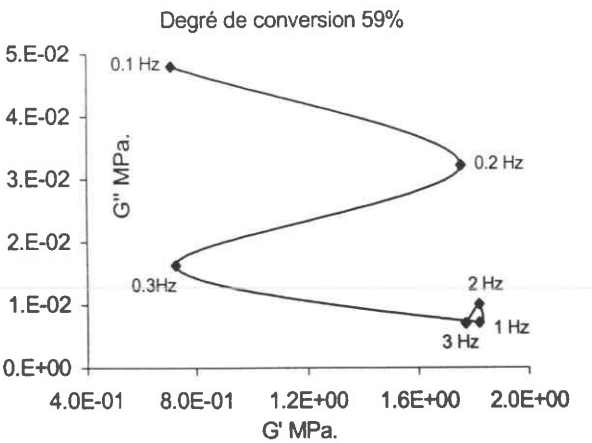
55% de conversion, les diagrammes de Cole-Cole se présentent sous la forme de courbes en S qui semblent s'apparenter à une situation d'instabilité viscoélastique sous l'action des oscillations harmoniques de la DMTA.

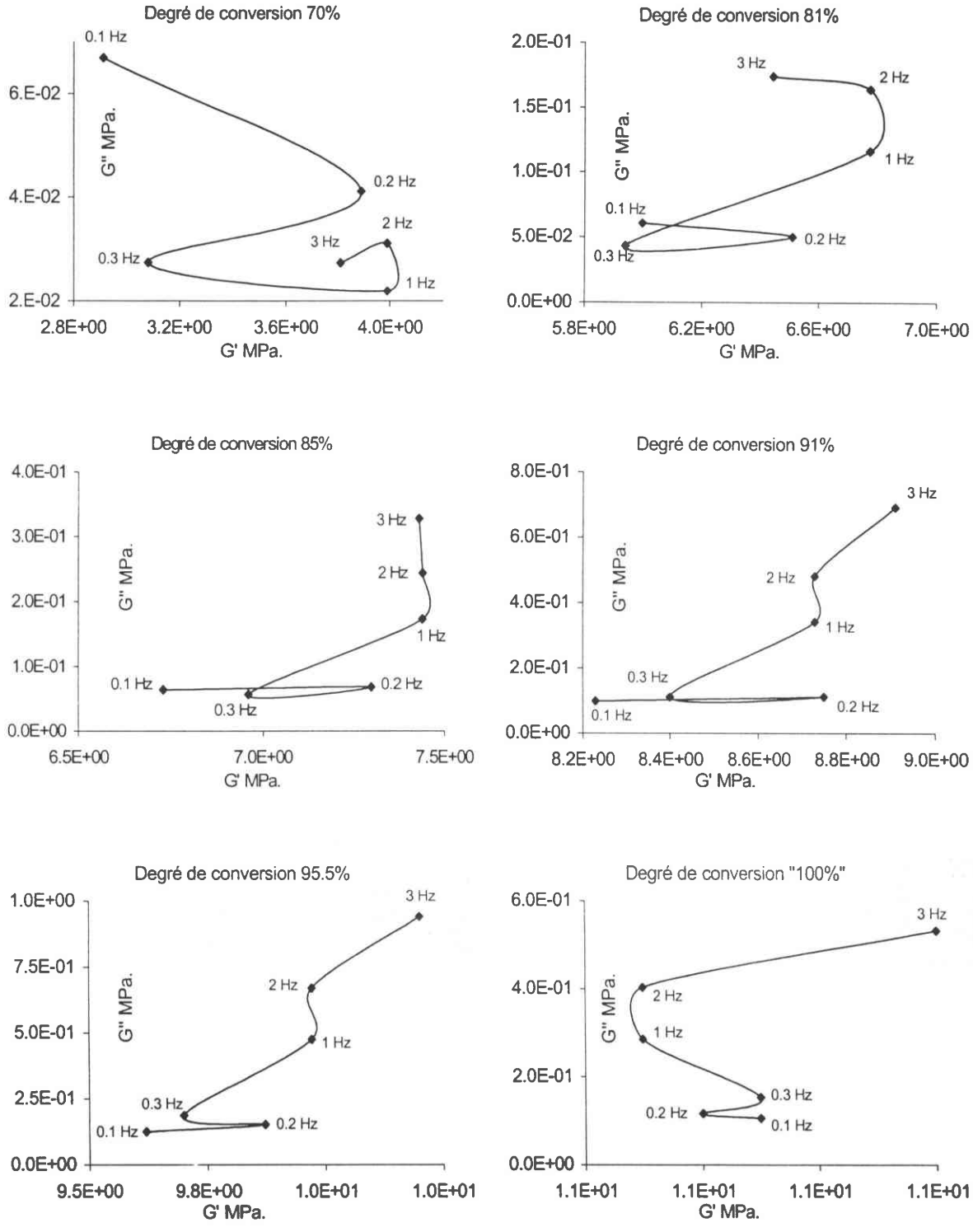
V.3.b Diagrammes de Cole-Cole pour les montées en température à 3°C/min et 5 °C/min

Nous avons répété cette opération pour les 2 vitesses de chauffage suivantes :, 3°C/min et 5 °C/min. Les vitesses inférieures à 3°C/min n'ont pas été retenues car trop éloignées des conditions industrielles. Les vitesses supérieures à 5°C/min n'ont également pas été retenues car elles aboutiraient à une réticulation trop violente et dont le caractère exothermique dégraderait la matrice que l'on est en train de former. Elles nous paraissent également utopiques au niveau de la résine compte tenu de l'inertie thermique de notre appareillage.

Le tableau II-46 des diagrammes de Cole-Cole que nous avons alors obtenus pour la cuisson à 3°C/min est montré ci dessous. Nous avons obtenu la même famille de diagrammes pour la cuisson à 5°C/min. On y retrouve la forme en S des courbes dans la zone de la gélification. L'évolution au voisinage de la vitrification (qui commence vers 88% de conversion) vers une forme d'arc parabolique est moins évidente que dans le cas de la cuisson en isotherme mais on quantifie bien sur les dernières courbes l'influence de la température sur le comportement. Le fait d'y retrouver les mêmes allures confirme les résultats en isotherme.







Figures II-46 : diagrammes de Cole-Cole C de la résine époxy LY 556 pour la cuisson durant la montée à 3°C/min.

V.4 Proposition d'identification du comportement rhéologique au moyen des diagrammes de Cole-Cole

Les diagrammes de Cole-Cole que nous avons obtenus dans le cas de la cuisson isotherme à 120°C et dans le cas des cuissons durant les montées à 3°C/min et 5°C/min sont très voisins. Ceci dénote un comportement rhéologique intrinsèque de la résine au cours de sa cuisson. A degré d'avancement donné, seul l'amplitude des modules change alors que les tracés de Cole-Cole correspondant sont de la même allure. Ce changement de l'amplitude des modules est expliqué par leur sensibilité à la température (baisse des modules avec l'augmentation de la température, cf. premier chapitre).

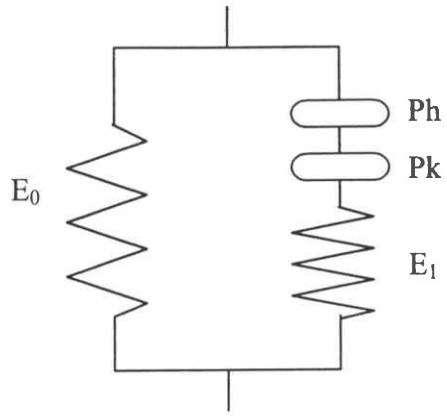
Dans les deux cas, nous retrouvons le phénomène des courbes en forme de S dans le voisinage de la zone de la gélification. Ces courbes évoluent ensuite vers une forme d'arc parabolique à mesure que l'on avance dans la zone de vitrification. Dans cette zone, le comportement est celui d'une matrice déjà bien formée. Dans ce cas de figure, le comportement a déjà été identifié dans la littérature et nous allons le préciser dans ce qui suit.

V.4.a Comportement en zone de vitrification

Il semblerait selon CAZENEUVE (1984) et CHAUCHARD (1987) que les matériaux composites à résine thermodurcissables obéissent à une loi de comportement viscoélastique de type Zener bi-parabolique. L'introduction d'éléments paraboliques permet implicitement de prendre en compte la distribution des temps de relaxation car on ne peut pas se contenter d'un seul temps de relaxation comme l'on montré de nombreuses études sur le comportement viscoélastique des polymères (AKLONIS, 1983).

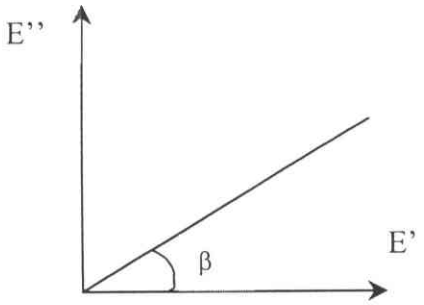
V.4.a 1 Le modèle de Zener bi-parabolique

Il s'agit d'un modèle de Zener dont l'amortisseur est remplacé par 2 éléments paraboliques élémentaires selon le schéma suivant :



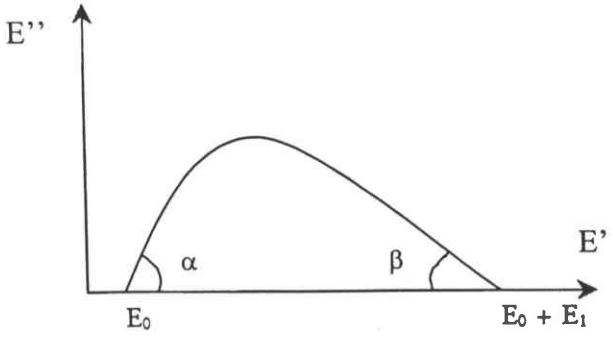
Ph et Pk désignent les éléments paraboliques dont le diagramme de Cole-Cole caractéristique est défini comme suit, par exemple pour Ph :

Ph :



$$E^* = (i\omega\tau)^h \quad 0<h<1$$
$$\beta = h\frac{\pi}{2}$$

Le diagramme de Cole-Cole du modèle de Zener étant un demi-cercle de centre E' = $\frac{2E_0+E_1}{2}$, de rayon $\frac{E_1}{2}$ avec pour module complexe $E^* = E_0 + \frac{E_1}{1+(i\omega\tau)^{-1}}$, on en déduit aisément que le diagramme de Cole-Cole et le module complexe du modèle de Zener bi-parabolique sont de la forme :



$$E^* = E_0 + \frac{E_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{-h} + (i\omega\tau_2)^{-k}};$$
$$0<k<h<1$$

E_0 caractérise l'élasticité statique, E_1 la dispersion mécanique, h les temps longs (basses fréquences ou hautes températures) et k les temps courts (hautes fréquences ou basses températures).

Nous pouvons alors observer que la matrice se comporte plutôt selon ce schéma bi-parabolique lorsqu'elle est dans son état vitrifié puisque les diagrammes de Cole-Cole obtenus sont d'une allure très voisine comme le rappelle la figure II-47 ci-dessous.

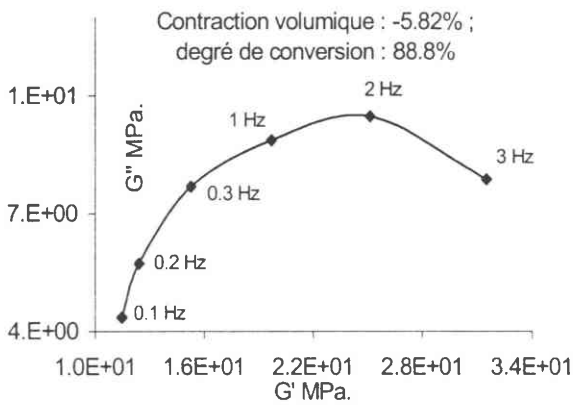


Figure II-47 : Exemple de diagramme de Cole-Cole obtenu lors de la cuisson en isotherme à 120°C et dont l'allure est assimilable à celui d'un modèle de Zener bi-parabolique.

Cependant, cette modélisation est assez lourde à mettre en œuvre dans son retour vers la loi de comportement. Sachant de plus que la majeure partie de la déformation de contraction de la résine durant sa cuisson se produit avant la réaction de la vitrification (déjà 95% de la contraction réalisée à la réaction de gélification lors de la cuisson isotherme à 120°C), nous n'irons pas plus en avant quant à la modélisation du comportement en zone vitrifiée.

V.4.b Comportement en zone de gélification

Nous avons vu précédemment que dans ce domaine les diagrammes de Cole-Cole se présentaient sous la forme de courbes en S. Un exemple en est rappelé sur la figure II-48 :

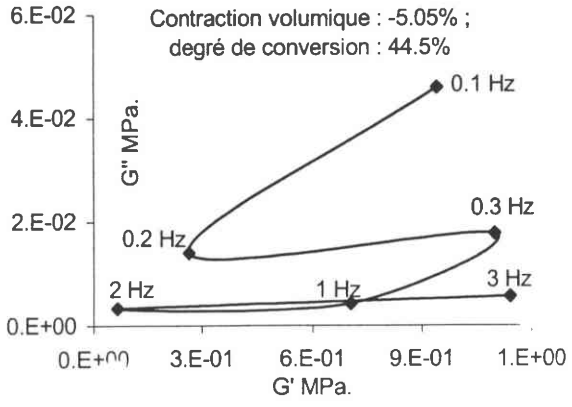


Figure II-48 : Exemple de diagramme de Cole-Cole en zone de pré-gélification avec la cuisson en isotherme à 120°C.

V.4.b 1 Première suggestion : assimilation à un modèle de Voigt

Ce modèle représente l'association en parallèle d'un ressort E et d'un amortisseur η. La loi de comportement s'écrit alors :

$$\sigma(t) = E\varepsilon(t) + \eta\frac{d\varepsilon(t)}{dt} \qquad \text{(II-16)}$$

En notation complexe, la loi de comportement devient $\sigma^* = E\varepsilon^* + \eta i\omega\varepsilon^*$, ce qui se traduit par un module complexe E^* de partie réelle $E' = E$ et de partie imaginaire $E'' = \omega\tau E$, avec $\tau = \frac{\eta}{E}$ représentant le temps de relaxation. Le diagramme de Cole-Cole correspondant est alors la droite d'équation $E' = E$. Cela revient donc à assimiler la courbe en S de nos diagrammes de Cole-Cole par une droite et en l'occurrence sur l'exemple précédent par la droite d'équation $G' = 0.6$ MPa., au coefficient de Poisson près.

Cette modélisation est assez critiquable car elle se traduit par l'absence d'élasticité instantanée puisque l'application d'une déformation brusque ferait naître une contrainte infinie. Cette modélisation n'autorise donc pas la relaxation mais elle permet le fluage.

Néanmoins en maintenant cette première approche, nous avons obtenus la répartition suivante des paramètres E et τ du modèle de Voigt pour la cuisson en isotherme à 120°C :

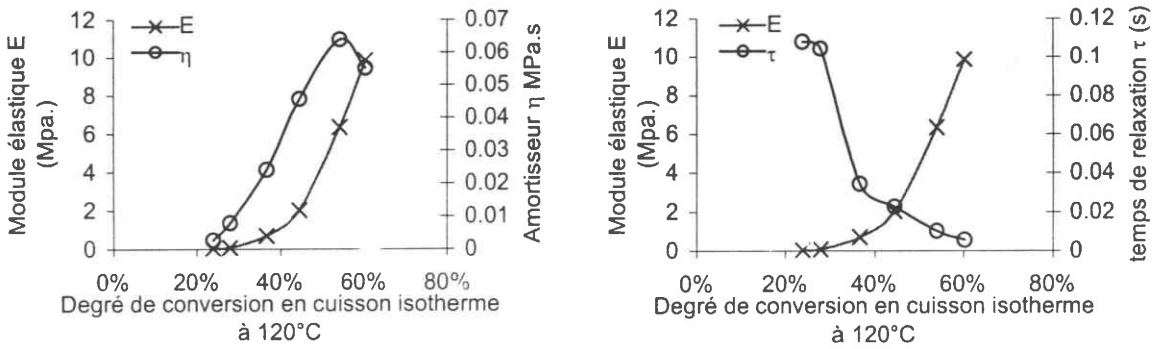


Figure II-49 : Evolution de la viscosité η, du temps d'amortissement τ et de la rigidité E selon l'approche par le modèle de Voigt appliqué à la cuisson en isotherme à 120°C.

Une certaine cohérence se dégage de l'évolution des paramètres du modèle de Voigt. En effet, nous savons que la réaction de gélification possède un pic visqueux caractéristique, pic que l'on retrouve à propos de l'évolution de la constante η de l'amortisseur. L'étude de l'évolution du rapport $\frac{\eta}{E}$ représentant la constante d'amortissement τ indique par contre que la matrice se relaxe de plus en plus rapidement. Ceci est à priori paradoxal car on sait d'après les analyses de la DMTA qu'à ce niveau de conversion le module de perte ne fait qu'augmenter. En fait cela veut dire, pour cette définition du temps de relaxation, que le module élastique évolue plus rapidement que le module de perte ce qui est tout à fait exact lorsqu'on examine les vitesses d'évolution de ces modules.

Finalement, cette approche par la modélisation de Voigt, même s'il est certain, vu l'approximation faite sur le diagramme de Cole-Cole, qu'elle ne peut pas prétendre être exacte quantitativement, à au moins le mérite d'être cohérente d'un point de vue qualitatif.

V.4.b 2 Deuxième suggestion : assimilation à un modèle de Zener

Nous savons que l'assimilation du comportement de la résine au cours de sa cuisson par un modèle de Voigt est un peu simpliste. Il s'agit là d'une toute première approche destinée à prendre en compte le comportement visqueux de la résine. Il s'avère en fait que cette approche est très éloignée de la réalité car elle conduit à une diminution du temps de relaxation, ainsi défini, au fur et à mesure que la réaction chimique de thermodurcissement avance. En fait, le temps de relaxation devrait plutôt aller en augmentant avec l'avancement

de la réaction comme le montre la formulation de CHU et SEFERIS (1984) où le temps de relaxation τ moyen (du mélange au sens chimique) est fonction du degré de conversion α selon la relation suivante :

$$\frac{1/\tau - 1/\tau_\infty}{1/\tau_0 - 1/\tau_\infty} = (1-\alpha)^\phi \qquad \text{(II-17)}$$

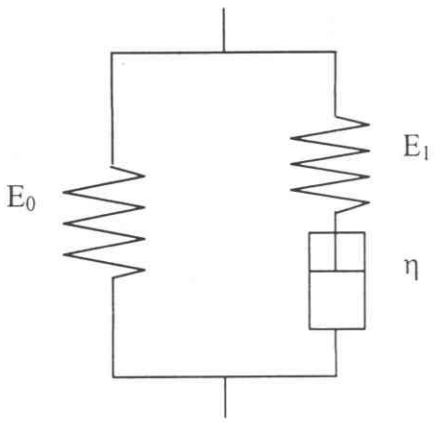
τ_0 et τ_∞ désignent les temps de relaxation pour α=0 et pour α=1 (temps infini pour une matrice entièrement réticulée), ϕ est un paramètre rendant compte de l'enchevêtrement de la chaîne moléculaire. On y retrouve effectivement le fait que lorsque le degré de conversion est élevé, le temps de relaxation augmente ce qui est cohérent car la matrice formée possède alors à ce stade un comportement de moins en moins visqueux. Cette expression peut encore s'écrire sous une forme simplifiée lorsqu'on se situe dans le domaine de conversion allant jusqu'à la réaction de gélification car alors les termes en $1/\tau_\infty$ disparaissent pour laisser place à l'écriture :

$$\tau = \frac{\tau_0}{(1-\alpha)^\phi} \qquad \text{(II-18)}$$

Par ailleurs, compte tenu que la matrice se comporte selon un modèle de Zener bi-parabolique lorsqu'elle est dans un état vitreux, nous décidons d'appliquer cette expression pour tous les états depuis la gélification jusqu'à la vitrification. Dans un premier temps, nous nous contenterons du modèle de Zener académique pour lequel nous appliquerons, à chaque instant dans la formation de la matrice, le temps de relaxation moyen τ défini précédemment par la relation II-18. En fait, cela revient à transposer la distribution des temps de relaxation inhérents à un modèle bi-parabolique, et pour un état de matrice donné, par un matériau vieillissant, ou plus précisément dans notre cas, naissant, dont le temps de distribution est approché par un temps moyen donné par la relation II-18. Ceci est tout à fait concevable dans la mesure où les propriétés de la matrice évoluent très rapidement comme l'ont montré les résultats des analyses par la DMTA.

Identification des paramètres du modèle de Zener

Le modèle de comportement viscoélastique de Zener est celui d'un modèle de Voigt associé en série avec un modèle de Hooke. Ce modèle est plus riche que le modèle de Voigt car il autorise à la fois le fluage et la relaxation.



La loi de comportement associée est alors :

$$\frac{d\sigma}{dt} + \frac{E_1}{\eta}\sigma = (E_0+E_1)\frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{E_0E_1}{\eta}\varepsilon$$

d'où la fonction de relaxation

$r(t) = E_0 + E_1\exp(-\frac{E_1}{\eta}t)$, avec un temps de relaxation τ correspondant défini par : $\tau = \frac{\eta}{E_1}$

En écriture complexe, c'est à dire pour le cas des oscillations harmoniques, nous obtenons les expressions suivantes des modules élastiques et de perte :

$$E' = E_0 + \frac{E_1\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \qquad \text{(II-19)}$$

$$E'' = \frac{E_1\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \qquad \text{(II-20)}$$

On peut noter au passage que l'égalité II-21 suivante :

$$\left(E'-\left(\frac{2E_0+E_1}{2}\right)\right)^2 + (E'')^2 = \frac{E_1^2}{4} \qquad \text{(II-21)}$$

est vérifiée, et que cette relation entre les modules élastiques E' et de perte E'' correspond dans le plan complexe au demi cercle de centre $(E_0 + \frac{E_1}{2} ; 0)$ et de rayon $\frac{E_1}{2}$, vu

que E'' doit être positif. Le diagramme de Cole-Cole est donc le demi cercle défini précédemment.

Ainsi, au moyen des relations II-18, II-19 et II-20 nous avons obtenus la distribution suivante des paramètres τ, E_0 et E_1 caractéristiques du modèle de Zener (figures II-50 à II-52).

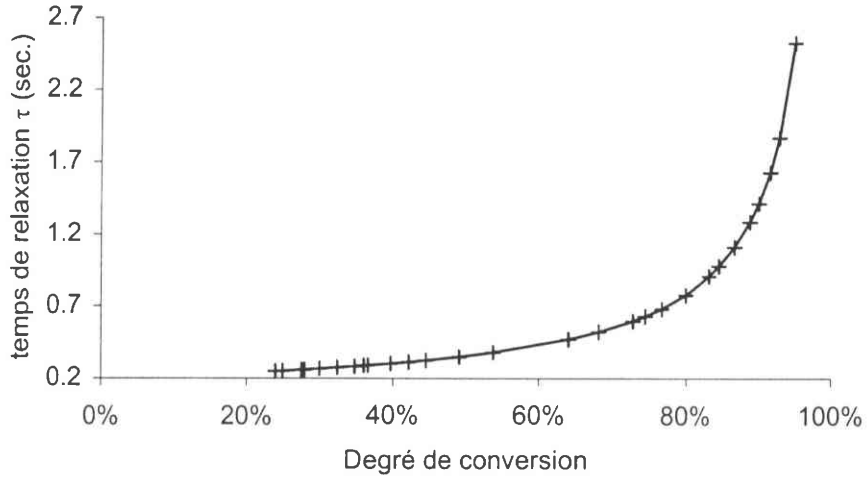


Figure II-50 : Evolution du paramètre temps de relaxation τ selon la formulation de Shu et appliqué au modèle de Zener pour la cuisson en isotherme à 120°C.

Le temps de relaxation τ a été calculé au moyen de l'équation II-18 de SHU sur toute l'échelle du degré de conversion alors qu'il aurait fallu à priori utiliser l'équation II-17, la seule valable sur toute l'échelle du degré de conversion. Ceci est justifié par le fait que, pour un degré de conversion total, nous sommes dans un état vitreux selon un comportement élastique plastique (cf. premier chapitre), où l'on peut négliger la viscosité, et cela même à la température de 120°C de notre cas d'étude ici. On en déduit donc que $1/\tau_\infty$ peut être considéré comme quantité négligeable devant $1/\tau$. Le degré d'enchevêtrement de la chaîne moléculaire ϕ est un paramètre compris entre 0 et 20 en fonction du poids moléculaire. Dans le cas de notre résine, nous avons un poids moléculaire très faible car inférieur à 700. De ce fait, sachant que la fonctionnalité moyenne de notre système époxy est de 1.52, et à partir des données fournies par la littérature reliant le degré d'enchevêtrement de la chaîne

moléculaire ϕ avec différentes résines époxy de fonctionnalités moyennes connues, nous avons obtenu un paramètre ϕ de l'ordre de 0.86 (PRIME R BRUCE (b), 1997).

Le temps de relaxation τ_0 a été pris égal à 0.2sec.. Il a été défini par la relation $\tau = \frac{\eta}{E}$ appliquée au début de la réaction chimique de thermodurcissement ($\alpha = 0$). Pour cela, nous considérons ici que η est égal à la viscosité dynamique $\eta' = \frac{G''}{\omega}$ laquelle peut être considérée voisine de la viscosité η en écoulement continu pour les faibles fréquences d'excitation. En toute rigueur, il faudrait utiliser la viscosité de Maxwell définie par $\eta' = \frac{G''}{\omega}\left[1 + \frac{1}{(tg\delta)^2}\right]$ qui représente un paramètre plus pertinent pour suivre l'évolution du mélange réactionnel aussi longtemps qu'il y a un comportement de liquide newtonien ou viscoélastique, ce qui est le cas pour la résine n'ayant pas encore commencé à réagir. Cependant, dans cet état quasi liquide, $tg\delta$ est très grand (le déphasage est quasiment de $\pi/2$) et rend donc la viscosité de Maxwell quasi identique à la viscosité dynamique. Nous avons ainsi établi une valeur moyenne de la viscosité η_0 égale à 90Pa.s. ce qui reste correct car à titre d'exemple, pour une résine époxy DER332-IPD la viscosité η_0 est égale à 10Pa.s. (PRIME R.B. (c), 1997). Le coefficient de Poisson est celui d'un corps quasi incompressible (état liquide visqueux) et est estimé voisin de 0.5. De ce fait, le module E pour $\alpha = 0$ est alors situé aux environs de 450Pa.

La résolution des modules définis par les équations II-20 et II-19 au moyen du temps de relaxation défini précédemment, nous permet alors d'extraire les paramètres E_1 et E_0 du modèle de Zener.

Le tracé de l'évolution de ces paramètres sur toute l'échelle du degré de conversion ayant été justifiée précédemment, nous obtenons alors les évolutions suivantes :

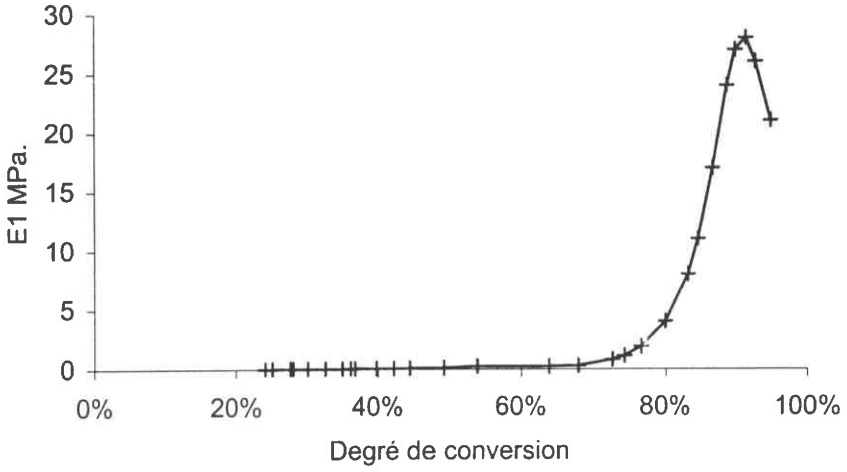


Figure II-51 : Evolution du paramètre module E_1 du modèle de Zener appliqué à la cuisson en isotherme à 120°C, en fonction du degré de conversion.

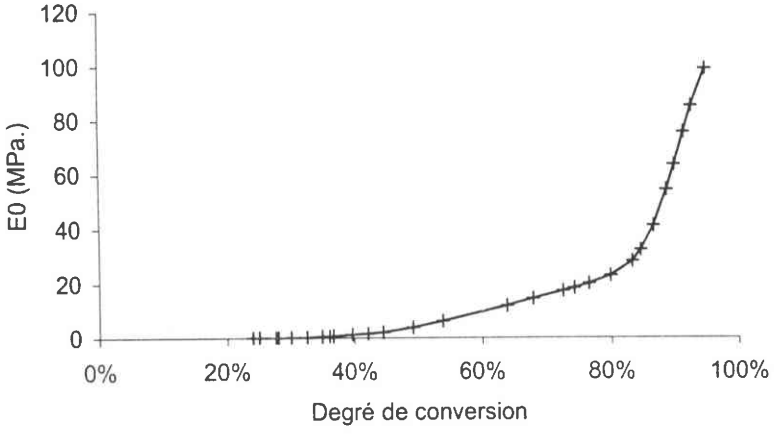


Figure II-52 : Evolution du paramètre module E_0 du modèle de Zener appliqué à la cuisson en isotherme à 120°C, en fonction du degré de conversion.

Remarque : Les évolutions des paramètres de Zener ne sont pas tracées pour un degré de conversion allant jusqu'à 100%. Un tracé jusqu'à 100% de degré de conversion est fantaisiste car il est très difficile d'obtenir une matrice totalement réticulée, et en particulier durant une cuisson isotherme à 120°C où l'obtention d'un degré de conversion de 95% est déjà un exploit en soi. Les essais de post-réticulation effectués par l'analyse DSC sur un échantillon de matrice formée par la cuisson isotherme à 120°C nous ont d'ailleurs clairement

montré la possibilité d'une réticulation complémentaire de l'ordre de 5%. En d'autres termes, cela signifie que l'imprécision sur l'échelle du degré de conversion est de l'ordre de 5%.

VI - Bilan

Les phénomènes physico-chimiques de la cuisson de la résine époxy sont maintenant clairement établis à travers les deux réactions fondamentales que sont la gélification et la vitrification. La modélisation de la cinétique chimique de la cuisson proposée par la formulation de SOUROUR et KAMAL est en bonne cohérence avec la description expérimentale obtenue par la DSC. Le degré d'avancement de la réaction chimique de thermodurcissement est de ce fait bien connu. De la même manière, les renseignements rhéologiques fournies par l'analyse de la DMTA mettent clairement en évidence le comportement viscoélastique de la résine au cours de sa cuisson. Devant l'impossibilité de caractériser finement le comportement de la résine en fonction de la fréquence au cours de sa cuisson, nous avons proposé une approche de celui-ci par un modèle rhéologique simple, le modèle de Zener. Cette approche de la loi de comportement de la résine au cours de la cuisson, associée à l'information de l'évolution de sa contraction volumique permet d'envisager l'étude de l'instabilité de microflambage au cours de la réaction chimique de thermodurcissement de la résine.

CHAPITRE III

APPLICATION A L'ETUDE DE L'INSTABILITE DE MICROFLAMBAGE DANS LE CONTEXTE MONOFILAMENTAIRE

I - DESCRIPTION EXPERIMENTALE DE L'ONDULATION DE MICROFLAMBAGE..... 104

II - ENREGISTREMENT VIDEO EN TEMPS REEL DE L'ONDULATION DE MICROFLAMBAGE 106

III - DETERMINATION DU CHARGEMENT DE COMPRESSION ELASTIQUE DE LA FIBRE 109

IV - MODELISATION EN ELASTICITE : FIBRE ENTOUREE D'UNE MATRICE DE DIMENSION FINIE..... 112

IV.1 EQUATIONS D'EQUILIBRE..... 114

IV.2 CHARGE CRITIQUE ET LONGUEUR D'ONDE CRITIQUE DE MICROFLAMBAGE..... 116

IV.3 RESULTATS EN COMPRESSION ELASTIQUE DE LA FIBRE 117

IV.3.a Discussion 120

V - MODELISATION EN ELASTICITE : FIBRE ENTOUREE D'UNE MATRICE DE DIMENSION INFINIE 120

V.1 EQUATIONS D'EQUILIBRE DE LA FIBRE AU SEIN D'UNE MATRICE INFINIE : APPROCHE DE MINAHEN AND KNAUSS 121

V.1.a Courbe de stabilité neutre 123

V.1.b Résultats en compression élastique de la fibre. 125

V.1.c Discussion..... 129

VI - MODELISATION EN VISCOELASTICITE 132

VI.1 EQUATIONS D'EQUILIBRE EN VISCOELASTICITE 132

VI.1.a Courbe de stabilité neutre viscoélastique 132

UNIVERSITE DE METZ — S. C. D.

VI.1.b Longueur d'onde critique de microflambage 134

VI.2 EVALUATION DU CHARGEMENT DE COMPRESSION EXERCE PAR LA MATRICE SUR LA FIBRE 135

VI.2.a Modélisation du système fibre matrice 135

VI.2.b Chargement viscoélastique approché avec un modèle de Voigt et un modèle de Zener 137

VI.2.b 1 Equations différentielles du comportement 137

VI.2.c Identification du diamètre de matrice affectée par le microflambage au cours de la cuisson 141

VI.2.d Détermination de la déformation viscoélastique appliquée sur la fibre 144

VI.2.e Application à la détermination de la longueur d'onde critique 147

VII - CONCLUSION 149

CHAPITRE III

APPLICATION A L'ETUDE DE L'INSTABILITE DE MICROFLAMBAGE DANS LE CONTEXTE MONOFILAMENTAIRE

Compte tenu des difficultés d'observation des fibres au sein du stratifié et afin de cerner convenablement le mécanisme de microflambage, nous avons décidé d'examiner dans un premier temps le cas de l'éprouvette monofilamentaire. Une extension au cas du stratifié est proposée au chapitre IV.

Dans le contexte monofilamentaire, nous étudions la cuisson d'une éprouvette de résine contenant une seule fibre de carbone T300. Nous présentons en premier lieu une description expérimentale de l'ondulation de microflambage observée après une cuisson isotherme. Nous nous attachons ensuite à définir le chargement appliqué à la fibre par la contraction de la réaction chimique de thermodurcissement à travers deux types de modélisation. La première modélisation suppose que la matrice possède un comportement de nature essentiellement élastique, compte tenu du fait que le phénomène d'instabilité est rapide et que l'on peut ignorer l'effet visqueux. Mais comme cela a été montré au chapitre précédent la réaction chimique de thermodurcissement s'accompagne d'un réel comportement viscoélastique de la résine. Pour affiner notre approche, nous calculons le chargement appliqué sur la fibre en supposant qu'il est visqueux selon la loi de comportement de la cuisson de la résine que nous avons proposée dans le deuxième chapitre. Les chargements ainsi obtenus en élasticité et en viscoélasticité sont ensuite comparés avec les chargements critiques issus de plusieurs modèles de microflambage. Concernant le chargement élastique, le premier modèle de microflambage découle de l'observation expérimentale de l'ondulation de microflambage qui fait apparaître une zone de matrice affectée par cette ondulation. L'idée est alors d'introduire une dimension transverse pour caractériser la longueur d'onde de l'ondulation. Bien que cette approche aboutisse à des résultats satisfaisants, elle représente tout de même une démarche un peu gênante car cette dimension transverse est à priori inconnue et rien ne la justifie physiquement hormis l'observation visuelle. Afin de vérifier

l'utilité de cette dimension transverse, nous abordons dans le deuxième modèle de microflambage le cas plus sophistiqué d'une matrice de dimension infinie traitée par BHALERAO et MOON (1996). Il s'agit d'un modèle plan assimilant la fibre à une plaque. En complément à cette approche nous proposons un véritable modèle de poutre cylindrique sur fondation. Le chargement viscoélastique est quant à lui confronté au modèle de microflambage viscoélastique définit par BHALERAO et MOON et issu des travaux de BIOT (1958) et SCHAPERY (1975).

I - Description expérimentale de l'ondulation de microflambage

Plusieurs cuissons d'éprouvettes monofilamentaires ont été réalisées selon le cycle de 2h à 100°C et 2h à 140°C comme décrit au chapitre II. A l'aide d'un simple microscope optique et en procédant par transparence, nous avons pu relever les longueurs d'ondes notées λ et les amplitudes notées A correspondant à la description de l'ondulation de microflambage. Les résultats de nos relevés sont exprimés dans le tableau III-1 :

Eprouvette monofilamentaire											moyenne	Ecart type
n°a	λ	170	163	176	144	150	160	159	166		161.0	10.4
	A	10	7	4	7	8	7	8	7		7.3	1.7
n°b	λ	348	313	403	359	346	291	314			339.1	37.0
	A	18	21	20	18	22	19	9			18.1	4.3
n°c	λ	221	204	200	215	219	215	206	212	220	212.4	7.5
	A	9	6	7	7	8	11	15	12	15	10.0	3.4

Tableau III-1 : Echantillonnage représentatif des longueurs d'ondes mesurées sur des éprouvettes monofilamentaires pour la cuisson 2h à 100°C et 2h à 140°C (T300/LY556).

On peut en retenir les éléments suivants : la longueur d'onde se situe entre 150 et 300 microns avec une demi-amplitude de l'ordre du diamètre de la fibre. La dispersion observée entre les 3 éprouvettes a, b et c s'explique soit par la présence d'un gradient thermique au sein du four de cuisson, induisant de ce fait différentes cinétiques de cuisson selon la position de l'éprouvette dans le four, soit par une prétension lors de la mise en position de la fibre. Un exemple de microflambage observé sur une fibre de carbone est décrit sur la figure III-1 avec un grossissement de 150 fois et sur la figure III-2 avec un grossissement de 700 fois

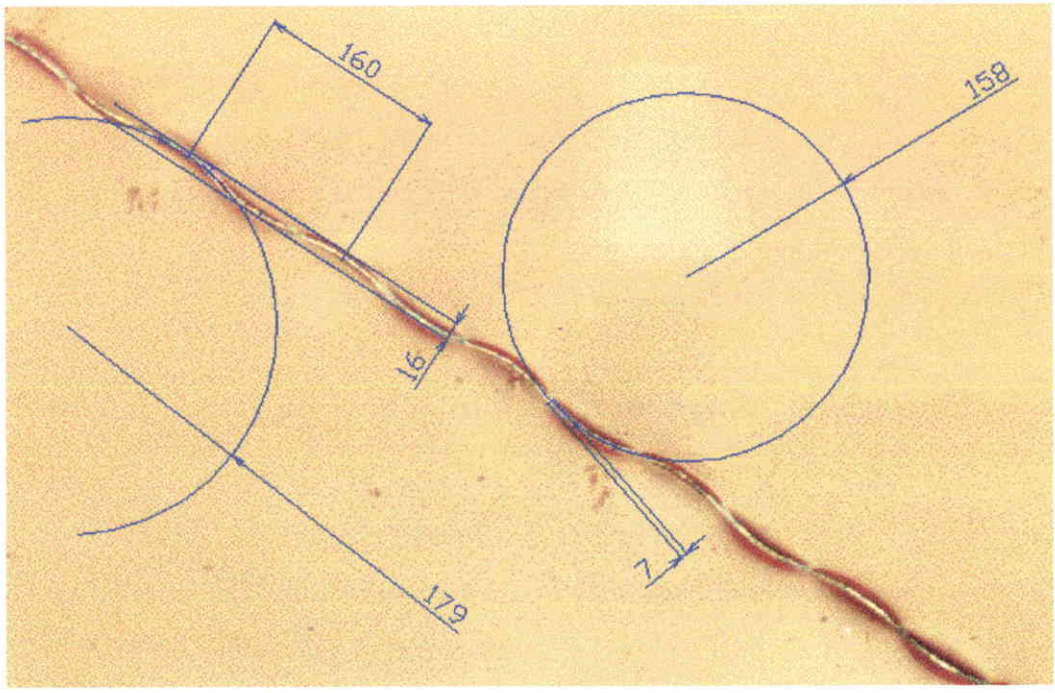


Figure III-1 : Exemple de relevé de microflambage (en microns) effectué sur une fibre de carbone T300 placée dans une matrice époxy LY556.

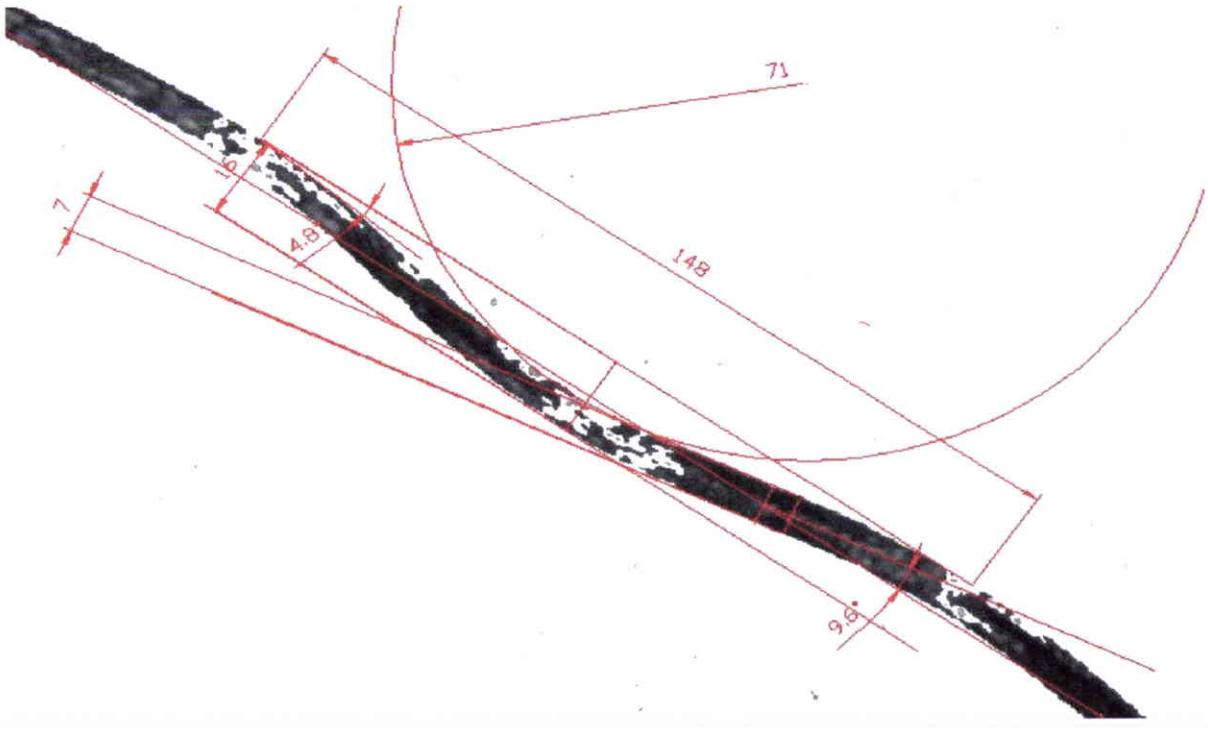


Figure III-2 : Description détaillée (en microns) d'une fibre microflambée d'après un négatif d'une photographie effectuée en lumière polarisée, (fibre de carbone T300/matrice époxy LY556).

Les taches blanches observées sur la fibre de la figure III-2 représentent les zones de concentrations de contraintes observées par la lumière polarisée. La position de la fibre fait ainsi apparaître que pour une longueur d'onde de 150 microns l'angle initial de la sinusoïde peut-être de voisin de 10°. Dans ce cas de figure, le rayon de courbure de la sinusoïde est très petit puisqu'il est de l'ordre de 70 microns.

II - Enregistrement vidéo en temps réel de l'ondulation de microflambage

Compte tenu de la bonne transparence de la matrice époxy au cours de sa formation, nous avons tenté de suivre en temps réel le développement de l'ondulation de microflambage au cours de la réaction de thermodurcissement. Nous avons pour cela effectué la cuisson sur la table d'un microscope optique et filmé le comportement de la fibre de carbone à travers un grossissement de 400 fois. A cet effet, plusieurs fibres longues (fibres de 20 à 30 mm de long) ont été librement disséminées dans de la résine époxy contenue au sein d'un cristallisoir en verre de type Pyrex. Le cristallisoir est positionné à l'intérieur d'une boite en verre afin de ne pas être directement exposé aux jets d'air chaud pulsé utilisés pour le chauffage. Une sonde de température est située à proximité du cristallisoir. L'épaisseur de résine contenue dans le cristallisoir n'excède pas quelques mm afin de pouvoir conserver un aspect translucide suffisant pour l'enregistrement vidéo. Compte tenu de la différence de densité entre la fibre et la résine, la fibre a tendance à couler au fond de la résine lorsque la viscosité de cette dernière chute (juste avant la gélification). Toute l'astuce de cette expérience est de trouver le bon compromis entre une épaisseur de résine suffisante pour que la fibre n'ait pas le temps de couler au fond de la résine (pour se retrouver alors plaquée sur le bord du cristallisoir) et une transparence suffisante pour l'enregistrement vidéo. Le chauffage par air pulsé est appliqué violemment afin de monter très rapidement à une température de cuisson de l'ordre de 140°C.

Nous avons alors effectivement pu observer le déroulement en direct et in situ de l'apparition de l'ondulation de microflambage. Une des séquences qui a été enregistrée est représentée sur les figures III-3 à III-7 suivantes (grossissement 400 fois). Le compteur de

temps qui y est indiqué a été initialisé juste avant que l'on aperçoive la naissance de l'ondulation de microflambage, soit au tout dernier moment où la fibre est encore rectiligne.

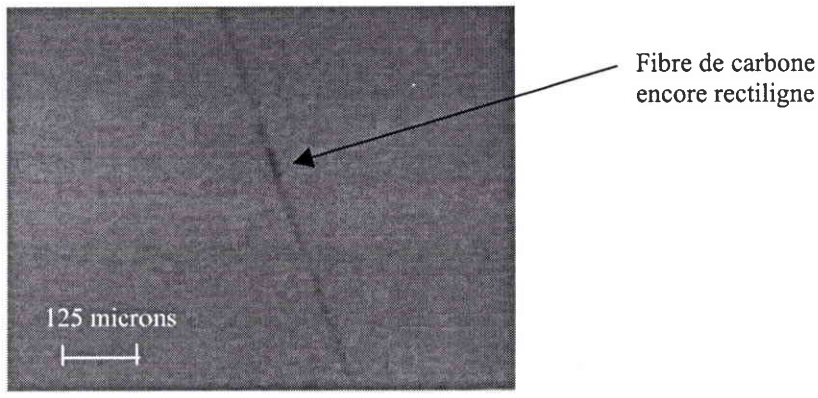


Figure III-3 : Photographie de la fibre de carbone encore rectiligne au sein de la matrice.

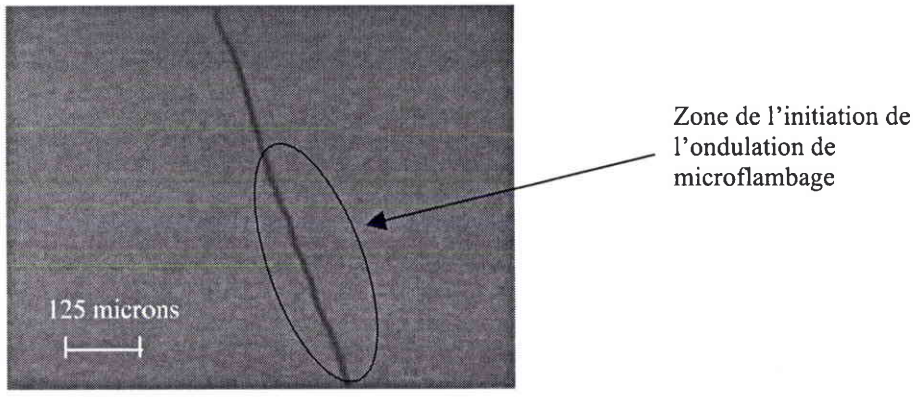


Figure III-4 : Initiation de l'ondulation de la fibre de carbone au sein de la matrice, 4 secondes après.

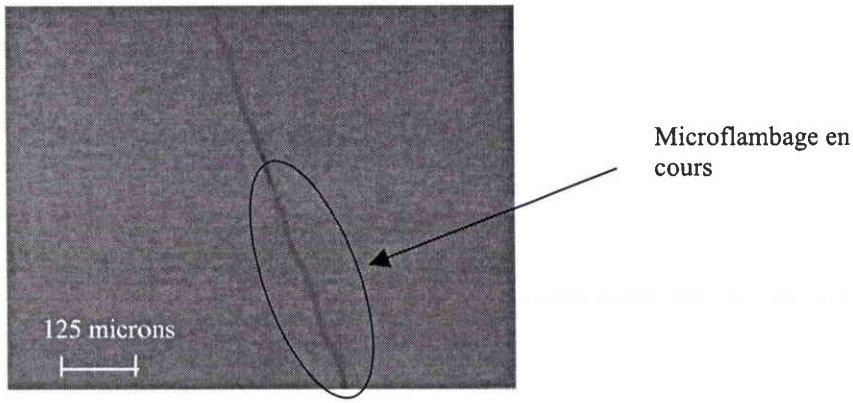


Figure III-5 : Microflambage de la fibre de carbone au sein de la matrice, 7 secondes après.

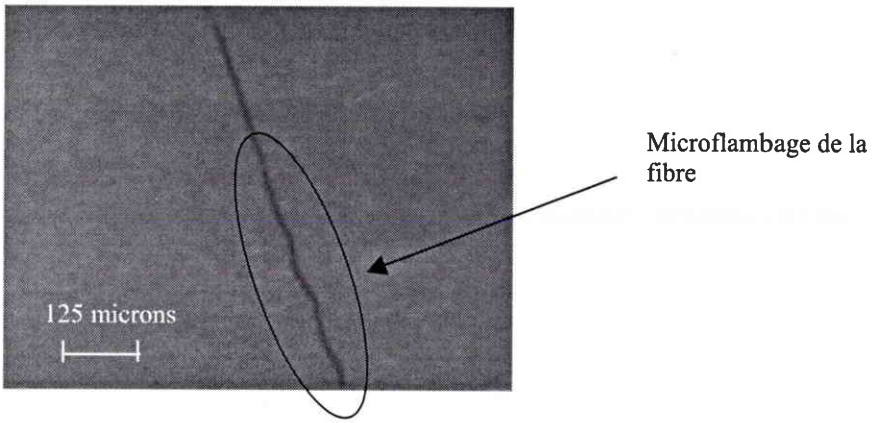


Figure III-6 : Microflambage de la fibre de carbone au sein de la matrice, 11 secondes après.

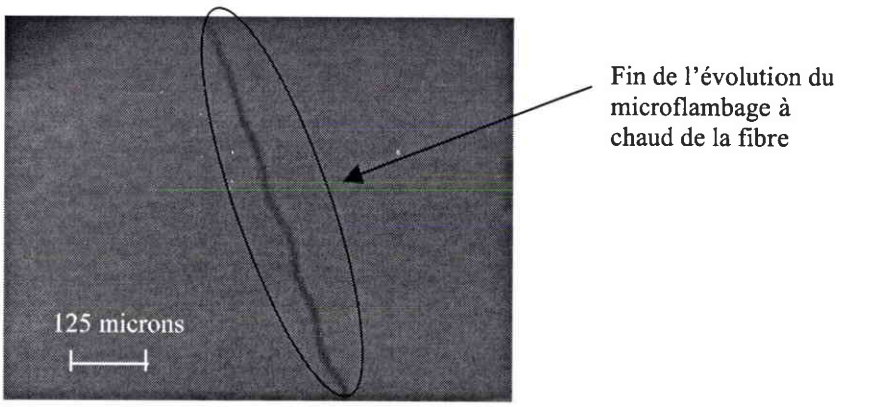


Figure III-7 : Fin de l'évolution à chaud du microflambage de la fibre de carbone au sein de la matrice, 12 secondes après.

Comme le montre cette séquence, le microflambage est un processus très rapide. Celui-ci s'est en effet développé en une dizaine de secondes sous l'action d'une cuisson de l'ordre de 140°C. Cette rapidité du processus justifie, en première approche, l'étude du comportement en élasticité de la cuisson. On y observe aussi la croissance simultanée de l'ondulation de microflambage en tout point du tronçon de fibre isolé. Cette périodicité observée illustre un phénomène de flambage cellulaire et traduit ainsi une constance du chargement en compression dans la longueur de la fibre.

III - Détermination du chargement de compression élastique de la fibre

Afin de pouvoir évaluer la possibilité de l'apparition d'une instabilité de microflambage il nous faut connaître le chargement en compression induit sur la fibre par la cuisson de la résine. Nous avons cherché à estimer le chargement de compression appliqué à la fibre dans le cas de la cuisson isotherme à 120°C. Pour cela, nous avons eu recours à un calcul par éléments finis afin de cerner la répartition des contraintes de compression axiale le long de la fibre. Le code utilisé est le code de calcul par éléments finis ABAQUS. Sachant qu'il n'est pas possible d'appliquer une déformation volumique directement, nous avons donc convertie celle-ci en déformation thermique équivalente pour une température fictive correspondante. Cette déformation thermique équivalente notée $\alpha^{th}_{matrice}\ \Delta T$ a été établie à partir de la relation d'égalité avec la déformation volumique ε^{Vol} de la résine :

$\alpha^{th}_{matrice}\ (T_{fictif} - 120) = \varepsilon^{Vol}$, permettant ainsi de définir les coefficients de dilatation thermiques équivalents $\alpha^{th}_{matrice}$.

Ce calcul a été appliqué à la géométrie parallèlépipédique employée pour la réalisation des cuissons d'éprouvettes monofilamentaires. La fibre de carbone T300 est placée au milieu de l'éprouvette selon le sens longitudinal de celle-ci comme illustré sur la figure III-8 :

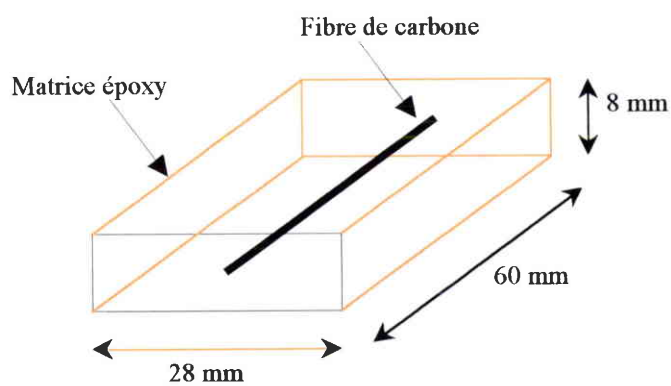


Figure III-8 : Géométrie de l'éprouvette monofilamentaire.

Pour appréhender le comportement de cette structure deux modèles ont été mis en œuvre. Dans le premier modèle, la matrice est discrétisée par des éléments 3D. Dans le

second modèle seul un cylindre entourant la fibre est discrétisé en faisant l'hypothèse d'axisymétrie. Dans les 2 cas, la fibre est discrétisée par des éléments poutres à 3 nœuds de type B32 (élément poutre à 3 nœuds de type quadratique) de 1 mm de long. Dans le modèle 3D, la matrice est discrétisée par des éléments cubiques à 20 nœuds de type C3D20 (éléments à interpolation quadratique) de 1 mm de côté. La description axisymétrique utilise des éléments à 8 nœuds de type CAX8 pour la fibre et la matrice (interpolation quadratique).

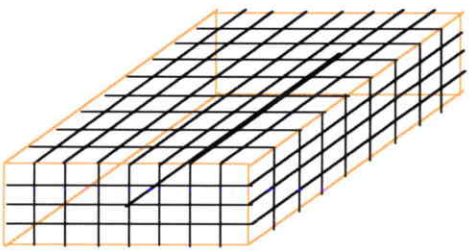


Figure III-9 : Modèle schématique du maillage 3D de l'ensemble fibre – matrice.

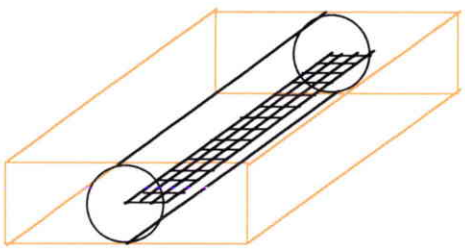


Figure III-10 : Modèle schématique du maillage axisymétrique de l'ensemble fibre – matrice.

Nous avons également testé un maillage 3D plus grossier avec des éléments cubiques C3D20 de 2 mm de côté. Sur la figure III-11 sont reportées les contraintes de compression dans la fibre obtenues par les différents maillages pour une contraction volumique de 5 % générée lors de la cuisson en isotherme à 120°C.

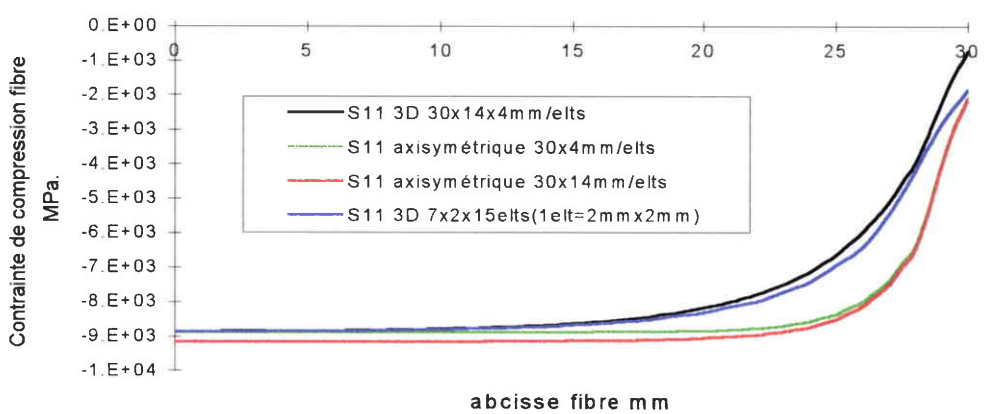


Figure III-11 : Validation du maillage axisymétrique par comparaison de l'évolution de la contrainte de compression axiale S11 appliquée à la fibre avec celle fournie par le maillage de référence 3D.

Nous déduisons alors de ce tracé comparatif le fait que le maillage axisymétrique de l'ensemble fibre-matrice, sous la forme d'un cylindre de rayon 4mm et de demi-longueur 30mm, est suffisant (courbe verte). C'est celui-ci qui a été retenu pour la suite des calculs. Il est à noter que la démarche utilisée a d'abord consisté à définir la convergence du maillage axisymétrique en faisant varier le nombre d'éléments dans les directions longitudinales et transverses de la fibre avant de comparer les résultats des deux maillages les plus convergents avec ceux du calcul 3D.

La répartition des contraintes obtenues le long de la fibre pour différentes valeurs de contraction est représentée sur la figure III-12 (maillage axisymétrique 30x4mm, éléments CAX8) :

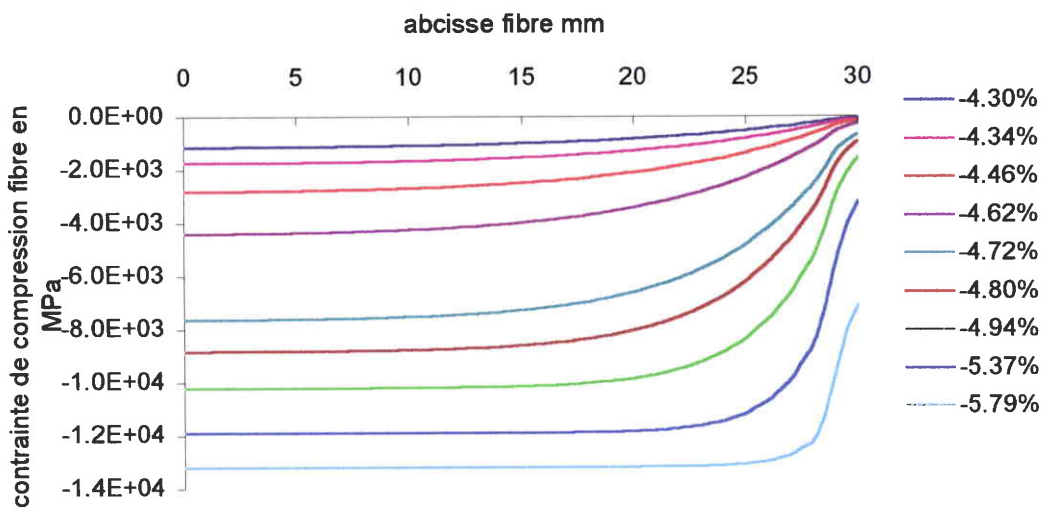


Figure III-12: Exemple de répartition des contraintes de compression le long de la fibre en fonction de la contraction volumique de la résine au cours de la cuisson en isotherme à 120°C (la contrainte est croissante avec la contraction volumique).

Il en résulte que le chargement en compression exercé par la réaction chimique de thermodurcissement peut être considéré comme constant dans la moitié centrale de la longueur de la fibre. Ceci justifie la modélisation de flambage cellulaire de l'éprouvette monofilamentaire où la fibre est supposée soumise à un chargement de compression constant suivant la longueur.

IV - Modélisation en élasticité : fibre entourée d'une matrice de dimension finie

Pour construire notre modélisation, nous nous basons sur des photographies effectuées en lumière polarisée d'éprouvettes monofilamentaires après cuisson en isotherme durant 2 heures à 100°C suivies de 2 heures à 140°C. Deux exemples d'observation sont représentés sur les figures III-13 et III-14 suivantes.

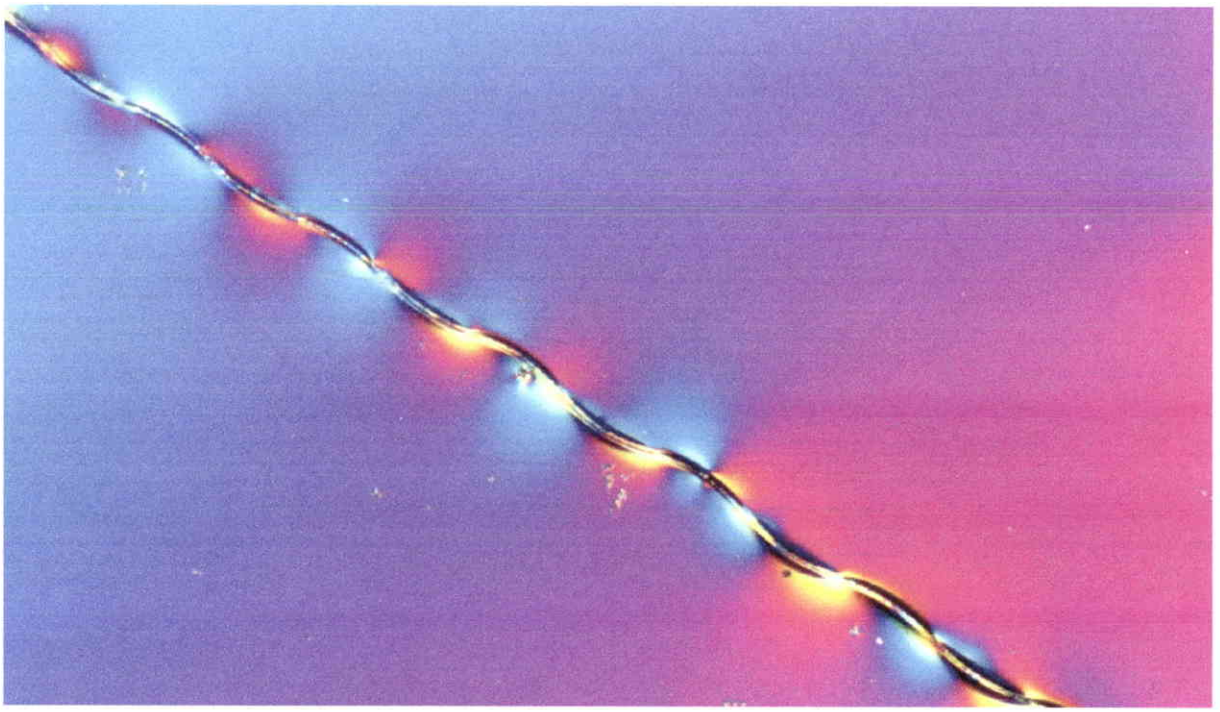


Figure III-13 : Photographie du microflambage d'une fibre de carbone prise en lumière polarisée (grossissement 200 fois).

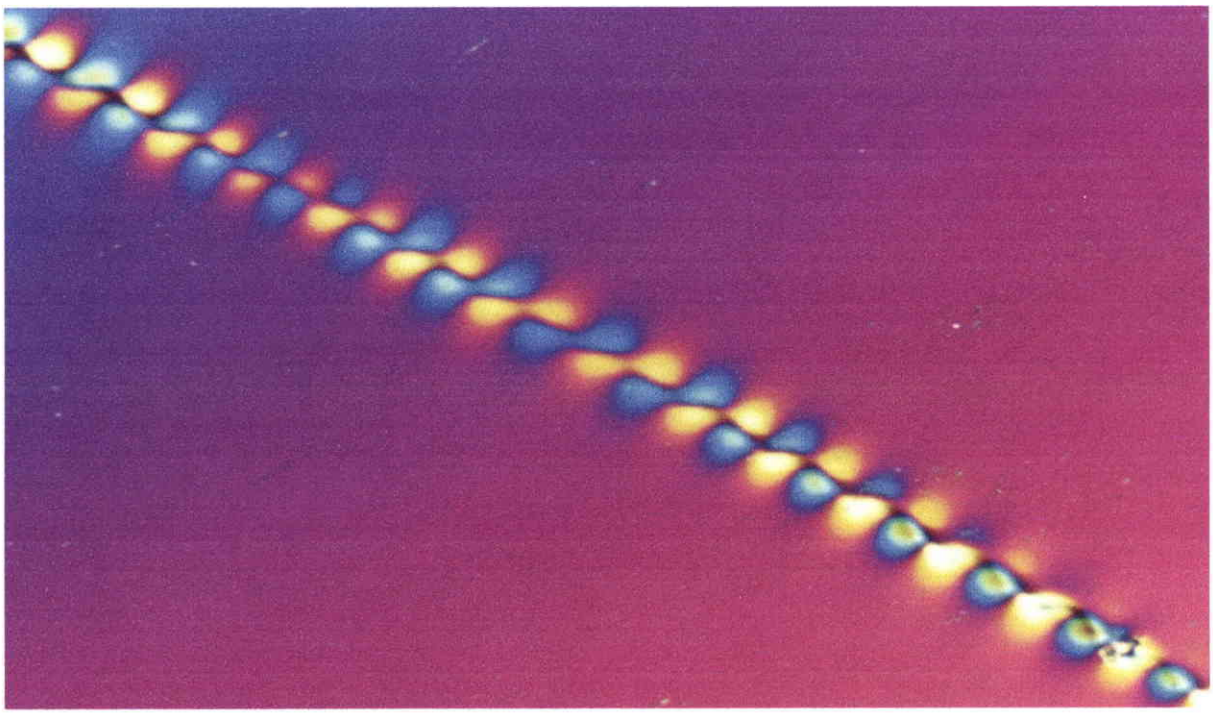


Figure III-14 : Photographie du microflambage d'une fibre de carbone prise en lumière polarisée (grossissement 100 fois).

Ces photographies montrent clairement l'existence d'une zone de matrice affectée par l'ondulation de la fibre, comme décrit par la figure suivante.

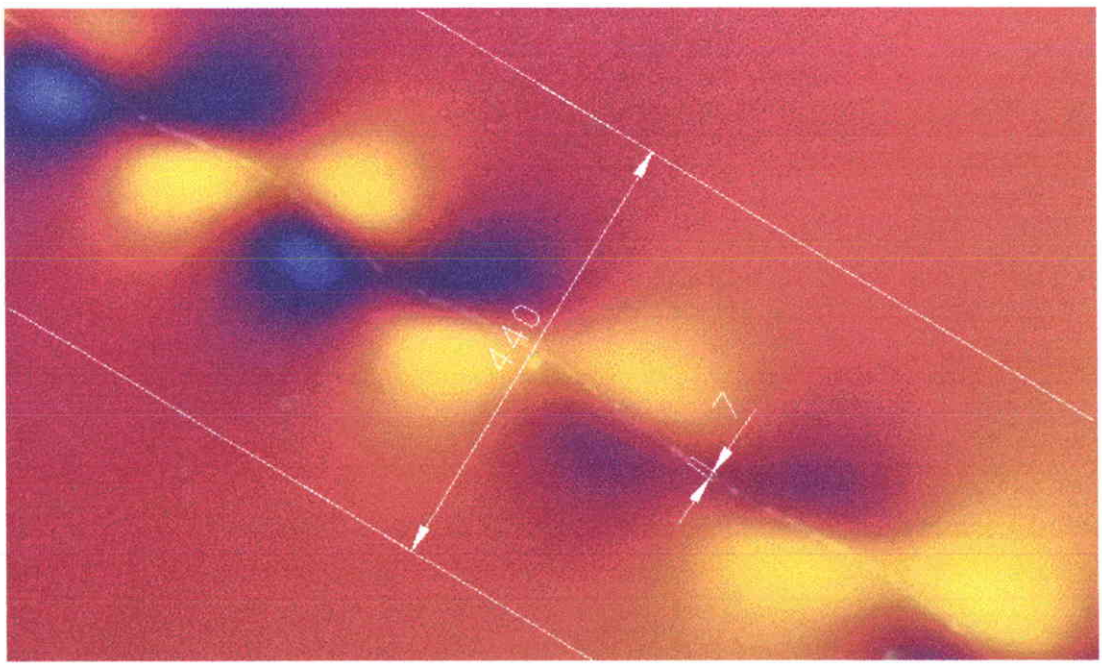


Figure III-15 : Description de la zone de matrice affectée par le microflambage de la fibre de carbone (grossisement 200 fois).

La zone de matrice ainsi affectée par le microflambage de la fibre peut alors être modélisée par un cylindre dont le rayon est approximativement égal à 60 fois celui de la fibre. Sur l'exemple traité (figure III-15), la longueur d'onde est de l'ordre de 300 microns et l' amplitude de l'ordre du rayon de la fibre.

IV.1 Equations d'équilibre

Considérons l'équilibre d'un tronçon de fibre de longueur dx entourée d'un cylindre de matrice de rayon R et dont le bord extérieur est libre comme décrit sur la figure III-16 suivante.

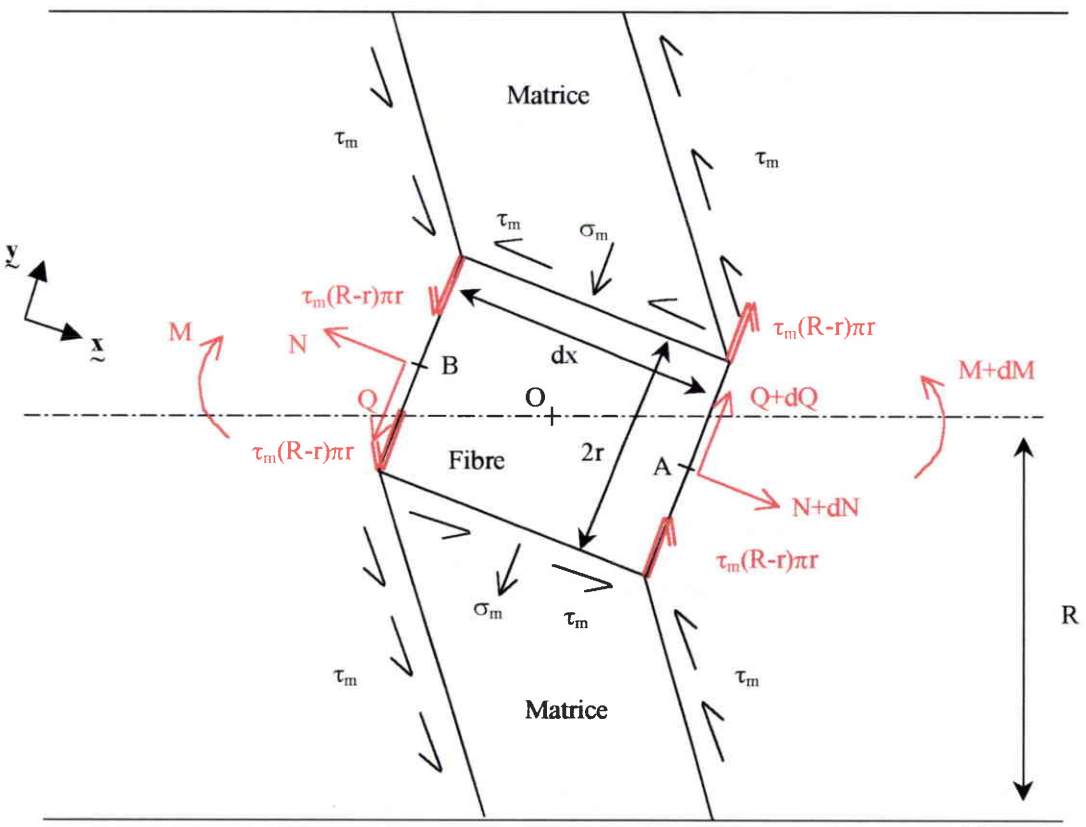


Figure III-16 : Bilan des actions agissant sur le tronçon de fibre de longueur dx.

La section de matrice cisaillée est celle d'une demi couronne de rayon intérieur r et de rayon extérieur R dont l'aire est donnée par $(R^2-r^2)\pi/2$.

L'équilibre en termes de moments par rapport au point A s'exprime :

$$M + dM - M + Qdx + 2\tau_m \pi r dx r + 2\tau_m (R^2-r^2)(\pi/2)dx - N(v(x+dx)-v(x))=0$$

où v(x) représente le déplacement transversal de la section de fibre au point d'abscisse x. En divisant membre à membre par dx on obtient :

$$M' + Q + \tau_m\pi(R^2+r^2) - Nv'(x) = 0 \qquad \text{(III-1)}$$

L'équilibre des efforts normaux s'écrit :

$$-N + N + dN + f_x dx = 0$$

où f_x représente la force axiale par unité de longueur, on en déduit alors que :

$$N = \int_0^{\lambda} f_x dx = -P \qquad \text{(III-2)}$$

P représente la charge de compression à exercer sur la fibre pour avoir l'instabilité de microflambage.

L'équilibre des efforts tranchants se présente comme suit :

$$-Q + Q + dQ - 2\sigma_m\pi r dx = 0, \text{ ce qui conduit à}$$

$$\frac{dQ}{dx} = 2\sigma_m\pi r \qquad \text{(III-3)}$$

En dérivant alors par rapport à x l'équation III-1 nous obtenons l'expression suivante de l'équation d'équilibre :

$$\frac{d^2M}{dx^2} + 2\sigma_m\pi r + \pi(R^2+r^2)\frac{d\tau_m}{dx} - N\frac{d^2v}{dx^2} = 0$$

ce qui, compte tenu de la loi de comportement de la fibre de carbone que l'on assimile à une poutre, s'écrit encore sous la forme :

$$\left(\text{puisque } M = E_f I_f v^{(2)},\ \sigma_m = \frac{E_m}{R} v \text{ et } \tau_m = G_m \gamma = \frac{G_m}{(R-r)} r \frac{dv}{dx}\right)$$

$$E_f I_f v^{(4)} + \left[\pi(R^2+r^2)\, r \frac{G_m}{(R-r)} - N\right]v^{(2)} + 2\pi r \frac{E_m}{R} v = 0 \qquad \text{(III-4)}$$

IV.2 Charge critique et longueur d'onde critique de microflambage

Comme le montre la figure III-14 , l'instabilité entre dans le cadre des instabilités cellulaires. Le champ de déplacement transversal v est donc classiquement recherché sous la forme sinusoïdale suivante : $v(x) = A \sin(\alpha x)$ où α désigne le nombre d'onde. En remplaçant l'expression de v(x) dans l'équation III-4 nous obtenons une relation entre la charge de compression axiale appliquée P et le nombre d'onde α et qui se présente sous la forme :

$$P(\alpha) = -\pi(R^2+r^2)\, r\frac{G_m}{(R-r)} + \frac{E_f I_f \alpha^4 + 2\pi r\frac{E_m}{R}}{\alpha^2} \qquad \text{(III-5)}$$

Cette relation correspond à la description d'une courbe de stabilité neutre dont la variable est le nombre d'onde α.

Ainsi, le minimum de cette courbe de stabilité neutre représentera par définition la longueur d'onde critique et son chargement $P_{critique}$ correspondant pour un déplacement transversal de la fibre recherché sous la forme sinusoidale $v^f = V^f \sin(\alpha x)$.

Un exemple de courbe de stabilité neutre obtenu au cours de la cuisson en isotherme à 120°C pour $\alpha = 79\%$ est montré sur la figure III-22 :

Dans ce cas, les valeurs numériques employées pour décrire la fibre et la matrice sont les suivantes :

E fibre	230000 MPa.	r fibre	0.0035 mm
ν fibre	0.30	R matrice	0.2100 mm
E matrice	*20.3 MPa.*	*ν matrice*	*0.40*

Le module d'Young de la matrice (*E matrice*) et le coefficient de Poisson de la matrice (ν *matrice*) sont ceux correspondant à un degré d'avancement de la réaction chimique de thermodurcissement égal à 79%. Le module d'Young E matrice est déduit du module de cisaillement élastique G' obtenu par l'analyse DMTA selon la relation classique de l'élasticité pour un matériau homogène isotrope linéaire ; le coefficient de Poisson est estimé à partir des données de la littérature.

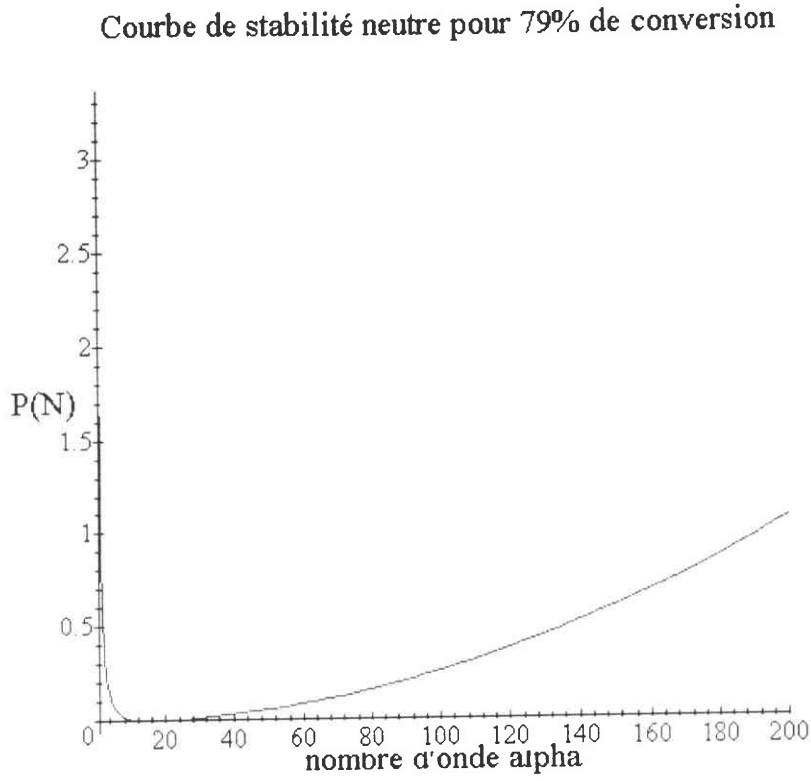


Figure III-17 : Exemple de courbe de stabilité neutre obtenue pour un état de matrice époxy correspondant à 79% de degré de conversion.

Dans cet exemple, le nombre d'onde critique alpha est égal à 16.73, ce qui correspond à une longueur d'onde critique de l'ordre de 375 microns. Le chargement critique correspondant $P_{critique}$ est alors égal à 0.015N.

Le nombre d'onde critique peut également être calculée analytiquement, on obtient alors :

$$\alpha_{critique} = \sqrt[4]{\frac{2\pi r E_m}{R E_f I_f}} \text{ d'où } \lambda_{critique} = \frac{2\pi}{\alpha_{critique}} \qquad \text{(III-6)}$$

IV.3 Résultats en compression élastique de la fibre

L'instabilité de microflambage a de bonnes chances d'apparaître lorsque le chargement appliqué à la fibre par la contraction de la résine (chargement calculé par éléments finis) est

supérieur au chargement critique nécessaire à l'apparition de l'instabilité de microflambage et défini par la courbe de stabilité neutre (équation III-5).

La comparaison du chargement réel appliqué à la fibre avec le chargement critique nécessaire à l'apparition de l'instabilité de microflambage et défini par la considération de courbe de stabilité neutre de l'équation III-5 est exposée sur la figure III-18 . Ce résultat a été établi avec un rayon de matrice entourant la fibre de l'ordre de 210 microns comme indiqué par le relevé photographique de la figure III-15 .

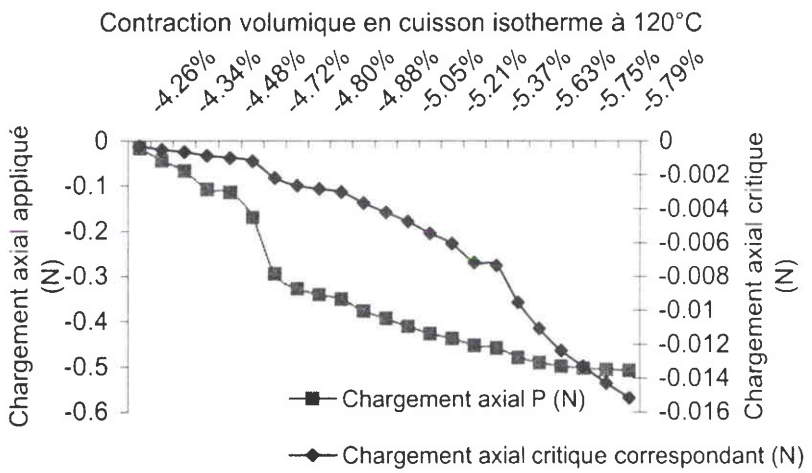


Figure III-18 : Comparaison entre la charge de compression appliquée sur la fibre et la charge critique de microflambage établie en élasticité selon l'approche de la fibre noyée dans un cylindre de matrice de dimension finie pour la cuisson en isotherme à 120°C.

L'instabilité est détectée comme étant possible durant toute la phase de thermodurcissement de la résine. Le chargement appliqué est en effet quasiment de 30 à 100 fois plus élevé que le chargement nécessaire au déclenchement de l'instabilité. La longueur d'onde correspondant alors à l'apparition de l'instabilité est représentée sur la figure III-19 suivante et tend alors vers 360 microns. La forte différence entre le chargement appliqué et le chargement critique nécessaire à l'instabilité est à considérer avec circonspection. Nous la considérons d'une manière prospective quant à la faisabilité de l'apparition d'une instabilité de microflambage. C'est la raison pour laquelle, compte tenu d'un comportement visqueux évident (cf. courbes des mesures DMTA) nous avons cherché par la suite à aborder cette étude en prenant en compte l'effet de la viscosité sur la contrainte appliquée (cf paragraphe VI).

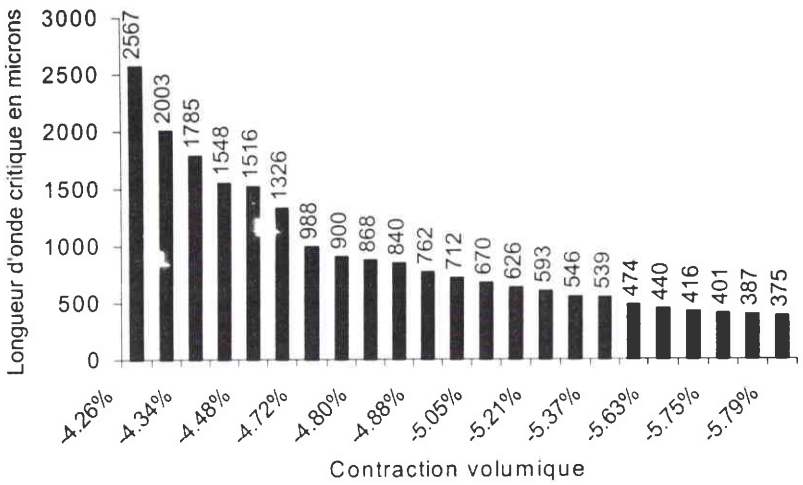


Figure III-19 : Longueur d'onde critique de microflambage en approche élastique pour la cuisson en isotherme à 120°C, en fonction de la contraction de la résine et établie selon le modèle de la fibre noyée dans un cylindre de matrice de dimension finie.

Le tracé de la longueur d'onde critique en fonction du degré d'avancement de la réaction chimique est plus explicite, car il permet de rapprocher la longueur d'onde critique avec les différentes étapes physico-chimiques de la cuisson.

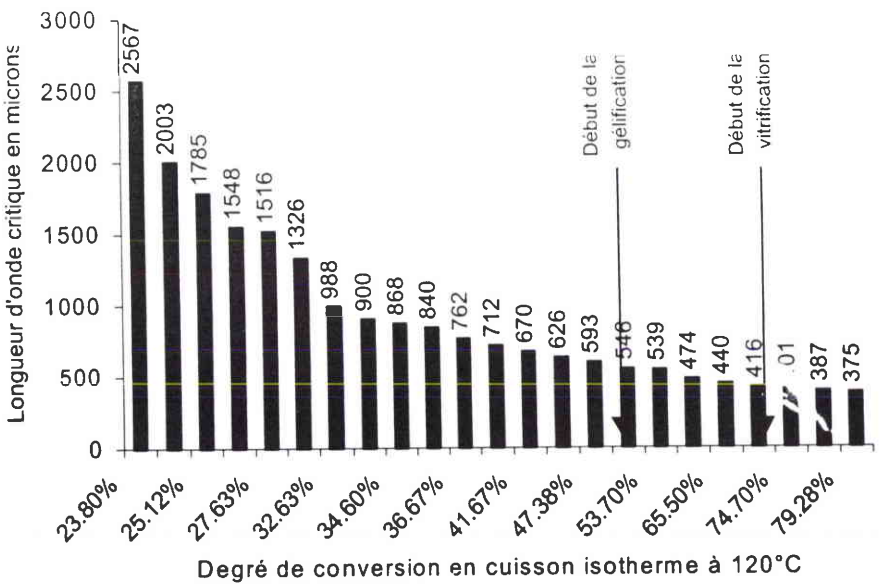


Figure III-20 : Longueur d'onde critique de microflambage en approche élastique pour la cuisson en isotherme à 120°C, en fonction du degré d'avancement de la réaction et établie selon le modèle de la fibre noyée dans un cylindre de matrice de dimension finie.

IV.3.a Discussion

La longueur d'onde correspondant à l'apparition de l'instabilité obtenue avec notre approche du modèle de poutre sur fondation en élasticité est de 10 à 50% plus grande que celle observée expérimentalement. Bien que cette approche élastique ne concerne que l'étude du préflambage linéaire, il est utile de se rappeler que les longueurs d'ondes mesurées sur nos éprouvettes monofilamentaires sont affectées par la présence d'un gradient thermique au sein du four de cuisson, induisant de ce fait différentes cinétiques de cuisson selon la position de l'éprouvette dans le four. De ce fait, les longueurs d'ondes expérimentales relevées au tableau III-1 se situent entre 160 et 340 microns pour la cuisson de 2 heures à 100°C suivie de 2 heures à 140°C. Notre cuisson isotherme à 120°C se situe dans cet intervalle dont la valeur moyenne représente une longueur d'onde de l'ordre de 250 microns. Néanmoins en l'absence d'observation du microflambage après une cuisson en isotherme à 120°C, pour cause d'opacité de la résine, la valeur moyenne ne peut-être qu'indicative et il n'est pas exclu d'avoir une longueur d'onde plus proche de 340 microns. Nous pouvons améliorer les résultats en choisissant une longueur caractéristique transverse adéquate. Toutefois rien ne justifie physiquement cette façon de procéder, hormis l'observation visuelle. Afin de vérifier l'utilité de cette approche, nous avons étudié une autre modélisation plus sophistiquée où la matrice est supposée de dimension infinie.

V - Modélisation en élasticité : fibre entourée d'une matrice de dimension infinie

Dans ce contexte, la fibre de carbone est donc supposée être placée au sein d'une matrice que l'on considère infinie car elle est de très grande dimension par rapport au diamètre de la fibre. La matrice est supposée homogène et isotrope avec un comportement élastique défini par le module élastique variable en fonction du taux de conversion. Nous

choisissons d'utiliser le module G' mesuré par l'analyse de la DMTA au coefficient de Poisson près.

V.1 Equations d'équilibre de la fibre au sein d'une matrice infinie : approche de Minahen and Knauss

L'ondulation de microflambage de la fibre de carbone au sein de la matrice peut être décrite par le schéma de la figure III-21.

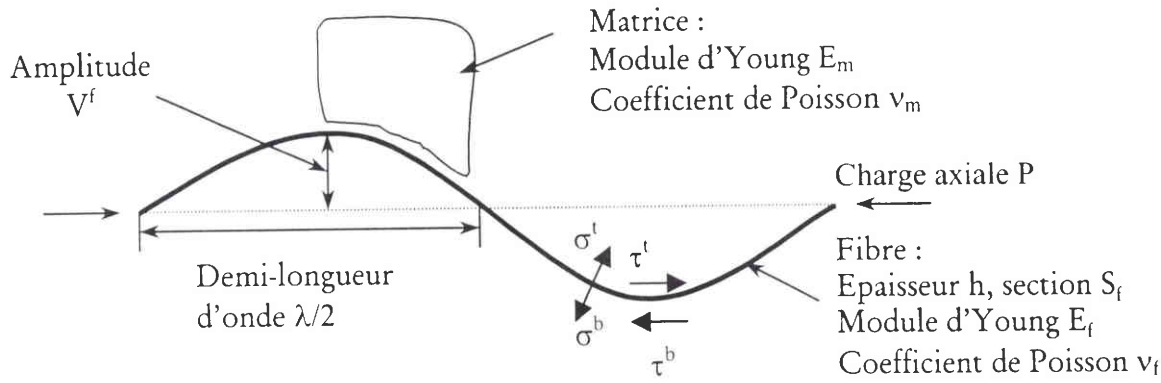


Figure III-21: Description de l'ondulation de microflambage au sein d'une matrice infinie élastique.

Cette étude a déjà été réalisée par plusieurs auteurs et notamment par MINAHEN et KNAUSS en 1989 et elle aboutit aux équations d'équilibre classiques suivantes dans le cas d'une fibre de section rectangulaire de hauteur h et d'épaisseur b :

$$E_f h \frac{d^2u^f}{dx^2} + \tau^b - \tau^t = 0 \qquad \text{(III-7-a)}$$

$$\frac{E_f bh^3}{12(1-\nu_f^2)} \frac{d^4v^f}{dx^4} + P\frac{d^2v^f}{dx^2} + (\sigma^b - \sigma^t)b + \frac{bh}{2}\left(\frac{d\tau^b}{dx} + \frac{d\tau^t}{dx}\right) = 0 \qquad \text{(III-7-b)}$$

Cette formulation correspond à l'approche faite à partir d'un modèle de plaque en contraintes planes. Dans un premier temps nous allons donc assimiler la fibre à une plaque d'épaisseur h et de largeur b (section b.h). Nous pouvons proposer une autre modélisation où la fibre est représentée par un cylindre. Dans un souci de simplification, on suppose que les interactions fibre matrice sont constantes sur la circonférence de la fibre. Les fonctions u(x) et v(x) représentent respectivement les champs de déplacement axiaux et transversaux de la fibre. E_f représente le module d'Young de la fibre. σ^t, σ^b, τ^t et τ^b représentent respectivement les contraintes normales et de cisaillement appliquées aux bords supérieurs et inférieurs par la matrice époxy sur la fibre, (t = top, b = bottom). P désigne le chargement de compression axial appliqué à la fibre. Ces équations peuvent s'écrire d'une manière plus explicite en supposant que le champ de déplacement recherché pour la fibre est assimilable à une fonction sinusoïdale, comme montré sur la figure III-1 . L'hypothèse de flambage cellulaire, vérifiée expérimentalement, permet d'écrire les champs u^f et v^f sous la forme :

$$u^f = U^f \cos(\alpha x) \text{ et } v^f = V^f \sin(\alpha x),$$

où U^f et V^f représentent les amplitudes du déplacement de la fibre dans les directions axiales et transverses et où $\alpha = \frac{2\pi}{\lambda}$ désigne le nombre d'onde, λ étant la longueur d'onde.

Remarquons au passage que la considération du cas d'une fibre parfaitement libre au sein de la matrice époxy se traduit par l'absence de contrainte de cisaillement inter facial ($\tau^b = \tau^t = 0$). Dans ce cas l'équation d'équilibre III-7-b devient :

$$\frac{E_f\, bh^3}{12(1-\nu_f^2)} \frac{d^4v^f}{dx^4} + P\frac{d^2v^f}{dx^2} + (\sigma^b - \sigma^t)b = 0 \qquad \text{(III-7-c)}$$

Cette dernière expression est tout aussi applicable que celle du cas de la fibre considérée bloquée-bloquée (équation III-7-b) dans la mesure où l'on a constaté sur l'enregistrement vidéo que la fibre était libre de son mouvement juste avant l'apparition de l'instabilité de microflambage. La considération bloquée-bloquée prend en compte l'éventuel cisaillement inter facial.

V.1.a Courbe de stabilité neutre

BHALERAO et MOON, (1996), ont évalué les réactions inconnues σ^b, σ^t, τ^b et τ^t imposées à la fibre par la matrice en se plaçant dans le contexte d'une matrice et d'une fibre ayant un comportement élastique linéaire. En ce qui concerne la fibre, dans le cas de notre cuisson son comportement reste inchangé pour l'échelle de température du cycle de cuisson (le comportement de la fibre de carbone T300 ne se modifie qu'à partir de 700°C). Les réactions imposées à la fibre par la matrice sont alors estimées par :

$$\sigma^b - \sigma^t = 2\alpha[B_1 U^f E_m + B_2 V^f E_m]\sin(\alpha x) \qquad \text{(III-8)}$$

$$\tau^b + \tau^t = -2\alpha B_4 V^f E_m \cos(\alpha x) \qquad \text{(III-9)}$$

où $B_1 = [(1-2\nu_m)]\frac{1}{D}$, $B_2 = [2(1-\nu_m) + \alpha\frac{h}{2}(1-2\nu_m)]\frac{1}{D}$, $B_4 = [(1-2\nu_m) + \alpha h(1-\nu_m)]\frac{1}{D}$

et $D = (1 + \nu_m)(3-4\nu_m)$

Les coefficients B_1, B_2 et B_4 sont des constantes définies par BHALERAO et MOON dépendantes du coefficient de Poisson ν_m de la matrice et du nombre d'onde α.

Dans notre approche du microflambage, nous cherchons la possibilité de l'apparition d'une instabilité agissant sur une fibre initialement rectiligne. Nous nous plaçons dans le cadre d'un pré-flambage linéaire. Le champ de déplacement axial est alors supposé négligeable devant le champ transversal.

En cherchant un champ de déplacement transversal sous la forme $v^f = V^f \sin(\alpha x)$, l'équation d'équilibre III-7-b s'exprime alors sous la forme :

$$-\alpha^2 P + \alpha^4 \frac{E_f \, bh^3}{12(1-\nu_f^2)} + 2\alpha B_2 E_m b + bh\alpha^2 B_4 E_m = 0 \qquad \text{(III-10)}$$

L'équation III-10 aboutit à une relation entre la charge de compression axiale appliquée P et le nombre d'onde α. Cette relation correspond de la même manière que précédemment à la description d'une courbe de stabilité neutre (équation III-11) dont la variable est le nombre d'onde α.

$$P(\alpha) = \frac{E_f\, bh^3}{12(1-\nu_f^2)}\alpha^2 + \frac{2B_2E_mb}{\alpha} + B_4E_mbh \qquad \text{(III-11)}$$

Dans le cas où l'on modélise la fibre par une poutre de section circulaire et de rayon le rayon r de la fibre, la courbe de stabilité neutre vérifie l'équation :

$$P(\alpha) = \frac{E_f\, \pi(2r)^4}{64}\alpha\text{-} + \frac{2B_2(\alpha)Em\pi r}{\alpha} + 2B_4(\alpha)Em\pi r^2 \qquad \text{(III-12)}$$

Ainsi, le minimum de cette courbe de stabilité neutre représentera par définition la longueur d'onde critique et son chargement $P_{critique}$ correspondant pour un déplacement transversal de la fibre recherché sous la forme sinusoidale $v^f = V^f \sin(\alpha x)$. Les équations de courbe de stabilité neutre (équations III-11 et III-12) font naturellement apparaître la réponse en flexion microscopique de la fibre (premier terme des équations) mais aussi la rigidité en tension-compression et en torsion de la matrice (respectivement les deuxièmes et troisièmes termes des équations). Le nombre d'onde critique va donc être fixé par le rapport entre les rigidités de torsion et de tension-compression. Ce constat est totalement applicable au cas de la fibre parfaitement libre au sein de la matrice époxy car alors seul les termes en B_4 sont à supprimer des équations précédentes.

Un exemple de courbe de stabilité neutre obtenu au cours de la cuisson en isotherme à 120°C en utilisant l'approche plaque de BHALERAO sur une fibre bloquée-bloquée est montré sur la figure III-22 :

Les valeurs numériques employées pour décrire la fibre et la matrice sont les suivantes :

E fibre	230000 MPa.	b fibre	0.007 mm
ν fibre	0.30	h fibre	0.007 mm
E matrice	*20.3 MPa.*	*ν matrice*	*0.40*

Le module d'Young de la matrice (*E matrice*) et le coefficient de Poisson de la matrice (*ν matrice*) sont ceux correspondant à un degré d'avancement de la réaction chimique de thermodurcissement égal à 79%. Le module d'Young *E matrice* est déduit du module de cisaillement élastique G' obtenu par l'analyse DMTA selon la relation classique de l'élasticité

pour un matériau homogène isotrope linéaire ; le coefficient de poisson est estimé à partir des données de la littérature.

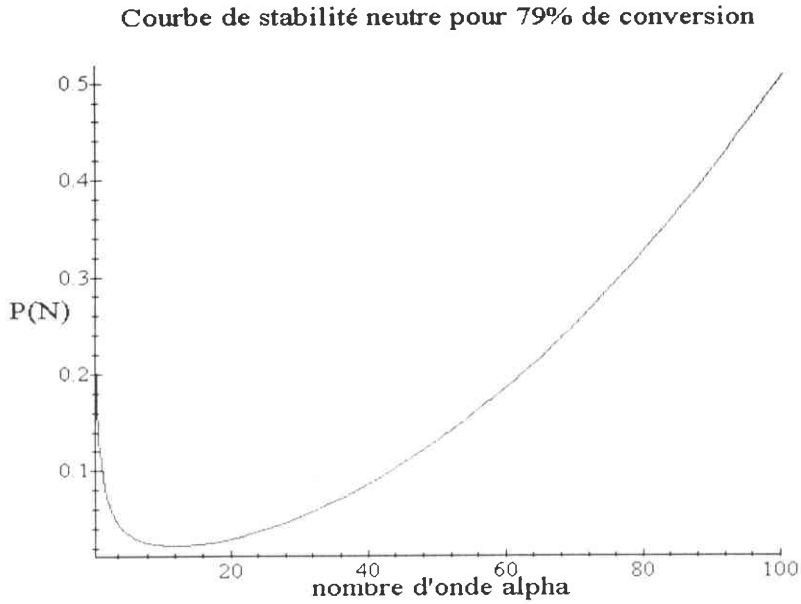


Figure III-22 : Exemple de courbe de stabilité neutre obtenue pour un état de matrice époxy correspondant à 79% de degré de conversion (approche plaque de BHALERAO).

Dans cet exemple, le nombre d'onde critique alpha est égal à 11.97 ce qui correspond à une longueur d'onde critique de l'ordre de 525 microns. Le chargement critique correspondant $P_{critique}$ est alors égal à 0.0220 N. La même application numérique au cas d'une fibre parfaitement libre conduit à un nombre d'onde critique égal à 11.98 quasi identique et il en est de même pour le chargement critique correspondant puisque égal à 0.0218N. Les deux approches sont d'ailleurs quasiment identiques sur toute l'étendue de l'évolution à chaud du module de la matrice époxy.

V.1.b Résultats en compression élastique de la fibre.

Les comparaisons du chargement réel appliqué à la fibre avec le chargement critique nécessaire à l'apparition de l'instabilité de microflambage et défini par les considérations de courbe de stabilité neutre des équations III-11 et III-12 sont exposées sur la figure III-23 pour l'approche en contraintes planes, et sur la figure III-24 pour l'approche selon le modèle de poutre. La fibre de carbone ayant une section circulaire, les paramètres b et h sont choisis comme étant égaux au diamètre de la fibre dans le cas de l'approche plaque. Ces résultats

montrent clairement que l'approche élastique de l'étude de la stabilité de la fibre, soumise à un chargement de compression axial induit par la réaction chimique de thermodurcissement de la matrice, aboutit à de réelles possibilités de microflambage.

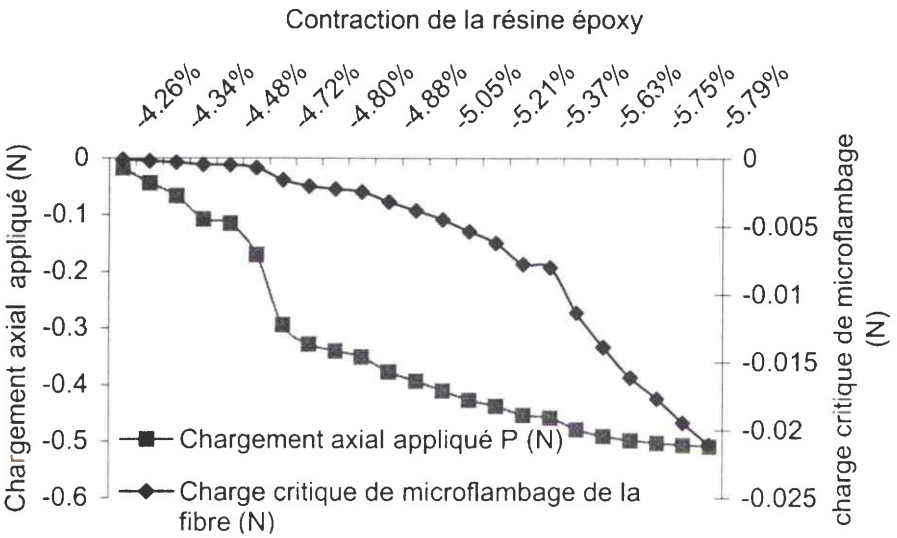


Figure III-23 : Comparaison entre la charge de compression appliquée à la fibre par la contraction chimique et la charge critique de microflambage en approche élastique pour la cuisson en isotherme à 120°C (approche plaque en contraintes planes).

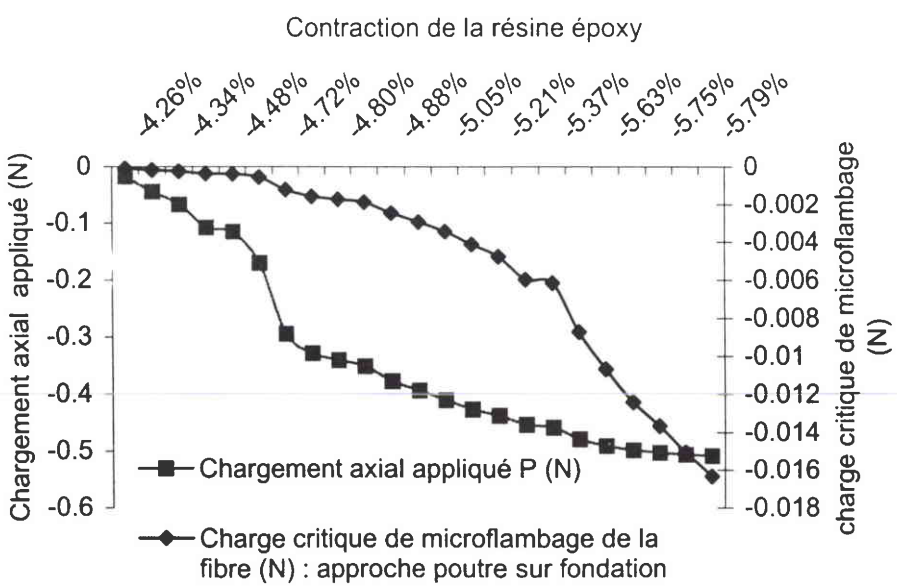


Figure III-24 : Comparaison entre la charge de compression appliquée à la fibre par la contraction chimique de thermodurcissement et la charge critique de microflambage en approche élastique pour la cuisson en isotherme à 120°C (approche poutre sur fondation).

Comme l'indiquent ces figures, l'instabilité est possible durant toute la phase de thermodurcissement de la résine. Le chargement appliqué est en effet quasiment 30 fois plus élevé que le chargement nécessaire au déclenchement de l'instabilité.

Les longueurs d'onde correspondant à l'apparition de l'instabilité (longueurs d'ondes critiques) sont représentées sur les figures III-25 et suivantes et tendent alors vers 500 microns en modélisation en contraintes planes et vers 360 microns dans le cas d'une modélisation de poutre. Elles sont respectivement tracées en fonction de la contraction volumique et du degré d'avancement de la réaction chimique de thermodurcissement de la résine époxy.

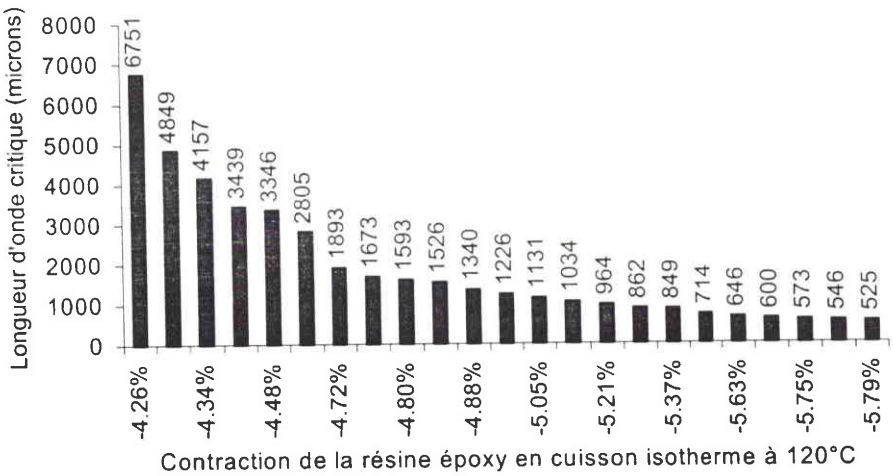


Figure III-25 : Longueur d'onde critique en fonction de la contraction de la résine pour la cuisson en isotherme à 120°C, modèle de BHALERAO (plaque élastique en contrainte plane).

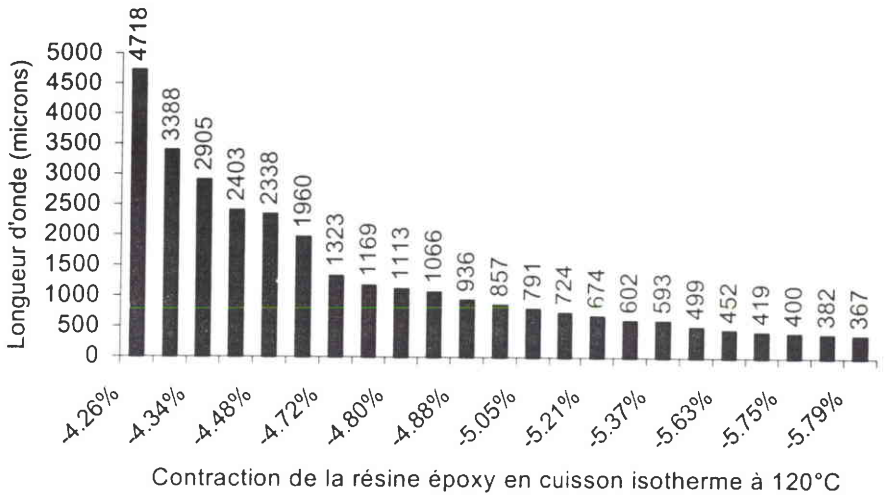


Figure III-26 : Longueur d'onde critique en fonction de la contraction de la résine pour la cuisson en isotherme à 120°C, modèle de poutre élastique.

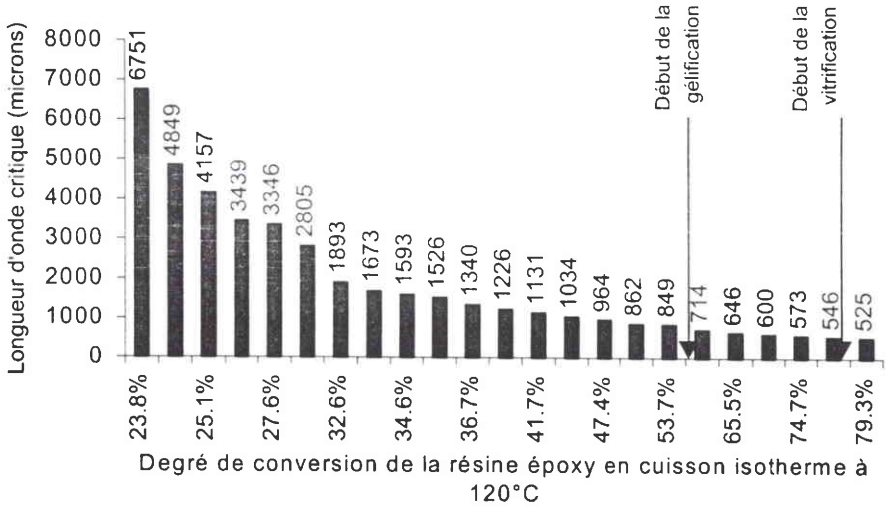


Figure III-27 : Longueur d'onde critique en fonction du degré de conversion pour la cuisson en isotherme à 120°C, modèle de BHALERAO (plaque élastique en contrainte plane).

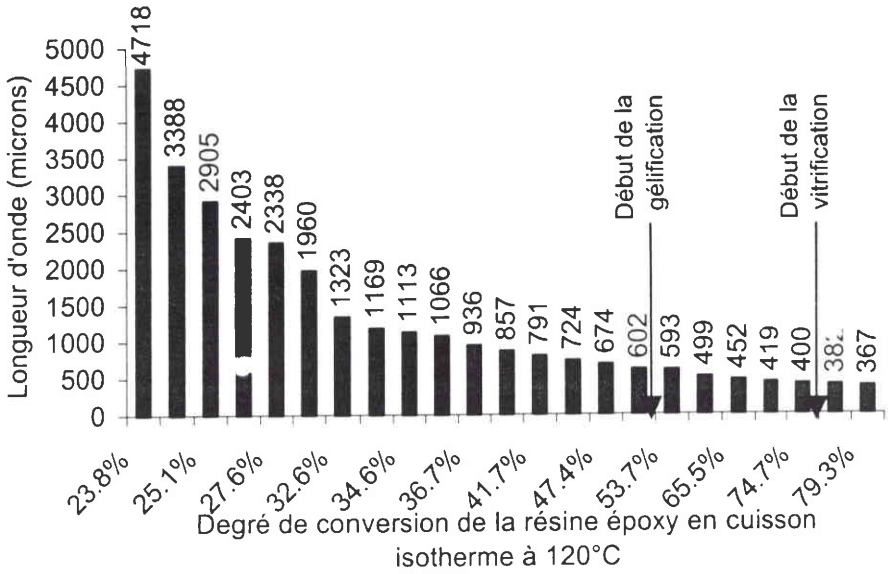


Figure III-28 : Longueur d'onde critique en fonction du degré de conversion de la résine pour la cuisson en isotherme à 120°C, modèle de poutre élastique.

Les figures III-27 et III-28 nous confirment alors clairement que la longueur d'onde de l'instabilité de microflambage cesse quasiment d'évoluer à la fin de la réaction de gélification. Ceci signifie que la contribution de la réaction de vitrification à la description de l'instabilité de microflambage est minime en comparaison de celle fournie par la réaction de la gélification.

V.1.c Discussion

La longueur d'onde correspondant à l'apparition de l'instabilité obtenue avec une approche élastique en contraintes planes est encore 2 fois plus grande que celle observée expérimentalement. Même si cette approche élastique n'est pas tout à fait satisfaisante sur le plan quantitatif, elle a au moins le mérite d'aboutir à la possibilité d'un microflambage survenant à chaud pendant la réaction chimique de thermodurcissement, co. ıme l'a montré l'enregistrement vidéo.

Par ailleurs, il ne faut pas perdre de vue que la longueur d'onde que l'on obtient dans ce type d'approche est celle correspondant à la description de l'apparition d'une instabilité de microflambage se présentant sous la forme d'une ondulation sinusoïdale. Cette approche se situe dans le contexte du préflambage linéaire et elle ne peut prétendre décrire la longueur

d'onde observée à froid après la cuisson de la matrice sur une éprouvette monofilamentaire. La description finale de la longueur d'onde nécessite l'étude de l'évolution de l'instabilité dans le contexte du post flambage et en particulier lors de la phase finale de refroidissement en prenant en compte la contrainte thermique agissant sur la fibre, qui n'est alors plus initialement rectiligne, ainsi que le changement de comportement de la matrice durant cette phase de refroidissement, comme expliqué au chapitre I.

En outre, l'approche proposée par BHALERAO issue des travaux de MINAHEN and KNAUSS est discutable dans le sens où elle assimile la fibre à une plaque étudiée dans le contexte des contraintes planes. Il nous paraît plus approprié d'étudier l'équilibre de la fibre de carbone selon la théorie des poutres puisque les dimensions de sa section sont très petites par rapport à sa longueur.

En effet, la longueur d'onde correspondant à l'apparition de l'instabilité obtenue avec l'approche du modèle de poutre sur fondation en élasticité est assez voisine de celle observée expérimentalement même si elle est encore de 10% à 50% plus élevée. Bien que cette approche élastique ne concerne que l'étude du préflambage linéaire, la longueur d'onde critique correspondante à l'apparition de l'instabilité nous renseigne déjà de manière satisfaisante sur l'ordre de grandeur de la longueur d'onde présente au sein de l'éprouvette monofilamentaire à l'issue de son cycle de cuisson. Il est alors permis de penser que la contrainte thermique agissant sur la fibre lors de la phase finale de refroidissement du cycle de cuisson, fibre qui n'est alors plus initialement rectiligne, puisse contribuer à la diminution de la longueur d'onde du défaut pour tendre vers celle observée à froid. Cette dernière approche n'a pas besoin de l'introduction d'une grandeur transverse car ce sont les rigidités en torsion et en tension qui fixent la longueur d'onde.

Par ailleurs, nous avons vu sur les tracés comparatifs des contraintes appliquées et critiques (figures III-23 et III-24) que l'instabilité était possible dès le début du processus de contraction de la résine époxy. En toute rigueur, il faudrait mener une étude de post flambage afin d'obtenir une description plus précise de la longueur d'onde. Quoiqu'il en soit, notre approche en préflambage linéaire à travers le modèle de poutre sur fondation nous donne déjà des résultats satisfaisants malgré, au vu des remarques précédentes, sa qualité de majorant de la longueur d'onde réelle.

L'existence d'un réel comportement viscoélastique a été établie dans le chapitre II et il semble naturel d'affiner la description de la longueur d'onde critique de l'apparition de l'instabilité de microflambage en prenant en compte cet effet. C'est ce que nous allons examiner dans la quatrième partie de ce chapitre en proposant un modèle établi dans le cadre visqueux.

VI - Modélisation en viscoélasticité

Comme nous l'avons vu au deuxième chapitre, la réaction chimique de thermodurcissement de la résine époxy possède un réel comportement viscoélastique difficile à modéliser. C'est la raison pour laquelle ce comportement a été, dans un premier temps, approché par des modèles simples de type Voigt au voisinage de la réaction de gélification et de type Zener pour toute l'étendue de la réaction chimique.

Dans ce chapitre, une étude de la stabilité dans le cadre viscoélastique est menée. Par rapport aux études précédentes, l'histoire de la formation de la matrice est prise en compte à travers la résolution en temps de l'équation différentielle du comportement.

VI.1 Equations d'équilibre en viscoélasticité

VI.1.a Courbe de stabilité neutre viscoélastique

Dans ce contexte, nous avons eu à nouveau recours aux travaux de BHALERAO et MOON (1996) pour décrire la croissance de l'ondulation de microflambage de la fibre au sein d'une matrice viscoélastique infinie et que nous appliquons à la fibre de carbone étudiée dans le contexte des contraintes planes et dont la section est assimilée à un rectangle de dimensions b . h.

Compte tenu de la quasi équivalence des approches fibre bloquée-bloquée ou parfaitement libre au sein de la matrice, nous choisissons d'utiliser l'expression la moins lourde à mettre en œuvre à savoir celle donnée par l'équation III-7-c de l'approche fibre parfaitement libre au sein de la matrice époxy :

$$\frac{E_f\, bh^3}{12(1-\nu_f^2)}\frac{d^4v^f}{dx^4} + P\frac{d^2v^f}{dx^2} + (\sigma^b - \sigma^t)b = 0 \qquad \text{(III-7-c)}$$

Ce choix est par ailleurs confirmé par l'enregistrement vidéo que nous avons effectué sur un échantillon de résine contenant une fibre librement disposée à l'intérieur de celle-ci puisque on y voit la fibre évoluer librement au sein de la future matrice, et en particulier juste avant l'apparition de l'instabilité.

En utilisant alors le principe de correspondance viscoélastique (BIOT, 1958 ; SCHARPEY, 1975) et au moyen d'écritures adimensionnelles (notation avec l'indice nd) de la longueur d'onde $\lambda_{nd} = \frac{\lambda}{h}$, du nombre d'onde $\eta_{nd} = \frac{2\pi}{\lambda_{nd}} = \frac{k}{\lambda_{nd}}$, de l'amplitude de la fibre V_{nd}^f et du chargement axial $P_{nd} = \frac{P}{bhE_f}$, BHALERAO et MOON expriment la stabilité de la fibre libre dans une matrice viscoélastique selon la formulation générale suivante :

$$\left[\frac{1}{\eta_{nd}(1-\nu_m^2)}\right] \int_0^t r_{ve}(t-\xi) \frac{dV_{nd}^f(\xi)}{d\xi} d\xi + \left[\frac{\eta_{nd}^2}{12(1-\nu_f^2)} - P_{nd}(t)\right] V^f(t) = P_{nd}(t) \qquad \text{(III-13)}$$

où $r_{ve}(t-\xi) = \frac{E_m(t)}{E_f}$ représente le module de relaxation adimensionalisé de la matrice, B_2 ayant déjà été défini au paragraphe V de l'approche élastique.

La transformée de Carson-Laplace de l'équation III-13 permet alors d'aboutir à une expression algébrique sans intégrale (s est la variable de Carson-Laplace):

$$f(\eta_{nd}, P_{nd}, s) = \frac{\eta_{nd}^2}{12(1-\nu_f^2)} + \left(\frac{1}{\eta_{nd}(1-\nu_m^2)}\right) r_{veCT} - P_{nd} = 0 \qquad \text{(III-14)}$$

L'équation III-14 représente à son tour, de la même manière que dans le cadre de l'approche élastique, une équation de stabilité neutre puisqu'elle aboutit à une relation liant le chargement appliqué avec le nombre d'onde. Bien entendu, nous sommes dans l'espace des transformées de Laplace, mais la longueur d'onde dominante représentative de la naissance de l'instabilité de microflambage, dans le cas d'une fibre initialement rectiligne y vérifie aussi la condition de minimum de l'équation III-14, selon la loi de dérivation suivante :

$$\frac{\partial f}{\partial \eta_{nd}} + \frac{\partial f}{\partial s}\frac{\partial s}{\partial \eta_{nd}} = 0 \qquad \text{(III-15)}$$

Cela permet ainsi d'obtenir l'expression de la transformée de Laplace du module de relaxation adimensionel r_{ve} et notée ici r_{veCT} (en faisant remarquer que $\frac{\partial s}{\partial \eta_{nd}} = 0$ puisque la variable s de Carson-Laplace présente dans r_{veCT} passe par un maximum lorsque le nombre d'onde est égal au nombre d'onde dominant recherché) :

$$r_{veCT} = \frac{\eta_{nd}^3 (1-\nu_m^2)}{6(1-\nu_f^2)} \qquad \text{(III-16)}$$

En substituant alors la valeur de r_{veCT} définie par l'équation III-16 dans l'équation de stabilité neutre III-14, BHALERAO et MOON aboutissent de la même manière BIOT (1965) et de SCHAPERY (1991)., dans le cas d'une fibre parfaitement libre au sein de la matrice époxy, à l'expression III-17 reliant le chargement appliqué P_{nd} et la longueur d'onde λ_{nd}.

$$P_{nd} = \frac{k^2}{4(1-\nu_f^2)\lambda_{nd}^2} \qquad \text{(III-17)}$$

VI.1.b Longueur d'onde critique de microflambage

Par suite, l'expression de la longueur d'onde critique exprimée dans le contexte viscoélastique est reliée à chaque instant au chargement viscoélastique appliqué par la relation III-18 :

$$\lambda = 2\pi h\sqrt{\frac{bhE_f}{4P(t)(1-\nu_f^2)}} \qquad \text{(III-18)}$$

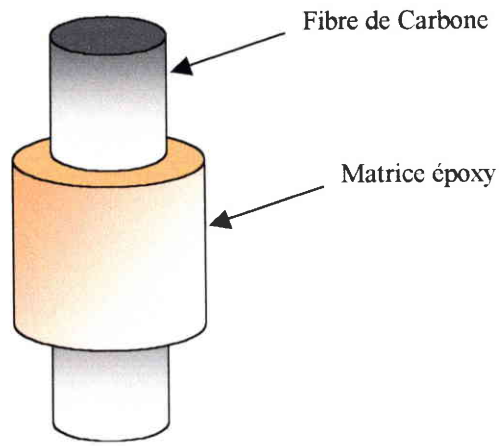
Cependant, toute la justesse de l'approche réside dans la finesse de l'évaluation du chargement viscoélastique appliqué P(t). Nous allons examiner dans les sections suivantes les qualités des approches de Voigt et de Zener quant à la caractérisation du comportement de la résine au cours de la réaction chimique de thermodurcissement.

VI.2 Evaluation du chargement de compression exercé par la matrice sur la fibre

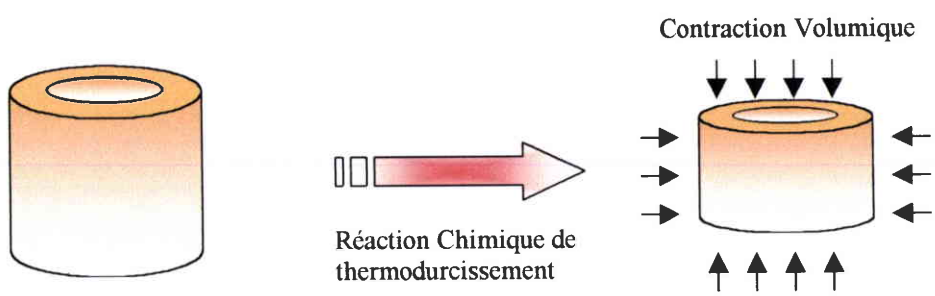
VI.2.a Modélisation du système fibre matrice

Dans l'analyse élastique, il a été montré que le chargement en compression de la fibre est quasi constant sur une grande partie de la longueur de la fibre. Comme précédemment, on assimile la fibre à une poutre soumise à un chargement de compression axiale uniforme suivant la longueur (figure III-29).

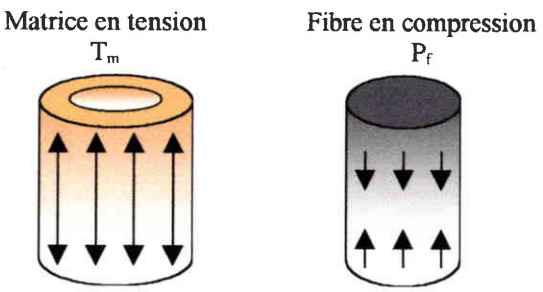
Soit un cylindre de matrice époxy entourant la fibre de carbone :



La matrice est sujette à une contraction volumique consécutive à la réaction chimique de thermodurcissement selon le schéma suivant :



Ainsi, l'adhérence de la matrice sur la fibre à travers les propriétés de l'ensimage va induire un chargement de compression de la fibre de carbone. La fibre se retrouve alors dans un état de compression alors que la matrice sera dans un état de tension.



Figures III-29 : Modélisation du chargement en compression de la fibre par un cylindre de matrice affecté en tension.

L'équilibre de l'ensemble fibre matrice conduit alors à la nullité de la somme de la force de compression exercée sur la fibre et de la force de tension agissant sur la matrice .

Ainsi, $T_m = -P_f$ d'où $\sigma_m \, s_m = -\sigma_f S_f$, où S_f et S_m représentent respectivement les sections de la fibre et du tube de matrice équivalente contenant la fibre.

Par suite, $\sigma_m = -\left(\frac{d_f^2}{d_m^2 - d_f^2}\right) \sigma_f$,ce qui s'écrit encore $\sigma_m = -g\sigma_f$ en posant $g = \frac{d_f^2}{d_m^2 - d_f^2}$,

g désignant le rapport des sections de la fibre sur celui du cylindre de matrice affectée.

En d'autres termes, le facteur géométrique g est représentatif de la zone de matrice affectée par le microflambage de la fibre. Ce facteur a déjà été estimé précédemment de manière visuelle avec l'approche élastique appliquée à une fibre entourée d'une matrice de dimension finie. Ainsi, des diverses analyses photographiques que nous avons effectuées en lumière polarisée, et selon l'amplitude de l'ondulation de microflambage, nous avons constaté que la zone de matrice affectée représentait un cylindre de diamètre égal à 60 à 80 fois le diamètre de la fibre. Le facteur g est donc de l'ordre de $1.56\ 10^{-4}$ à $2.78\ 10^{-4}$ pour une ondulation observée après la cuisson

VI.2.b Chargement viscoélastique approché avec un modèle de Voigt et un modèle de Zener

VI.2.b 1 Equations différentielles du comportement

Ainsi, en reprenant alors les lois de comportement de Voigt et Zener développées au deuxième chapitre nous obtenons les expressions suivantes :

Pour le modèle de Voigt :

$$\sigma_m^{él}(t) = E_m(t)\varepsilon_m^{él}(t) + \eta_m(t)\frac{d\varepsilon_m^{él}(t)}{dt} \qquad \text{(III-19)}$$

$$\text{avec } \varepsilon_f^{él} = \varepsilon_m^{\text{mécanique}} = \varepsilon_m^{él} + \varepsilon_m^{\text{volumique}}$$

et en utilisant le fait que $\sigma_m = -g\sigma_f$, on aboutit alors à l'équation différentielle du premier ordre en $\varepsilon_f^{él}(t)$:

$$-gE_f\varepsilon_f^{él}(t) = E_m(t)\varepsilon_f^{él}(t) - E_m(t)\varepsilon_m^{\text{volumique}}(t) + \eta_m(t)\frac{d\varepsilon_f^{él}(t)}{dt} - \eta_m(t)\frac{d\varepsilon_m^{\text{volumique}}(t)}{dt} \qquad \text{(III-20)}$$

Cette équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients non constants peut encore se mettre sous la forme générale :

$$A_v(t)\frac{d\varepsilon_f^{él}(t)}{dt} + B_v(t)\,\varepsilon_f^{él}(t) = C_v(t)$$

$$\text{avec } A_v(t) = \eta_m(t),\ B_v(t) = E_m(t) + gE_f \qquad \text{(III-21)}$$

$$\text{et } C_v(t) = E_m(t)\varepsilon_m^{\text{volumique}}(t) + \eta_m(t)\frac{d\varepsilon_m^{\text{volumique}}(t)}{dt}$$

L'évolution des paramètres η_m et E_m du modèle de Voigt, que nous avons identifiés au deuxième chapitre, est rappelée sur la figure III-30 . Le tracé est volontairement limité à 60% de degré de conversion compte tenu de l'inadéquation de modèle de Voigt au delà de la gélification (cf. diagrammes de Cole-Cole). Cette modélisation accorde un rôle prépondérant à la gélification car elle engendre une évolution rapide de la rigidité et de la viscosité au voisinage de la gélification (55% de degré de conversion). Dans un souci de lisibilité, le tracé

de l'évolution des paramètres est réalisé en fonction du degré de conversion, plutôt qu'en fonction du temps comme demandé pour la résolution de l'équation différentielle.

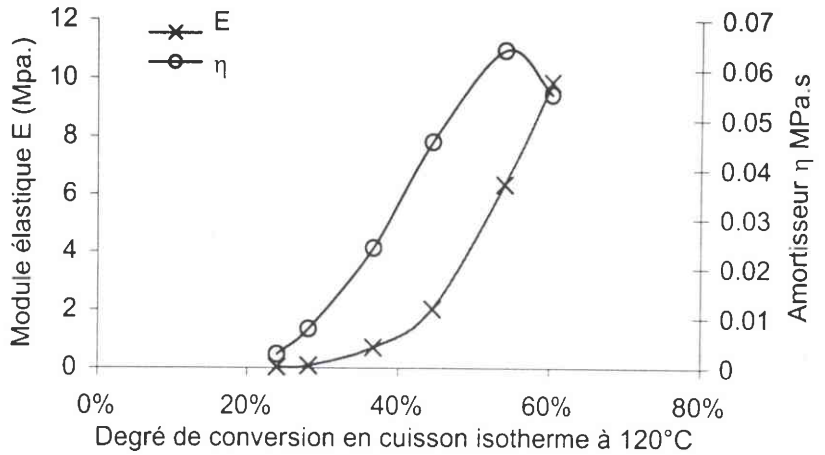


Figure III-30 :Evolution des paramètres du modèle de Voigt durant la cuisson en isotherme à 120°C.

Pour le modèle de Zener :

La loi de comportement du modèle de Zener appliqué à la matrice, tel que nous l'avons vu au deuxième chapitre est la suivante :

$$\frac{d\sigma_m^{él}(t)}{dt} + \frac{E_{1m}(t)}{\eta_m(t)}\sigma_m^{él}(t) = \left(E_{1m}(t) + E_{0m}(t)\right)\frac{d\varepsilon_m^{él}(t)}{dt} + \frac{E_{1m}(t)E_{0m}(t)}{\eta_m(t)}\varepsilon_m^{él}(t) \quad \text{(III-22)}$$

$$\text{avec } \varepsilon_f^{él} = \varepsilon_m^{\text{mécanique}} = \varepsilon_m^{él} + \varepsilon_m^{\text{volumique}}$$

Où $E_{0m}(t)$, $E_{1m}(t)$ et $\eta_m(t)$ représentent les paramètres caractéristiques du modèle de Zener, paramètres dépendant du temps de la cuisson puisque la matrice est en train de se former.

En y appliquant la relation $\sigma_m = -g\sigma_f$, on aboutit alors à l'équation différentielle en $\varepsilon_f^{él}(t)$:

$$\left(gE_f + (E_{0m}(t) + E_{1m}(t))\right)\frac{d\varepsilon_f^{él}(t)}{dt} + \frac{E_{1m}(t)}{\eta_m(t)}\left(gE_f + E_{0m}(t)\right)\varepsilon_f^{él}(t) \qquad \text{(III-23)}$$

$$= \left(E_{0m}(t) + E_{1m}(t)\right)\frac{d\varepsilon_m{}^{volumique}(t)}{dt} + \frac{E_{0m}E_{1m}(t)}{\eta_m(t)}\varepsilon_m{}^{volumique}(t)$$

$$\text{avec } \varepsilon_f^{él} = \varepsilon_m{}^{mécanique} = \varepsilon_m^{él} + \varepsilon_m{}^{volumique}$$

Cette équation différentielle linéaire à coefficients non constants peut également se mettre sous la forme générale :

$$A_z(t)\frac{d\varepsilon_f^{él}(t)}{dt} + B_z(t)\,\varepsilon_f^{él}(t) = C_z(t)$$

$$\text{Avec } A_z(t) = gE_f + (E_{0m}(t) + E_{1m}(t)),\ B_z(t) = \frac{E_{1m}(t)}{\eta_m(t)}\left(gE_f + E_{0m}(t)\right), \qquad \text{(III-24)}$$

$$\text{et } C_z(t) = \left(E_{0m}(t) + E_{1m}(t)\right)\frac{d\varepsilon_m{}^{volumique}(t)}{dt} + \frac{E_{0m}E_{1m}(t)}{\eta_m(t)}\varepsilon_m{}^{volumique}(t)$$

Les fonctions $E_{0m}(t)$, $E_{1m}(t)$, $\eta_m(t)$, ont été déterminées au deuxième chapitre et sont parfaitement connues. Nous en rappelons le tracé sur les figures suivantes :

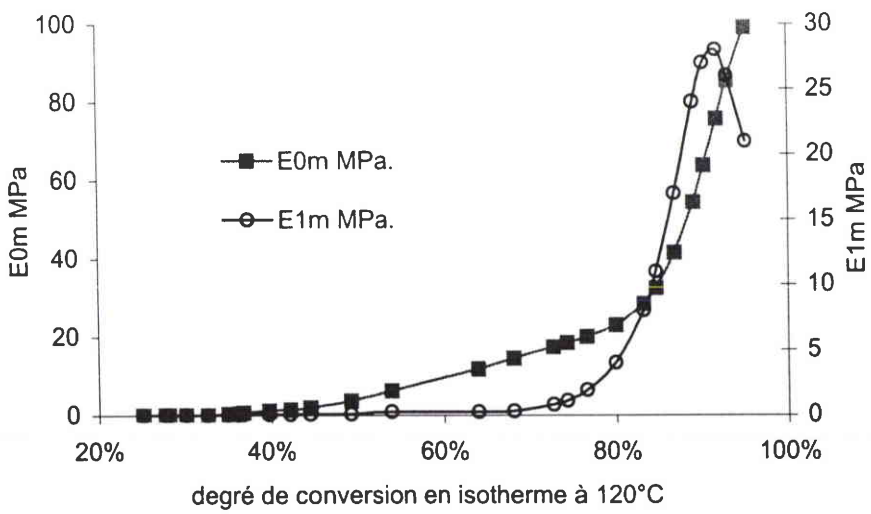


Figure III-31 : Evolution des modules E_{0m} et E_{1m} de Zener au cours de la cuisson en isotherme à 120°C.

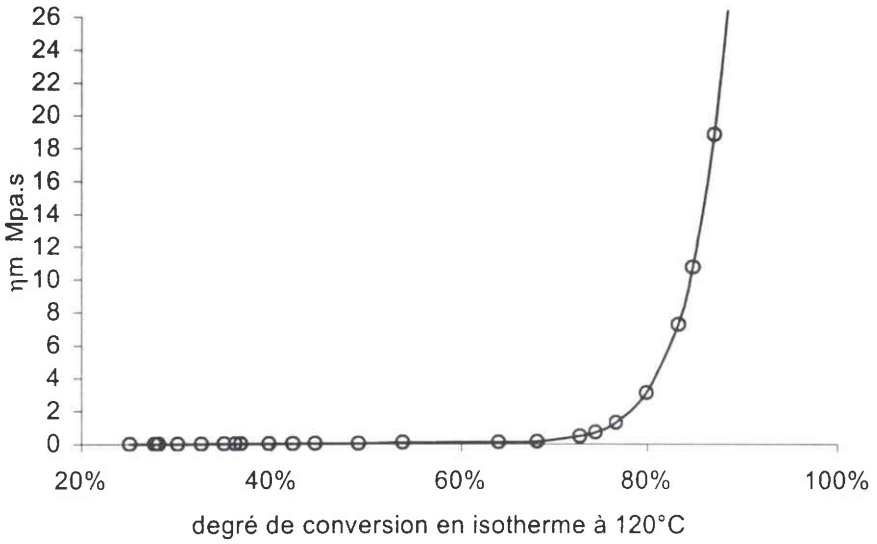


Figure III-32 : Evolution du module η_m de Zener au cours de la cuisson en isotherme à 120°C.

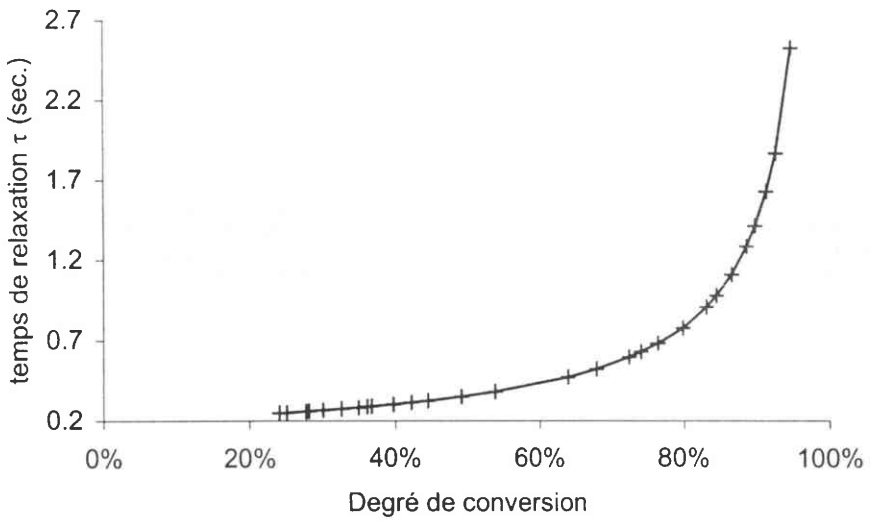


Figure III-33 : Evolution du temps de relaxation de la matrice au cours de son thermodurcissement.

Ces deux modèles sont à résoudre avec les mêmes conditions de contraction volumique et de vitesse de contraction volumique et dont l'évolution est rappelée sur la figure III-34 .

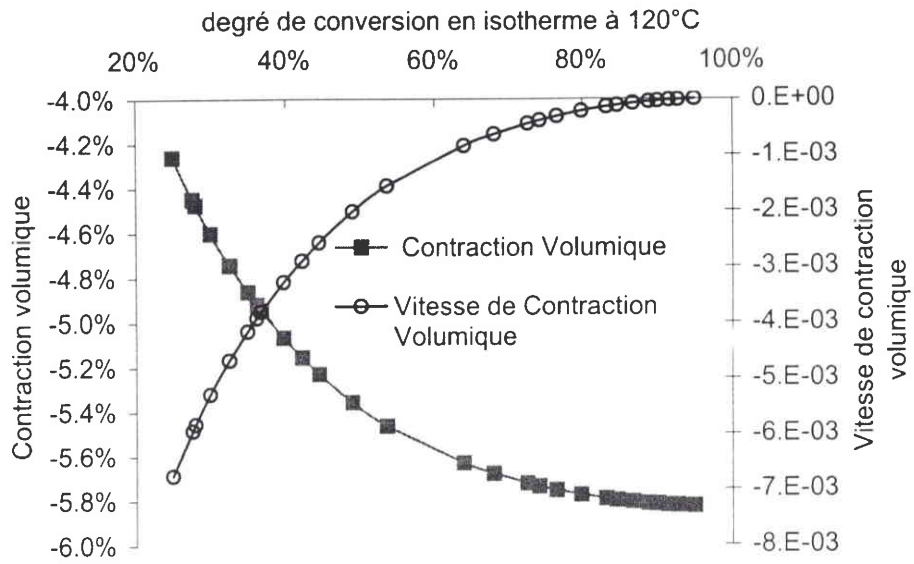


Figure III-34 : Evolution de la contraction volumique et de la vitesse de contraction volumique cours de la cuisson en isotherme à 120°C.

VI.2.c Identification du diamètre de matrice affectée par le microflambage au cours de la cuisson

Le rayon de matrice affectée par l'ondulation de microflambage a été introduit pour établir le chargement appliqué à la fibre à partir de la loi de comportement viscoélastique proposée pour la matrice. Nous proposons d'identifier ce rayon de matrice affectée en considérant que la loi de comportement de Zener appliqué à un matériau très peu visqueux (êta infini) doit aboutir aux mêmes résultats de chargement sur la fibre que ceux établis par éléments finis en élasticité. La déformation élastique équivalente obtenue avec Zener (êta matrice infini) est alors donné par la relation III-25 :

$$\varepsilon_f^{él}(t) = \frac{-(E_{0m}(t)+E_{1m}(t))}{g(t)E_f - (E_{0m}(t)+E_{1m}(t))}\,\varepsilon_m^{vol} \qquad \text{(III-25)}$$

Le paramètre g, rapport des sections de la fibre sur celle de la matrice affectée, est obtenu par calage de la déformation de la relation III-25 avec celle fournie par l'analyse élastique. L'évolution du diamètre de matrice affectée au cours de la cuisson que nous avons obtenu à partir du paramètre g est représentée sur la figure III-35 . Dans la suite de la modélisation nous considérerons que cette dimension est identique lorsque la résine est supposée élastique ou viscoélastique. Ce choix n'a aucune base physique mais il constitue une

première approche. Des calculs par éléments finis auraient pu être mis en œuvre mais vu l'approximation faite sur le comportement, l'erreur commise à ce niveau doit être raisonnable.

Sur la figure III-35 , nous observons que le diamètre de matrice affectée passe par un maximum au voisinage de la gélification (pic n° 1) puis diminue progressivement avec une légère remontée au voisinage de la vitrification (pic n° 2). Ceci est en totale cohérence avec l'évolution de la viscosité de la matrice (cf courbes d'évolution des modules G' et G'')

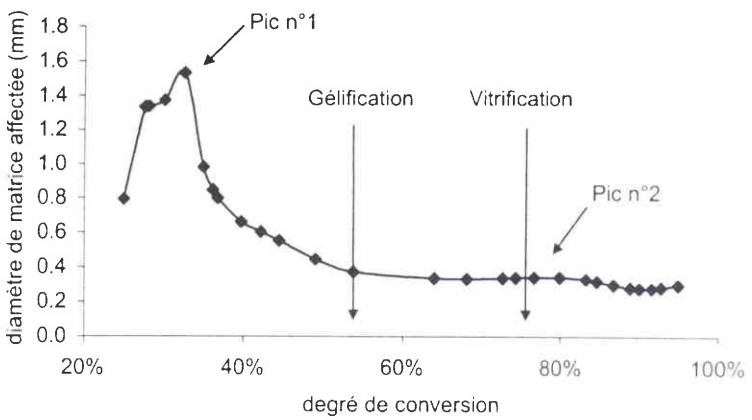


Figure III-35 : Evolution du diamètre de matrice affectée au cours de la cuisson en isotherme à 120°C.

Le paramètre g, est ainsi totalement défini. Son évolution est représentée sur la figure III-36 où l'on y distingue nettement l'influence des réactions de gélification et de vitrification.

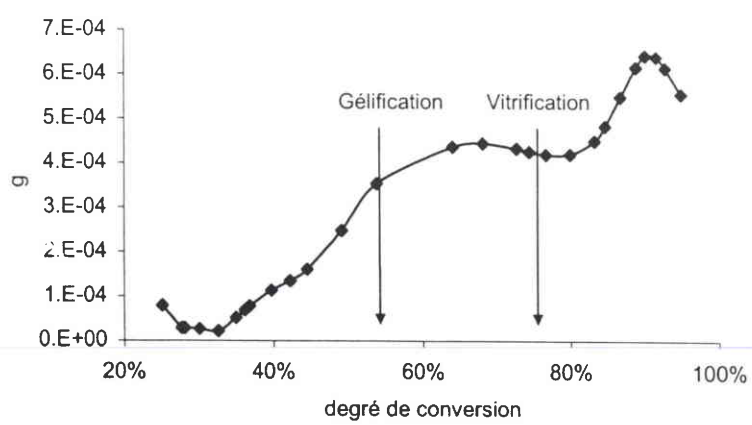


Figure III-36 : Evolution du rapport g des sections de la fibre sur celle de la matrice affectée au cours du temps pendant la cuisson en isotherme à 120°C.

Les fonctions A(t), B(t) et C(t) de l'équation différentielle du comportement de Zener sont ainsi totalement définies. Leurs évolutions sont représentées sur les figures III-37 à III-39 suivantes (temps en secondes) :

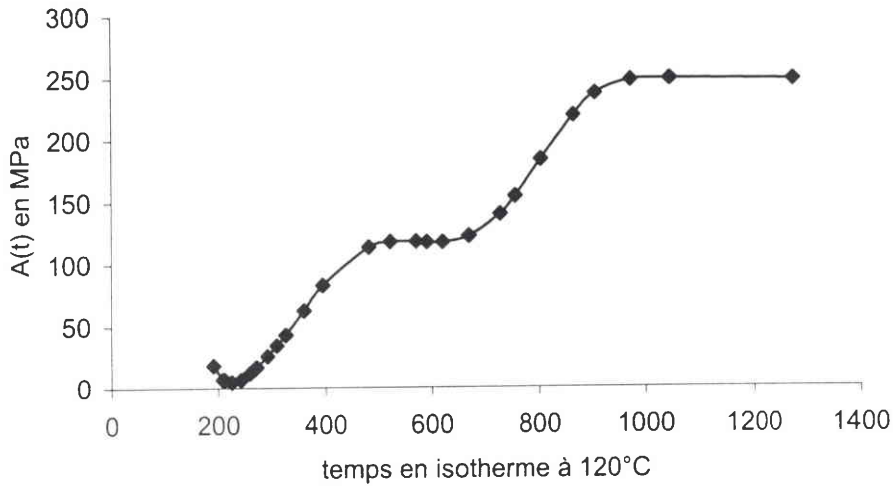


Figure III-37 : Evolution de la fonction A(t) au cours du temps pendant la cuisson en isotherme à 120°C.

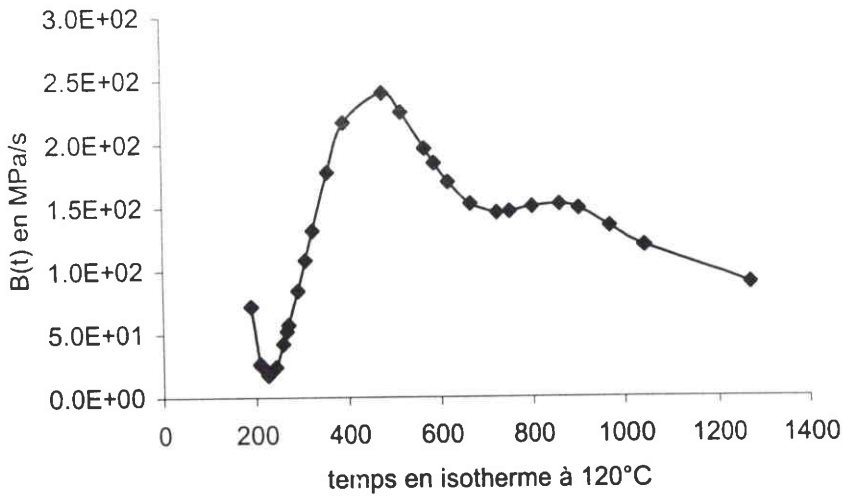


Figure III-38 : Evolution de la fonction B(t) au cours du temps pendant la cuisson en isotherme à 120°C.

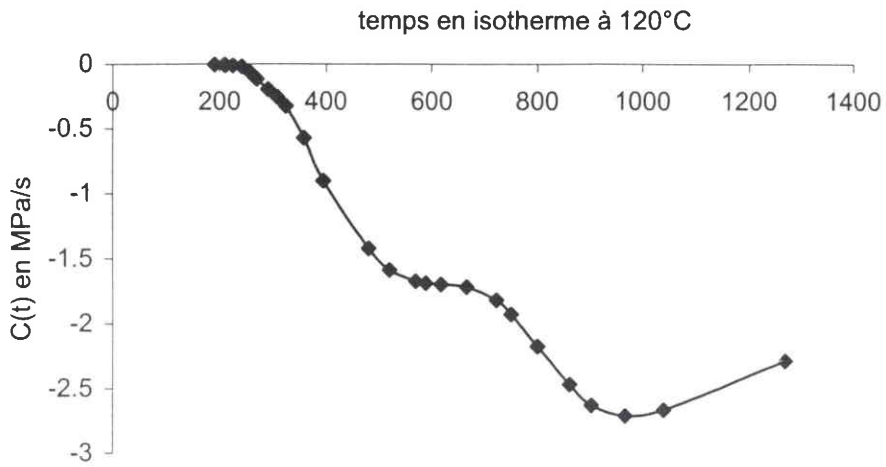


Figure III-39 : Evolution de la fonction C(t) au cours du temps pendant la cuisson en isotherme à 120°C.

VI.2.d Détermination de la déformation viscoélastique appliquée sur la fibre

Les équations différentielles proposées avec les modèles de Voigt et de Zener pour décrire le comportement viscoélastique de la résine au cours de sa cuisson sont de nature linéaire à coefficients non constants. Ces équations ne possèdent pas de solutions analytiques compte tenu de la complexité des coefficients A(t), B(t) et C(t). Nous avons employé la méthode de Runge Kutta à l'ordre 4 à pas adaptatifs pour en proposer une solution numérique de la déformation appliquée à la fibre avec la condition initiale $\varepsilon_f^{él}(t = 194) \neq 0$ (la déformation volumique de la matrice n'est plus nulle à partir de cet instant)

Par suite, le chargement P(t) appliqué sur la fibre est obtenu au moyen de la relation de Hooke (on suppose que l'on se place dans le domaine des déformations élastiques de la fibre) :

$$P(t) = E_f \varepsilon_f^{él}(t) S_f \qquad \text{(III-26)}$$

L'évolution de la déformation appliquée à la fibre est représentée sur la figure III-40 pour le modèle de Voigt et sur la figure III-41 pour le modèle de Zener. En utilisant la loi de Hooke selon la relation III-26, le chargement de compression appliqué sur la fibre est déterminé. L'évolution de la longueur d'onde viscoélastique correspondant à l'apparition de

l'instabilité donnée par la relation III-18 est tracée sur les figures III-44 et III-45 pour les modèles de Voigt et de Zener respectivement.

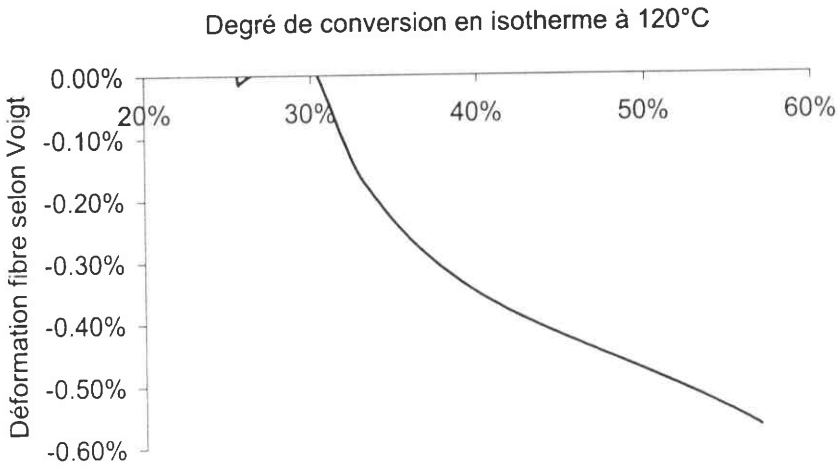


Figure III-40 : Evolution de la déformation appliquée à la fibre au cours de la cuisson en isotherme à 120°C, établie avec le modèle de Voigt.

Sur cette figure, on y note que la déformation de compression appliquée à la fibre culmine à 0.57% vers la gélification. Pour la modélisation de Zener, nous avons obtenu :

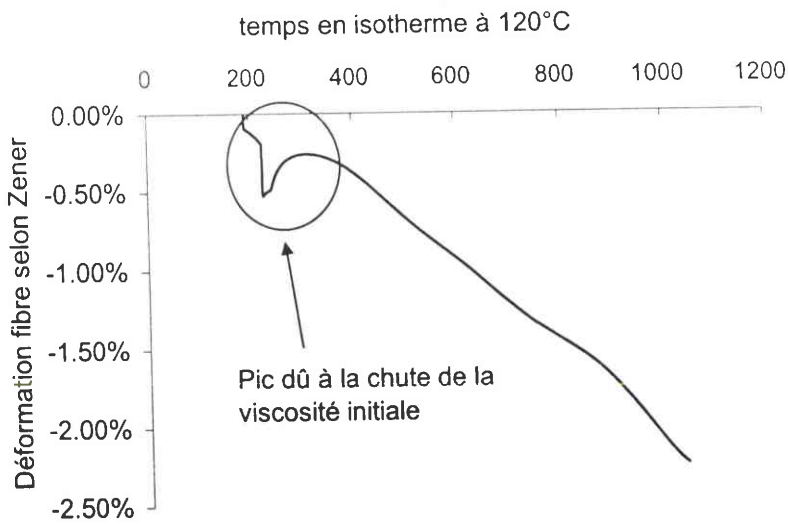


Figure III-41 : Evolution de la déformation appliquée à la fibre au cours du temps durant la cuisson en isotherme à 120°C, établie avec le modèle de Zener.

Sur cette figure, le pic de déformation observé vers 225 secondes peut être expliqué par la chute de la viscosité initiale de la résine. Cette viscosité remonte ensuite à mesure que l'on se rapproche de la réaction de gélification, puis de la vitrification, ce qui a pour effet d'augmenter la déformation appliquée à la fibre. Cela est indiqué de manière plus explicite sur le tracé de la déformation de la fibre en fonction du degré d'avancement de la réaction en isotherme à 120°C.

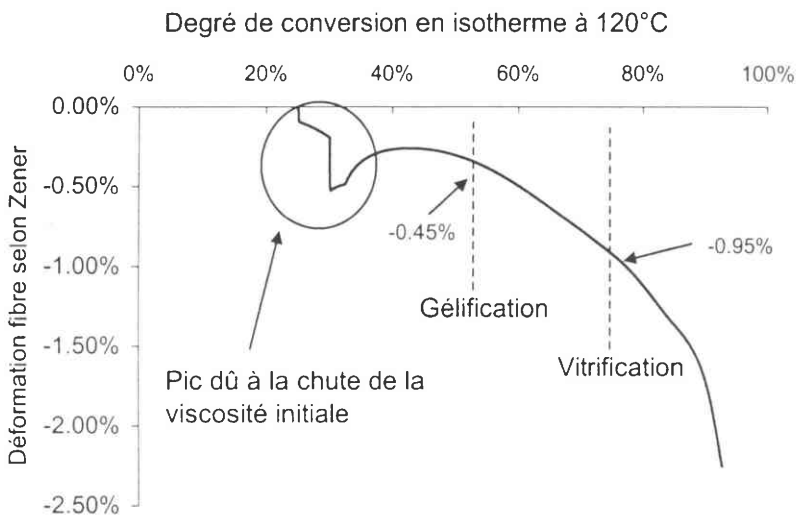


Figure III-42 : Evolution de la déformation appliquée à la fibre au cours de la cuisson en isotherme à 120°C, établie avec le modèle de Zener.

Sur la figure III-42 , la déformation de la fibre est estimée être de l'ordre de -0.45% au voisinage de la gélification et de l'ordre de -1% au voisinage de la vitrification. Ces valeurs semblent tout à fait plausibles à priori. Cette déformation évolue ensuite fortement dans la zone vitrifiée, traduisant la montée rapide de la rigidité de la matrice et atteint –2.25% pour 93% de degré de conversion. La déformation à rupture de la fibre en compression étant de l'ordre de 2.5% a ?%, ces valeurs semblent cohérentes car nous n'avons pas observé de rupture manifeste de la fibre.

Les modélisations viscoélastiques proposées avec les modèles de Voigt et de Zener établissent alors clairement l'existence d'un effet de relaxation des contraintes appliquées à la fibre, comme le montre le tracé comparatif des déformations obtenues par ces modèles avec celle obtenue en élasticité avec l'analyse par éléments finis (Abaqus) (figure III-43).

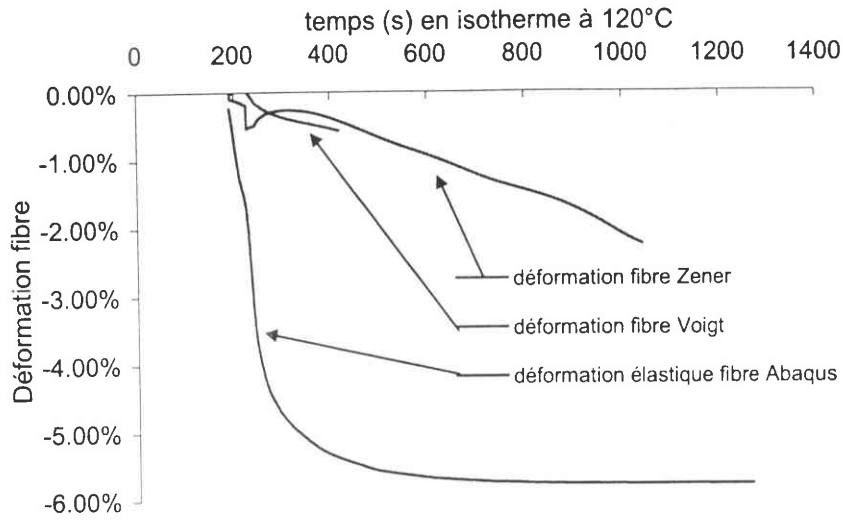


Figure III-43 : tracé comparatif de la déformation appliquée à la fibre au cours de la cuisson en isotherme à 120°C, avec l'approche élastique et viscoélastique.

VI.2.e Application à la détermination de la longueur d'onde critique

Les déformations exercées sur la fibre ayant été établies, le chargement en compression appliqué sur la fibre est déterminé au moyen de la relation III-26. Par suite, la longueur d'onde critique correspondant à l'apparition de l'instabilité de microflambage est obtenue par la relation III-18. Les résultats sont exposés sur les figures III-44 à III-45 suivantes :

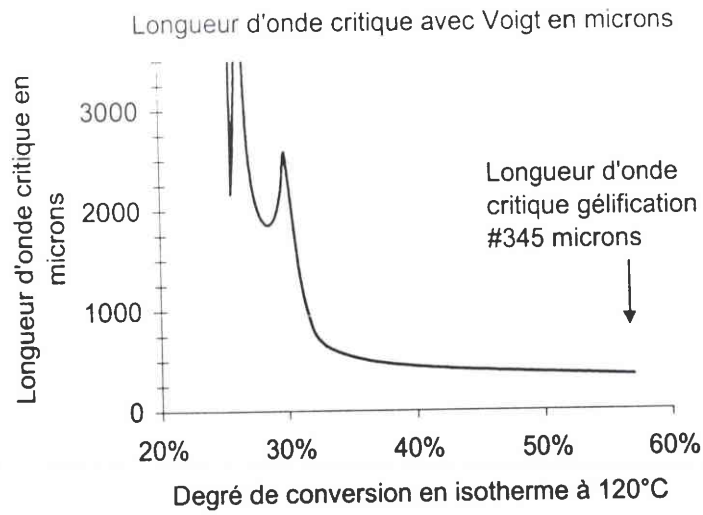


Figure III-44 : Evolution de la longueur d'onde critique en fonction du degré de conversion de la cuisson en isotherme à 120°C, selon le modèle de Voigt.

La modélisation de Voigt fait apparaître le rôle majeur de la réaction de la gélification puisque la longueur d'onde y évolue fortement pour tendre vers 340 microns. Cet aspect est retrouvé sur les résultats obtenus avec la modélisation de Zener comme le montre la figure suivante.

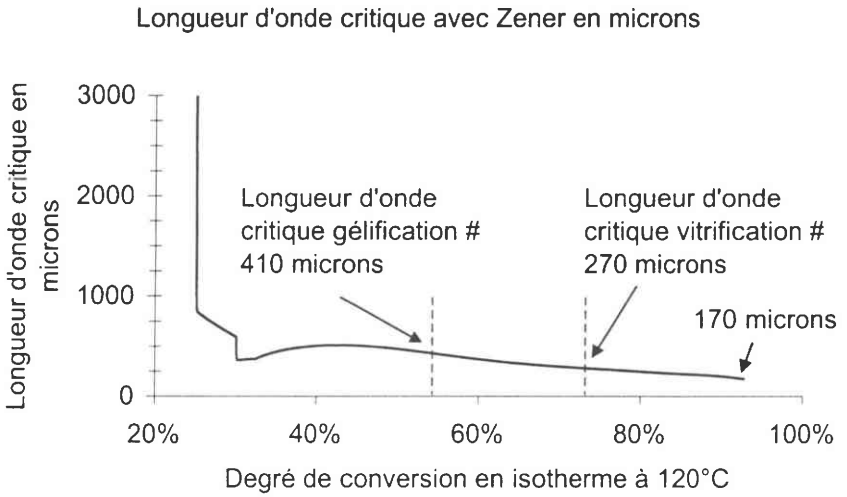


Figure III-45 : Evolution de la longueur d'onde critique en fonction du degré de conversion de la cuisson en isotherme à 120°C.

Les résultats sont très intéressants car la longueur d'onde obtenue est dans le bon ordre de grandeur de ce que nous avons relevé expérimentalement (cf tableau III-1) en particulier avec la modélisation de Zener. On y observe en effet que la longueur d'onde tend en fin de cuisson vers 170 microns. Ceci est plus explicite sur le tracé effectué en fonction de la déformation de la fibre.

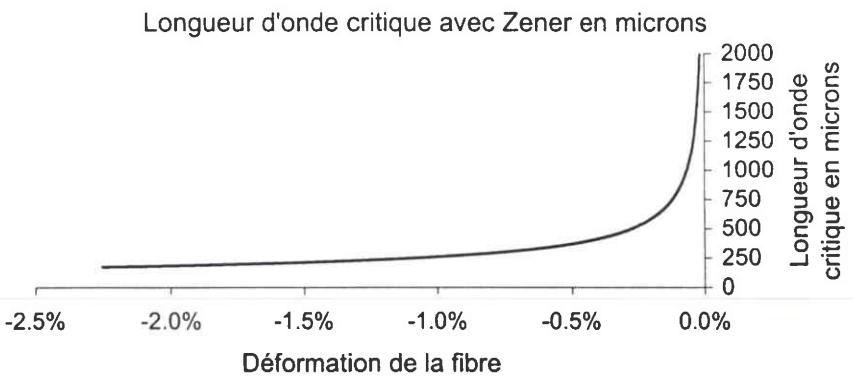


Figure III-46 : Evolution de la longueur d'onde critique en fonction de la déformation de la fibre durant la cuisson isotherme à 120°C, modélisation de Zener.

VII - Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré la possibilité de l'existence d'une instabilité de microflambage durant la phase de thermodurcissement de la résine. Cette possibilité a été cernée par l'approche monofilamentaire en élasticité à travers l'étude du préflambage linéaire pour le cas de la cuisson en isotherme à 120°C. Fort de ces résultats nous avons affiné la description de la longueur d'onde caractérisant l'apparition de l'instabilité en nous plaçant dans le contexte viscoélastique. Les travaux de BHALERAO et MOON, appliqués à notre modélisation du comportement viscoélastique de la réaction chimique de thermodurcissement par l'approche de Zener, conduisent à des résultats très satisfaisants puisque la longueur d'onde ainsi obtenue est dans le bon ordre de grandeur. De cette étude, il faut retenir en particulier le fait que l'instabilité se déclenche essentiellement au voisinage de la réaction de gélification. Ceci est en accord avec l'enregistrement vidéo où l'on y voit la fibre subir son ondulation juste après la disparition de la phase liquide de la résine (la fibre vient de cesser de se mouvoir au sein de la résine). Bien évidemment, la caractérisation finale de la longueur d'onde ne peut se satisfaire de ce type d'approche qui est basée sur le préflambage. Une étude du postflambage est nécessaire dès l'apparition d'une possibilité d'instabilité à chaud afin d'être poursuivie durant la phase finale de refroidissement.

On peut cependant s'interroger sur les possibilités de microflambage en deçà de 20% de degré de conversion. Dans cette région, la résine se présente essentiellement comme un matériau liquide visqueux avec si peu de gel formé que cela n'a pas été détectable avec les plateaux de torsion de la DMTA (il faudrait des plateaux de diamètre beaucoup plus grand pour améliorer la sensibilité, mais cela ne s'adapte plus aux dimensions du four de la DMTA.). De ce fait, dès lors que l'appareillage DMTA permet d'observer des modules non nuls, nous sommes amenés à considérer l'existence d'un matériau solide aussi mou puisse-t-il être. De plus, les données de contraction volumique fournies par le fabricant ne sont pas définies dans cette région certainement suite au fait que la mesure de la contraction volumique y est quasi infinitésimale et que le problème de la sensibilité se pose de la même manière que pour la DMTA.

Par ailleurs, dans cette région, nous sommes en présence d'un milieu ayant un comportement quasi fluide et de ce fait, toute contrainte ne peut exister qu'à travers une

considération de vitesse d'écoulement (moyennant la viscosité dynamique). La contrainte est nulle si l'écoulement est nul, soit en particulier si l'on stoppe le processus chimique dans cette zone et d'autre part, la rigidité du matériau (si l'on peut parler ainsi) est à priori trop faible pour maintenir une ondulation de la fibre. Compte tenu alors de la longueur d'onde déjà très grande (déjà supérieure à 10 mm à 25% de degré de conversion) observée en viscoélasticité vers 20% de degré de conversion, nous ne pensons pas que l'on puisse raisonnablement considérer que l'on ait apparition d'un microflambage en deçà de 20% de degré de conversion, il conviendrait plutôt de parler de macroflambage, soit avec une longueur d'onde très grande (de l'ordre de plusieurs dizaines de centimètres comme suggéré par la figure III-45).

En conclusion, le travail de ce chapitre a le mérite de nous renseigner sur le mécanisme de l'apparition de l'instabilité. Il s'agit d'une compétition entre la rigidité naissante de la matrice, qui est en train de se former, et le chargement en compression induit sur la fibre par la contraction volumique consécutive à la réaction chimique de thermodurcissement. Tous ces résultats nous incitent alors à examiner le cas plus « industriel » des stratifiés unidirectionnels à fibre longues. C'est ce que nous allons examiner dans le quatrième chapitre.

CHAPITRE IV

EXTENSION A L'ETUDE DE L'INSTABILITE DE MICROFLAMBAGE DANS LE CONTEXTE DES STRATIFIES UNIDIRECTIONNELS A FIBRES LONGUES

I - INTRODUCTION 152

II - APPROCHE EN ELASTICITE SANS GRADIENT THERMIQUE DANS L'EPAISSEUR 154

II.1 MODELE DE GRANDIDIER ET AL. 155

II.1.a Equations d'équilibre du stratifié 156

II.1.b Champ de déplacement transversal et courbe de stabilité neutre 157

II.1.c Nombre d'onde critique et charge critique de microflambage / épaisseur mésoscopique caractéristique du pli 158

II.2 APPLICATION A LA CUISSON EN ISOTHERME A 120°C 159

II.2.a Tracé comparatif des contraintes 159

II.2.b Longueurs d'ondes de l'instabilité pour différentes épaisseurs de pli 160

III - CONCLUSION 163

CHAPITRE IV

EXTENSION A L'ETUDE DE L'INSTABILITE DE MICROFLAMBAGE DANS LE CONTEXTE DES STRATIFIES UNIDIRECTIONNELS A FIBRES LONGUES

I - Introduction

Les études expérimentales et les modèles mécaniques des chapitres précédents ont permis d'appréhender le mécanisme de microflambage dans le cas de l'éprouvette monofilamentaire. Nous savons maintenant que l'instabilité se déclenche à chaud, durant la phase de gélification de la réaction chimique de thermodurcissement de la résine époxy, avec la possibilité de pouvoir se propager lors de la phase finale de refroidissement. Fort de ces résultats plutôt satisfaisants, nous proposons dans ce chapitre une extension au cas plus courant des matériaux composites stratifiés unidirectionnels à fibres longues. Les analyses expérimentales effectuées par SHUERCH (1966), sur des stratifiés après leur cuisson, ont montré que si la fraction volumique des fibres est supérieure à 25%, les fibres présentent une ondulation sous une forme coopérative. Cette ondulation en phase est celle couramment constatée dans les stratifiés puisque la fraction volumique de fibres y est généralement de l'ordre de 60% à 70%. Les photographies des figures IV-1 et IV-2 ci-dessous illustrent un exemple de microflambage en phase que nous avons reconstitué en simulant une fraction volumique de fibre supérieure à 25% à partir d'une cuisson d'une éprouvette multifilamentaire puisque composée d'une mèche de 4 à 5 fibres très voisines les unes des autres. La figure IV-3 est un autre exemple de microflambage en phase mais pour un nombre bien plus important de fibres.

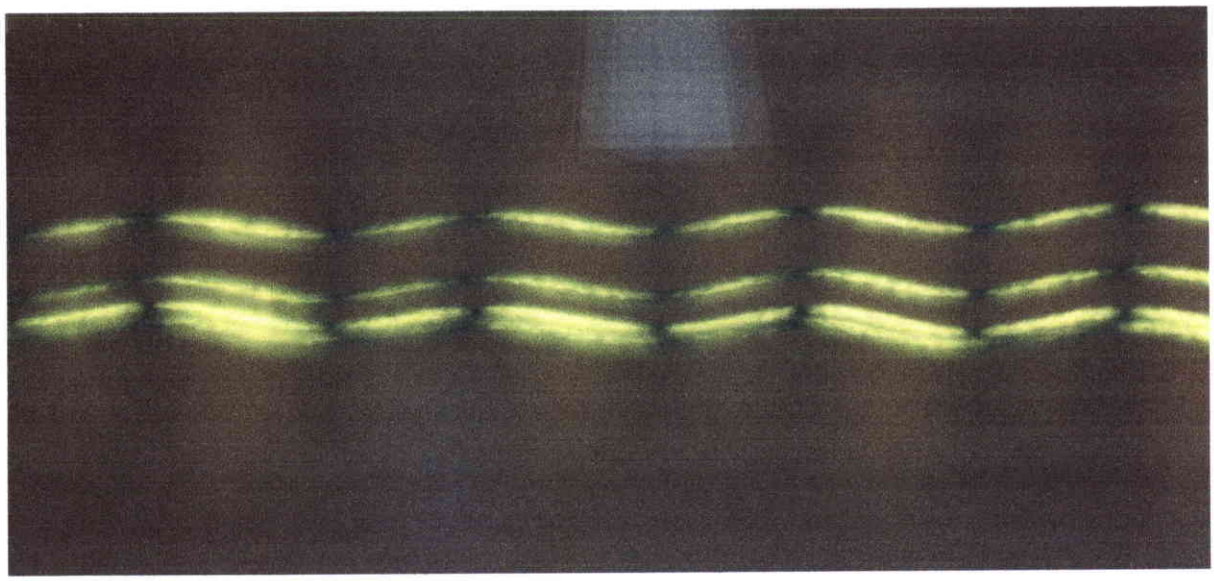


Figure IV-1 : Illustration, par observation en lumière polarisée, du mode de microflambage en phase avec passage du monofilamentaire vers une équivalence stratifié (4 fibres de carbone T300 dans une matrice époxy, cuisson 2h à 100°C + 2h à 140°C) grossissement 300 fois ; la longueur d'onde observée est de l'ordre de 220 microns.

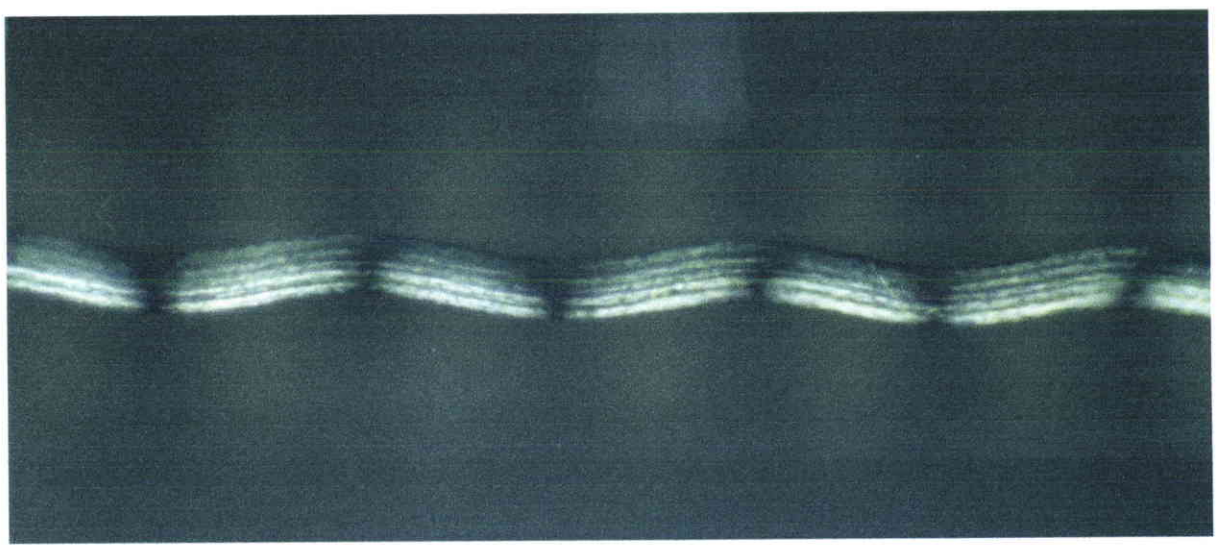


Figure IV-2 : Exemple de microflambage en phase observé sur une mèche de 5 fibres placées dans une éprouvette de matrice époxy (cuisson 2h à 100°C + 2h à 140°C) grossissement 400 fois ; la longueur d'onde observée est de l'ordre de 220 microns.

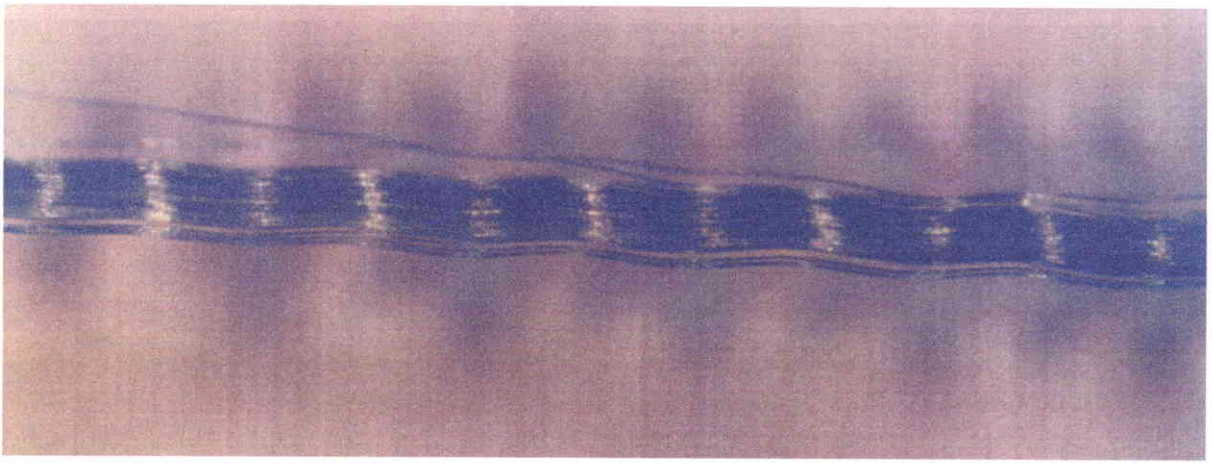


Figure IV-3 : Exemple de microflambage en phase observé sur une mèche de n fibres placées dans une éprouvette de matrice époxy (cuisson 2h à 100°C + 2h à 140°C) grossissement 200 fois ; la longueur d'onde observée est de l'ordre de 220 microns.

Dans le contexte du stratifié, GRANDIDIER et al. (1992) ont établi que le mécanisme de microflambage résulte d'une ondulation coopérative affectée par l'épaisseur des plis dont les fibres sont orientées à zéro degré par rapport à la direction du chargement. Ils ont également établi l'influence de la séquence d'empilement des plis sur l'instabilité. De la même manière que dans le cas de l'étude de l'éprouvette monofilamentaire (ou composite monofilamentaire), l'approche élastique est développée en premier lieu. Le modèle de microflambage développé à Metz a été amélioré pour prendre en compte l'évolution du chargement de compression au cours de la réaction chimique de thermodurcissement de la résine ainsi que l'évolution de ses caractéristiques mécaniques.

II - Approche en élasticité sans gradient thermique dans l'épaisseur

La matrice époxy est supposée posséder ici un comportement élastique. Tout comme dans le cas de l'analyse monofilamentaire, cette hypothèse est basée sur la rapidité de la croissance du module élastique, laissant de ce fait peu de temps aux effets visqueux. Nous savons déjà à travers l'étude du monofilamentaire que ce type d'approche est un premier pas vers la quantification de l'instabilité de microflambage et que les résultats obtenus sont d'un ordre de grandeur satisfaisant.

Nous formulons également une deuxième hypothèse qui suppose l'existence d'un gradient thermique nul à travers l'épaisseur du pli. Cela signifie donc que la température est considérée constante dans le stratifié et que de ce fait elle générera la même contraction chimique de thermodurcissement en tout point du pli. Le chargement en compression alors appliqué sur les fibres est supposé constant à l'intérieur du stratifié. C'est une hypothèse forte mais la prise en compte d'un gradient thermique nécessite la résolution du problème de thermique ce qui représente un travail non trivial et qui nécessite une étape de caractérisation thermique lourde à mettre en œuvre. Rappelons que l'objectif de notre travail est d'évaluer les possibilités de microflambage. La modélisation fine du mécanisme constitue un second travail de thèse. De plus, nous supposons également que le stratifié est exempt de toute porosité.

Ainsi que nous pouvons le voir sur les photographies des figures IV-1 à IV-3, le mécanisme de microflambage (flexion de la fibre) induit un état de cisaillement dans la matrice comme schématisé sur la figure IV-4 :

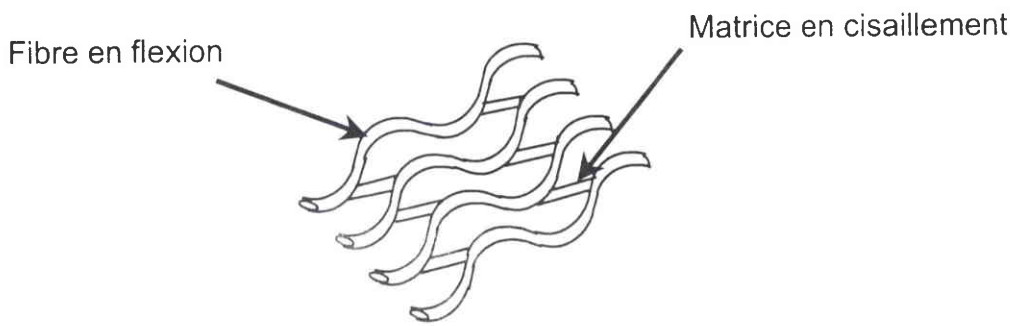


Figure IV-4 : Etat de cisaillement induit dans la matrice époxy par le mode de flambage en phase des fibres dans un stratifié.

II.1 Modèle de GRANDIDIER et al.

GRANDIDIER et al. (1992) ont proposé une forme particulière pour la recherche du mode d'instabilité élastique. Cette forme est dépendante des conditions aux limites imposées sur les faces supérieures et inférieures du pli à 0° sujet à l'instabilité. De ce fait, le champ de déplacement transverse v de la fibre à l'intérieur d'un pli d'épaisseur h va être une fonction des 2 paramètres x et y comme représenté sur la figure IV-5 suivante :

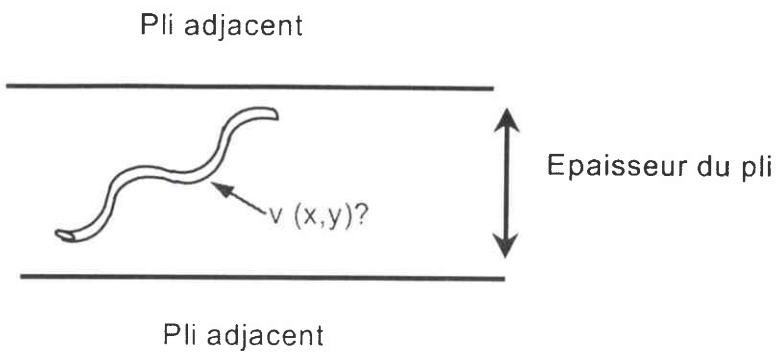


Figure IV-5 : Définition du champ de déplacement transverse de la fibre au sein du pli.

La variable x représente la position du point considéré le long de la fibre et y représente la position dans la direction transverse.

II.1.a Equations d'équilibre du stratifié

Dans ce contexte, l'équation d'équilibre proposée par GRANDIDIER et al. a la forme suivante :

$$E_f \frac{d_f}{4} \frac{\partial^4 v}{\partial x^4} - \left(\frac{G_m}{f(1-f)} - \sigma_f \right) \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \frac{E_m}{f(1-f)(1-\nu_m^2)} \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = 0 \qquad \text{(IV-1)}$$

Le premier terme de cette équation représente la flexion microscopique de la fibre, E_f et d_f étant respectivement le module d'Young et le diamètre de la fibre. Le deuxième terme décrit la réponse de la matrice à travers le module de cisaillement G_m de celle-ci. Le troisième terme représente le chargement déstabilisateur agissant sur la fibre et supposé constant à travers l'épaisseur du pli. Le dernier terme représente la réaction de la matrice générée par un gradient de déplacement à l'échelle mésoscopique du pli.

Il est choisi d'approcher le champ de déplacement sous la forme du produit d'une fonction d'amplitude, définie à travers l'épaisseur du pli, avec une fonction sinusoïdale dans la direction de la fibre comme indiqué par l'équation IV-2 où α représente le nombre d'onde.

$$v(x,y) = V(y) \sin(\alpha x) \qquad \text{(IV-2)}$$

Ceci semble naturel au vu des images présentées sur les figures IV-1, IV-2 et IV-3.

La fonction d'amplitude V(y) doit satisfaire l'équation différentielle obtenue en remplaçant l'équation IV-2 dans l'équation d'équilibre IV-1. Par suite, l'équation d'équilibre conduit alors à :

$$B\frac{d^2V(y)}{dy^2} + CV(y) = 0 \qquad \text{(IV-3)}$$

$$B = \frac{-E_m}{G_m(1-\nu_m^2)} \qquad C = \alpha^2\left[\frac{f(1-f)\alpha^2 E^f r_{gf}^2}{G_m} + 1 - \sigma_f\frac{f(1-f)}{G_m}\right] \qquad r_{gf} = \sqrt{\frac{I_f}{S_f}}$$

où I_f désigne le moment quadratique de la fibre et S_f la section de la fibre.

II.1.b Champ de déplacement transversal et courbe de stabilité neutre

Prenons l'exemple d'un pli à l'intérieur du stratifié, le champ de déplacement est supposé bloqué à l'interface supérieure et inférieure de ce pli avec les plis voisins d'orientation différente. Un tel pli est dit « bloqué-bloqué ». Les conditions aux limites suivantes sont alors imposées pour la détermination de V(y) : $V(h) = V(0) = 0$ où h désigne l'épaisseur du pli. Compte tenu alors de l'équation différentielle IV-3 que doit vérifier la fonction d'amplitude V(y), nous proposons de la rechercher sous la forme : $V(y) = A \sin(ky)$ avec k représentant le nombre d'onde transverse. La prise en compte des conditions limites associées au cas d'un pli bloqué - bloqué à l'intérieur du stratifié conduit alors à l'expression suivante du champ de déplacement recherché :

$$v(x,y) = A \sin\left(\frac{\pi}{h} y\right) \sin(\alpha x) \qquad \text{(IV-4)}$$

L'utilisation de cette forme du champ de déplacement dans l'équation d'équilibre IV-1 du stratifié conduit alors à une équation linéaire en σ_f, ce qui aboutit à l'expression suivante de la contrainte appliquée à la fibre :

$$\sigma_f = \left[\frac{1}{\alpha^2}\frac{\pi^2 E_m}{f(1-f)h^2(1-\nu_m^2)} + \frac{G_m}{f(1-f)} + \alpha^2 E_f r_{gf}^2\right] \qquad \text{(IV-5)}$$

σ_f est ainsi une fonction du nombre d'onde longitudinal α. Ceci est l'équation représentative de la courbe de stabilité neutre et l'instabilité est par définition atteinte pour la valeur minimale de σ_f définit par la relation $\frac{d\sigma_f(\alpha)}{d\alpha} = 0$. Le nombre d'onde critique est celui qui correspond à la charge critique.

II.1.c Nombre d'onde critique et charge critique de microflambage / épaisseur mésoscopique caractéristique du pli

Le calcul du minimum de la courbe de stabilité neutre conduit alors aux expressions suivantes pour le nombre d'onde critique et la contrainte critique correspondante.

$$\alpha_{critique} = \sqrt[4]{\frac{E_m}{E_f(1-\nu_m^2)f(1-f)}}\sqrt{\frac{\pi}{\mathbf{H}r_{gf}}} \qquad \text{(IV-6)}$$

$$\sigma_{fibre\ critique} = \frac{G_m}{f(1-f)} + \frac{2\pi r_{gf}}{\mathbf{H}}\sqrt{\frac{E_m E_f}{(1-\nu_m^2)f(1-f)}} \qquad \text{(IV-7)}$$

Il est important de noter que le nombre d'onde critique dépend naturellement des caractéristiques microscopiques de la fibre à travers son diamètre mais aussi et surtout d'un nouveau paramètre, l'épaisseur mésoscopique caractéristique du pli **H**. Cette épaisseur H tient compte à elle seule des effets des conditions aux limites imposées sur chacune des faces du pli considéré. GRANDIDIER et al. ont montré que H est une grandeur représentative de la distribution de l'amplitude du microflambage à travers l'épaisseur du pli comme illustré sur la figure IV-6 suivante.

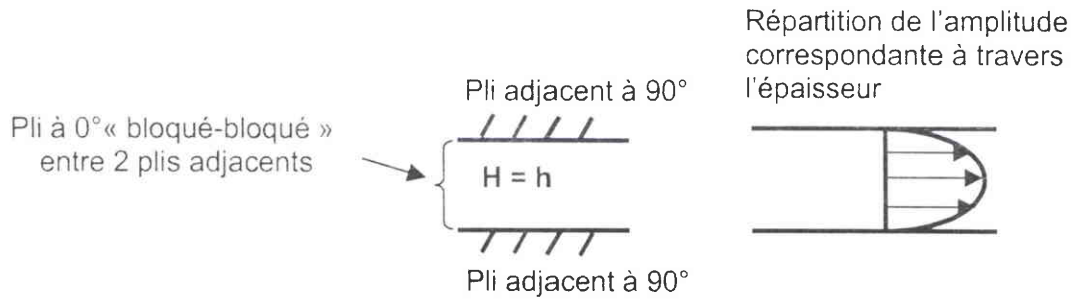


Figure IV-6 : Identification de l'épaisseur mésoscopique caractéristique H dans le cas d'un pli pris à l'intérieur du stratifié et description de la fonction d'amplitude correspondante V(y) à travers l'épaisseur.

Comme vu précédemment à l'équation IV-4, la fonction d'amplitude est de forme sinusoïdale compte tenu des conditions aux limites imposées sur les bords du pli. Dans le cas où le pli se situe sur l'une des faces extérieures, l'épaisseur caractéristique H est grande et supérieure à 2h. Le microflambage se développe près du bord où une couche limite apparaît.

II.2 Application à la cuisson en isotherme à 120°C

II.2.a Tracé comparatif des contraintes

Afin de comparer les résultats de l'étude du cas monofilamentaire avec celui du stratifié, nous avons repris les résultats de l'analyse de la DMTA obtenus dans le cas de la cuisson en isotherme à 120°C pour les appliquer au stratifié. Il s'agit donc d'une approche faite en élasticité et appliquée à un matériau ne présentant pas de gradient thermique. La contrainte critique de microflambage telle que définie par l'équation IV-7 est alors comparée à celle appliquée sur la fibre par la contraction de la réaction chimique de thermodurcissement et définie précédemment au chapitre III. C'est une première approche car, en toute rigueur, il aurait fallu calculer la contrainte de compression en tenant compte de l'influence des fibres voisines, par exemple en reconstituant un cylindre de matrice entourant la fibre dont la dimension est telle que la fibre y représente la fraction volumique d'un stratifié, ou en modélisant plusieurs fibres. Par souci de simplification, nous nous sommes contentés des résultats précédents.

La figure IV-7 illustre un exemple d'une telle comparaison et l'on y voit que la contrainte exercée par la contraction de la résine est largement supérieure à la contrainte critique nécessaire au déclenchement de l'instabilité. Ce fait est vérifié pour toutes les épaisseurs usuelles des plis pouvant constituer un stratifié (de 0.1 mm à 3 mm)

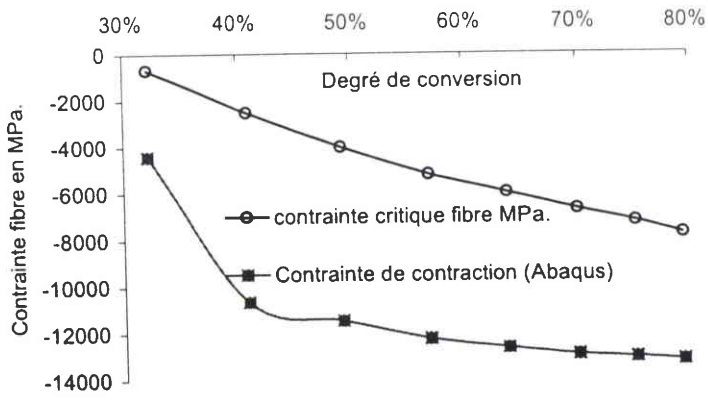


Figure IV-7 : Tracé comparatif de la contrainte critique de microflambage pour un pli de 0.2 mm d'épaisseur et de la contrainte réelle appliquée à la fibre par la contraction de la résine époxy lors de cette cuisson (cuisson isotherme à 120°C).

La longueur d'onde de l'instabilité de microflambage a donc pu être recherchée pour différentes épaisseurs usuelles de pli.

II.2.b Longueurs d'ondes de l'instabilité pour différentes épaisseurs de pli

Dans le cas d'un pli situé à l'intérieur du stratifié, conformément à l'application de l'expression du nombre d'onde critique définit par l'équation IV-6, nous avons obtenus les résultats suivants (figures IV-8 à IV-13) :

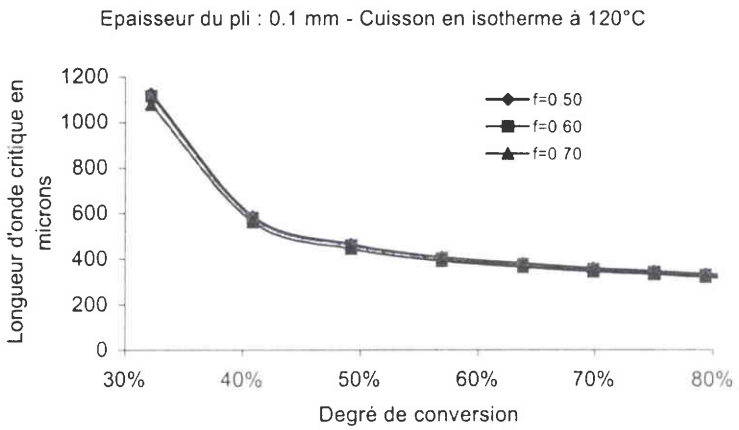


Figure IV-8 : Evolution de la longueur d'onde critique au sein d'un pli de 0.1 mm d'épaisseur en fonction du degré de conversion de la cuisson en isotherme à 120°C.

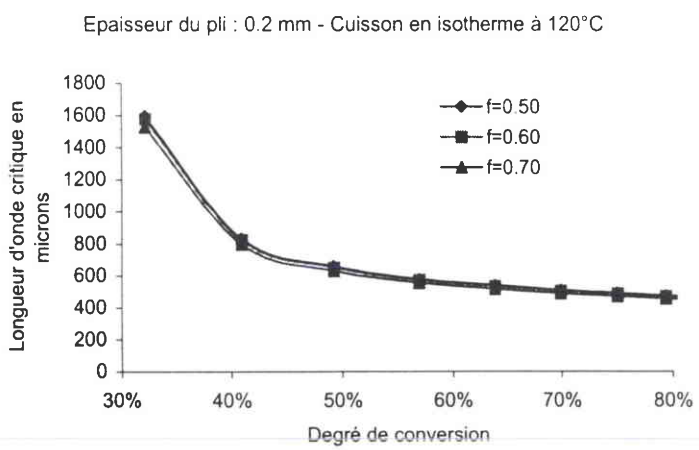


Figure IV-9 : Evolution de la longueur d'onde critique au sein d'un pli de 0.2 mm d'épaisseur en fonction du degré de conversion de la cuisson en isotherme à 120°C.

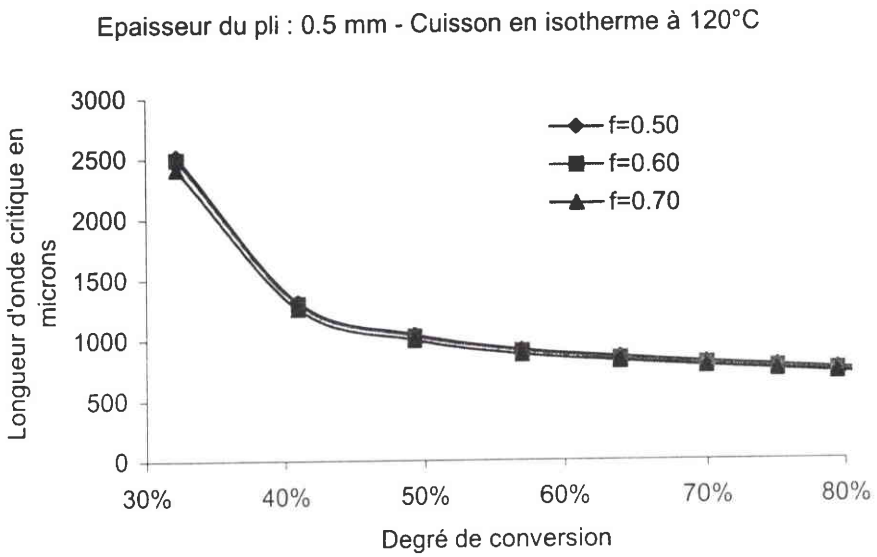


Figure IV-10 : Evolution de la longueur d'onde critique au sein d'un pli de 0.5 mm d'épaisseur en fonction du degré de conversion de la cuisson en isotherme à 120°C.

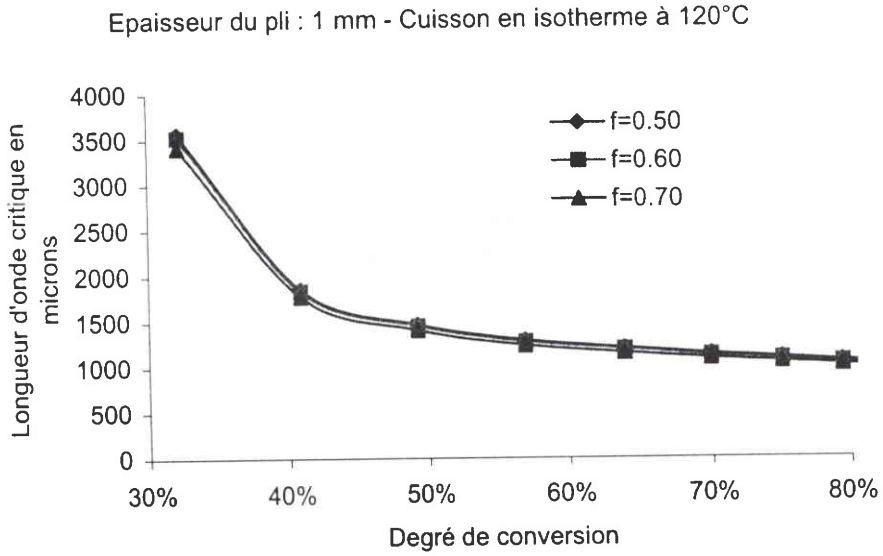


Figure IV-11 : Evolution de la longueur d'onde critique au sein d'un pli de 1 mm d'épaisseur en fonction du degré de conversion de la cuisson en isotherme à 120°C.

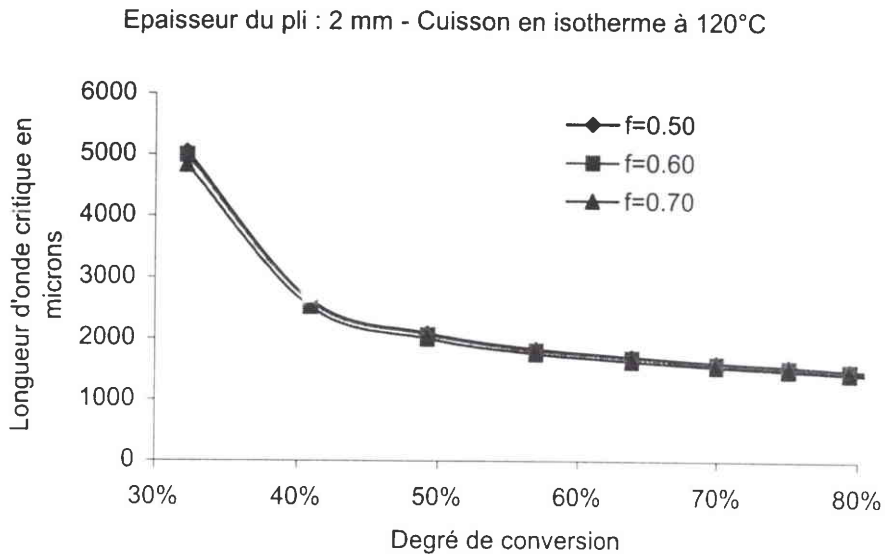


Figure IV-12 : Evolution de la longueur d'onde critique au sein d'un pli de 2 mm d'épaisseur en fonction du degré de conversion de la cuisson en isotherme à 120°C.

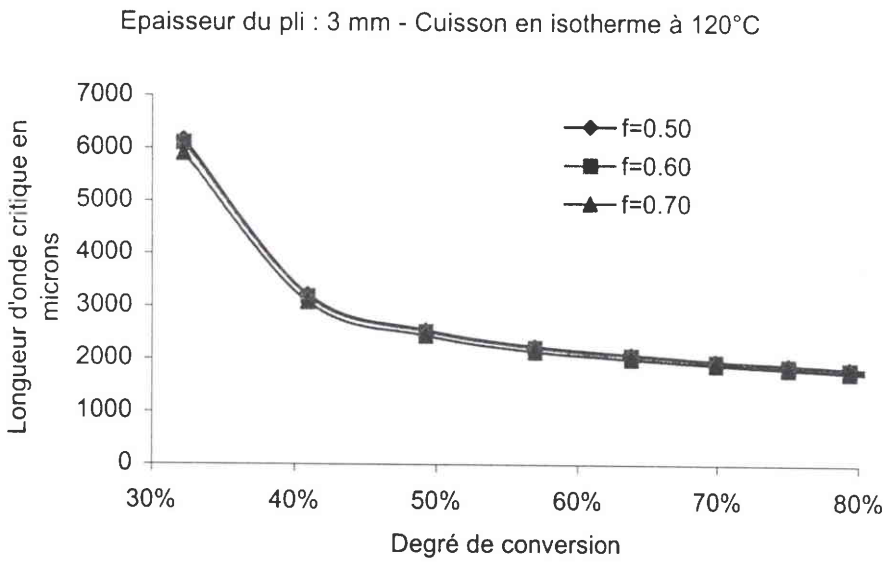


Figure IV-13 : Evolution de la longueur d'onde critique au sein d'un pli de 3 mm d'épaisseur en fonction du degré de conversion de la cuisson en isotherme à 120°C.

III - Conclusion

Les résultats que nous avons obtenu sont en cohérence avec ceux de l'analyse monofilamentaire. On y retrouve en effet l'importance de la réaction de la gélification puisque la longueur d'onde de l'instabilité n'évolue plus de façon significative lorsque l'on se situe en phase gélifiée (c'est à dire pour un degré de conversion supérieur à 55%). Il est à noter que selon cette approche en élasticité, la déformation élastique appliquée à la fibre est déjà de l'ordre de 1.5% à 1.6% au point de gélification. A cet instant, la longueur d'onde de l'instabilité est alors comprise entre 600 et 2200 microns selon l'épaisseur considérée pour le pli. Ces résultats sont à rapprocher de ceux observés par l'analyse expérimentale de PALUCH (1994). Ce dernier a en effet établi au moyen d'une succession de coupes transversales du pli et d'une analyse statistique appropriée, le cheminement tridimensionnel des fibres de carbone T300 au sein d'un matrice époxy 914. La figure IV-14 illustre la vue en perspective ainsi obtenue par PALUCH.

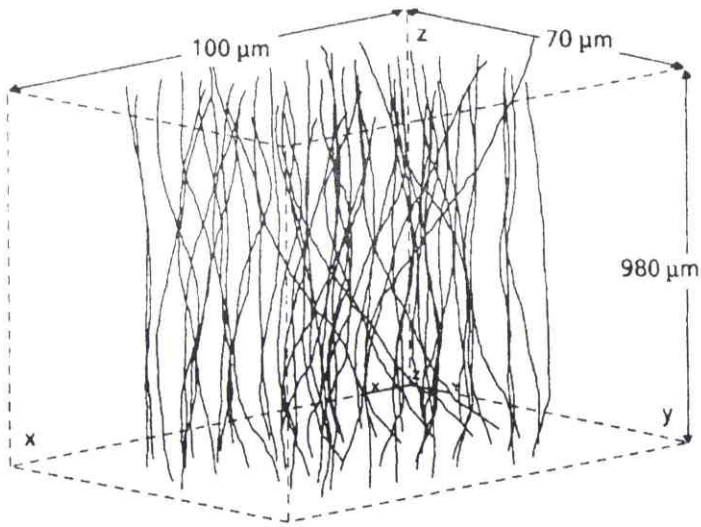


Figure IV-14 : Vue en perspective reconstituée par PALUCH du cheminement des fibres de carbone T300 dans une matrice époxy 914.

L'analyse des résultats expérimentaux de PALUCH a conduit à la détermination d'une longueur d'onde de microflambage, observée après cuisson, comprise entre 1200 et 2300 microns. Notre approche du préflambage linéaire est de ce fait assez satisfaisante puisque la longueur d'onde caractéristique de l'apparition de l'instabilité est dans le bon ordre de

grandeur. Bien sur et comme expliqué au chapitre précédent, la finalisation de la détermination de la longueur d'onde nécessite la prise en compte des phénomènes de post-flambage intervenant encore à chaud mais aussi lors de la phase finale de refroidissement. De plus, la résine que nous utilisons n'a pas la même cinétique de cuisson compte tenu de sa formulation chimique différente de celle de la résine 914.

Par ailleurs, vu les bons résultats de l'approche monofilamentaire avec la prise en compte du comportement viscoélastique de la résine durant sa cuisson, une étude dans ce contexte reste encore à faire dans le cas du stratifié. Les temps de relaxation étant faibles (de l'ordre de quelques dixièmes de secondes au voisinage de la gélification), nous pensons en particulier à un effet possible de la vitesse d'écoulement de la résine sous la forme d'un chargement en compression de la fibre induit par la contrainte de cisaillement de l'écoulement visqueux et dont l'expression est du type :

$$\sigma_{fibre} = \mu \frac{\partial V_x}{\partial y}$$

où V_x représente la vitesse d'écoulement de la résine dans le sens de la fibre.

CONCLUSION

Identification du microflambage à chaud

Nous savons maintenant, grâce aux études effectuées dans les chapitres précédents, que le phénomène de microflambage, ou encore flambage à l'échelle microscopique de la fibre, se produit durant la réaction chimique de thermodurcissement de la résine époxy. Les diverses approches réalisées tant sur le cas de l'éprouvette monofilamentaire que dans le cas du stratifié ont mis en avant le rôle fondamental du changement de phase engendré par la réaction de gélification de la résine. Cette réaction est le point de départ de l'apparition de l'instabilité de microflambage. Cette instabilité se traduit par la naissance d'une ondulation de la fibre sous une forme quasiment sinusoïdale. Elle est le résultat de la compétition entre le chargement en compression appliqué à la fibre, par la contraction de la résine durant son thermodurcissement, et la rigidité de la matrice que l'on est en train de former. Une rigidité insuffisante de la matrice permet la déstabilisation de la fibre par le chargement en compression engendré par la formation de la même matrice.

Notre étude s'est placée dans le contexte du préflambage linéaire, c'est à dire que nous avons recherché le point d'apparition de l'instabilité de microflambage en recherchant le champ de déplacement transversal de la fibre sous une forme sinusoïdale non nulle à partir des équations d'équilibre du système fibre - matrice. Les résultats de l'analyse rhéologique DMTA, appliquée à la cuisson en isotherme à 120°C, nous ont permis d'approcher la loi de comportement de la résine durant la réaction chimique de thermodurcissement. La modélisation viscoélastique par les schémas de Voigt et de Zener en particulier aboutit à des résultats très satisfaisants puisque nous avons obtenus dans le cas de l'éprouvette monofilamentaire une longueur d'onde de l'apparition de l'instabilité très proche de celle observée en fin de cuisson.

De la même manière, l'application des résultats de la DMTA au cas du stratifié conduit à une longueur d'onde encore assez proche de ce qui a été observé

expérimentalement par PALUCH. Bien que le stratifié employé par PALUCH ne possède pas la même résine époxy que celle que nous avons caractérisée, il est important de noter que la longueur d'onde va en augmentant avec l'épaisseur du pli considéré. Ceci peut-être expliqué par un effet de voisinage des fibres de plus en plus prépondérant à mesure que l'épaisseur du pli augmente.

Cette compréhension et modélisation du mécanisme de microflambage conduit à nous poser les questions suivantes. Peut-on éviter le microflambage et dans le cas contraire, quels en sont les conséquences en termes de contraintes résiduelles et d'incidence sur les caractéristiques mécaniques du stratifié (module élastique, résistance à la rupture...)

Peut-on éviter le microflambage ?

Pour les composites à faible épaisseur, la réponse est oui il est possible d'éviter le microflambage. Nous avons vu au chapitre de l'étude du refroidissement dans la partie consacrée à la confirmation par des cuissons d'éprouvettes monofilamentaires que le cycle de cuisson avait un rôle prépondérant dans le déclenchement de l'instabilité de microflambage. En effet, 2 cycles de cuissons différents par leur temps de cuisson ont été employés tout en conservant la même phase finale de refroidissement. Le cycle long d'une durée de cuisson de 8 heures (2h à 80°C + 2h à 100°C + 2h à 140°C) n'a pas engendré de microflambage alors que cela fût le cas pour le cycle court dont la durée de cuisson était de 4 heures (2h à 100°C + 2h à 140°C).

Il existe donc une première possibilité qui consiste à augmenter le temps de cuisson de sorte que la contraction chimique de thermodurcissement, responsable du chargement en compression déstabilisateur de la fibre, évolue lentement par rapport à l'évolution de la rigidité de la matrice que l'on est en train de former. Il s'agit là d'une solution simple à mettre en œuvre mais qui n'est pas très économique. Elle consomme plus d'énergie et surtout elle n'est pas très productive car le temps d'occupation des fours est plus long. Une telle solution a donc peu de chances d'être convaincante pour une application industrielle.

La deuxième possibilité s'inspire de la notion de compétition existant entre la contraction de la résine et la rigidité de la matrice que l'on obtient. La formulation chimique de la résine époxy étant composée d'un mélange résine, durcisseur et accélérateur, on pourrait imaginer contrôler la catalyse à travers les propriétés de l'accélérateur. Il s'agit alors d'établir la formulation chimique d'un accélérateur dont l'objectif est d'assurer une évolution de la contraction volumique en cohérence avec l'évolution de la rigidité de la matrice afin d'éviter tout risque de microflambage pour le cycle de cuisson demandé ; le choix du cycle de cuisson étant imposé par les considérations de qualité du produit réalisé, qualité directement dépendante du degré de conversion de la résine.

Il est sans doute possible de développer une nouvelle formulation de la catalyse afin de supprimer ou tout au moins d'atténuer le phénomène de microflambage. Nous ne sommes pas en mesure de proposer une telle formulation et ce n'est pas notre propos dans ce travail. Une autre possibilité serait d'imaginer un moyen d'appliquer une pré-tension sur les fibres, de sorte que celle-ci s'annule par la suite sous la compression engendrée par la contraction de la résine. Si cela paraît envisageable à mettre en œuvre pour des formes de structures simples, cela est loin d'être le cas pour des structures à surfaces gauches.

En revanche pour les composites épais, la température au centre du composite est la conséquence des échanges thermiques et de l'aspect exothermique de la réaction de thermodurcissement. Bien que des gradients thermiques faibles soient appliqués à l'extérieur, la température à l'intérieur peut s'élever rapidement et la contraction de la résine peut alors devenir très importante.

Proposition d'une modélisation prédictive du défaut

Ainsi que nous l'avons vu au chapitre II, la réaction chimique de thermodurcissement de la résine époxy est de nature exothermique tout en possédant une cinétique thermoactivable. C'est la raison pour laquelle les éprouvettes monofilamentaires présentaient une coloration de plus en plus foncée à mesure que la température de cuisson allait en augmentant (ceci a d'ailleurs rendu impossible toute observation microscopique de la fibre au sein de la matrice formée avec une cuisson isotherme à 120°C). On comprend ainsi que

l'action exothermique conjuguée avec l'effet massique de l'éprouvette ou du stratifié, soit de nature à favoriser la présence d'un gradient thermique dans l'épaisseur. La réaction étant thermoactivable il en résulte de ce fait également un gradient de degré de conversion à travers l'épaisseur. Il apparaît alors un gradient de chargement en compression des fibres consécutif au gradient de degré de conversion existant à travers l'épaisseur. La figure 1 suivante illustre la notion de gradient thermique présent dans l'épaisseur du stratifié.

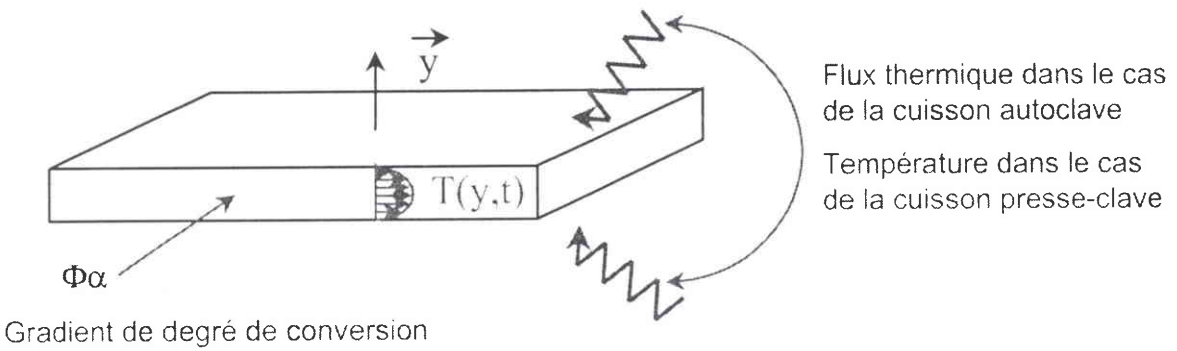


Figure 1 : Illustration du gradient thermique présent dans l'épaisseur du stratifié

En dépit de leur forte non-linéarité, les équations de la thermique peuvent être résolues sans prendre en compte la mécanique. Ces équations nous renseignent sur l'histoire de l'évolution thermique dans le matériau. Ainsi qu'il l'est couramment supposé dans la littérature, les champs thermiques ne dépendent pas des dimensions longitudinales et transversales du stratifié, seul le gradient à travers l'épaisseur est important. Le flux thermique est perpendiculaire à la surface moyenne (direction y) et est influencé par les conditions aux limites fixées sur les faces supérieures et inférieures du stratifié (conditions en température pour le procédé press-clave et conditions en flux pour le procédé autoclave). Avec ces restrictions l'équation locale de la thermique est :

$$-\rho C \frac{\partial T(y,t)}{\partial t} + K \frac{\partial^2 T(y,t)}{\partial y^2} + \rho H_r \frac{d\alpha}{dt} = 0 \qquad (1)$$

où t représente le temps, ρ la densité homogénéisé du composite, C la capacité thermique homogénéisé, T(y,t) le champ de température, K la conductivité homogénéisé. Le dernier terme de l'équation représente la quantité de chaleur générée par l'exothermie de la réaction de thermodurcissement de la résine, ce qui est proportionnel à la vitesse de conversion dα/dt de la réaction et à l'enthalpie de la réaction Hr. Cette équation donne l'histoire de l'évolution du champ thermique. En utilisant les données de l'analyse DMTA, il

est possible d'en déduire l'histoire du champ de contraction de la résine et, en supposant un transfert total sur les fibres, l'histoire du champ de compression sur les fibres. Contrairement aux modélisations isothermes, il n'est pas possible d'obtenir une solution analytique.

Ce travail nécessite une approche numérique. Néanmoins, nous avons déterminé tous les ingrédients nécessaires à la résolution de ce problème. Ceci nous permet d'envisager une suite immédiate à ce travail et nous espérons qu'elle nous conduira à des informations originales à propos de l'ondulation de la fibre et de sa distribution à travers l'épaisseur du stratifié.

Références bibliographiques

ABAQUS : Code Calcul par Eléments Finis, version 5.6, Hibbitt, Karlsson and Sorensen, Inc., http://www.abaqus.com

AHLSTROM C, (1991), "Interface fibre de verre / matrice polyepoxy – Introduction d'une interphase à propriétés contrôlées", *Thèse INSA Lyon, laboratoire des matériaux macromoléculaires*

AKLONIS John J. and MACKNIGHT William J., (1983), "Introduction to Polymer Viscoelasticity", *Second Edition, A Wiley interscience Publ.* ISBN 0-471-86729-2.

ALGLAVE H., (1989), "Cinétique Chimique et Cinétique Rhéologique des Systèmes Polyester Insaturé-Styrène", *Thèse Université Louis Pasteur de Strasbourg*

BARDONNET P. "Résines époxydes, Composantes et propriétés", *Techniques de l'Ingénieur A* 3465.

BARTON J.M.,(1974), "Polymer Characterization by Thermal Methods of Analysis", (J.Chiu ed.), pp. 25-32., Dekker, New-York

BEHAR et LALART, (1987), "Etude de la réticulation d'une résine thermodurcissable-Simulation et expérimentation des phénomènes thermiques dans un moule modèle", *Revue générale de thermique n°306-307.*

BHALERAO, M.S. and MOON T.J., (1996), "On the Growth-of-Waviness in Fiber-Reinforced Polymer Composites : Viscoelastic Bifurcation and Imperfection Sensitivity", *ASME Journal of Applied mechanics*, Vol. 63, 1996, pp. 460-466.

BIOT, M., 1958, "Linear Thermodynamics and the Mechanics of Solids", *Proceeding of the Third U.S. Nationnal Congress of Applied Mechanics*, ASME, New-York, pp. 1-18

BIOT, M., 1965, "Mechanics of Incremental Deformations", John Wiley and Sons, New-York

BUDIANSKY B., FLECK N.A., (1993), "Compressive Failure of fiber Composites", *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 41, N°1, pp 183-211

CARROT Ch. and VERNEY V., (1996), "Determination of a Discrete Relaxation Spectrum from Dynamic Experimental Data using the Padé-Laplace Method", *Eur. Polymer Journal*, Vol. 32, n°1, pp. 69-77

CAZENEUVE et PREPIN, (1984), "Analyse des contraintes résiduelles de cuisson dans les composites carbone-époxy à plis croisés", *JNC4* ed. Pluralis

CHATER et al, (1986), "Variation of enthalpy and kinetic parameters of the cure of epoxide resin with the composition of binary system", *Eur. Polymer Journal*, Vol. 22, n°10

CHAUCHARD J., (1987), "Mise au point d'une modélisation à paramétrage unique pour l'étude du comportement rhéologique de polymères thermodurcissables et de composites. Application à des composites unidirectionels verre époxyde" *Annales des composites*, /2

CHU, H. S. and SEFERIS, J. C., (1984), *Polym. Compos*, 5, pp. 124-140

CLARKE A.R., ARCHENHOLD G. & DAVIDSON N.C., (1995), "A Novel Technique for Determining the 3D Spatial Distribution of Glass Fibres in Polymer Composites", *Composite Science and Technology*, Vol. 55, pp. 75-91

DIBENEDETTO A.T., (1987), *J. Polym. Sci., part B : Polym. Phys.* 25, pp. 1949-1969

DRAPIER S., GRANDIDIER J.C., POTIER-FERRY M., (1997), "Theoretical Study of Structural Effects on the Compressive Strength of Laminates Composites", *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, Paris, t. 324, Série II b, pp. 219-227

ENNS J.B. and GILLHAM J.K., (1983a),.*J. Appl. Polym. Sci.* 28, pp. 2567-2591

ENNS J.B. and GILLHAM J.K., (1983b),.*Adv. Chem. Ser.* 203, pp. 27-63

FLECK N.A., DENG L., BUDIANSKY B., (1995), "Prediction of Kink Width in Fiber Composites", *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 62, pp. 329-337

FLORY, P.J. "Principles of Polymer Chemestry", (1953), *Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y.*

FROST S.R., (1992), "Compressive Behavior of Long Fibre Unidirectional Composites", *Journal of Composite Materials*, Vol. 26, N°8, pp. 1151-1172

GILLHAM J.K., (1982), "Developments in Polymer Characterization-3", (J.V. Dawkins ed.), . *Applied Science*, pp. 159-227, Barking London.

GILLHAM J.K., (1986),. *Polym. Eng. Sci.* 26, pp. 1429-1433

GOTRO et al., (1989) "Viscosity modelling during epoxy resin cure", *Polymer engineering and science*, vol 29, n°5

GRANDIDIER, C., FERRON, G. and POTIER-FERRY, M., (1992) "Microbuckling and Strength in Long Fiber Composite : theory and experiments", *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 29 n° 14/15, , pp. 1753-1761

GRANDSIRE-VINÇON I., (1993), "Compression des Composites Unidirectionnels : Méthodes d'Essais et Approche Micromécanique", Thèse de Doctorat de l'ENS Cachan

G' SELL C. and JONAS J.J., (1979), "Determination of the plastic behavior of solid polymers at constant true strain rate". *J. Mater. Sci.*, 14, pp. 583-591

HALARY J.L., "Traitement pratique des résultats des essais de viscoélasticité", Introduction a la Mécanique des Polymères (1994), Ed. INPL, ISBN : 2-905267-22-4

MINAHEN, T. and KNAUSS, W., (1989) "A Note on Microbuckling in Unidirectional Fibrous Composites", *ASME Journal of Applied mechanics*, Vol. 56, 1989, pp. 983-985.

PALUCH B., (1994), "Analyse des Imperfections Géométriques affectant les Fibres dans un Matériau Composite à Renfort Unidirectionnel", *La Recherche Aéronautique.*, Vol VI, pp. 431 - 448.

PASCAULT et WILLIAMS, (1990a), *J. Polym. Sci., part B : Polym. Phys.* 28, pp. 85-95

PASCAULT et WILLIAMS, (1990b), *Polym. Bull. (Berlin)* 24, pp. 115-121

PRIME R Bruce, (1981), "Thermal Characterization of Polymeric Materials" (A.E. Turi ed.), pp. 435-569. *Academic Press*, New-York

PRIME R Bruce (a) (1997) : *Thermal Characterization of Polymeric Materials* ; Chap 6, vol 2, pp. 1381-1382, ISBN : 0-12-703782-9

PRIME R Bruce (b) (1997) : *Thermal Characterization of Polymeric Materials* ; Chap 6, vol 2, pp. 1512-1513, ISBN : 0-12-703782-9

PRIME R Bruce (c) (1997) : *Thermal Characterization of Polymeric Materials* ; Chap 6, vol 2, 1566, ISBN : 0-12-703782-9

ROSEN, (1964), "Mechanics of Composite Strengthening, Fiber Composite Materials", *American Society Metals Seminar*, Chapter 3, pp. 37 - 75

SCHAPERY , R., (1975), "A Theory of Crack Initiation and Growth in Viscoelastic Media : Part I ; II ; III", *International Journal of Fracture,* Vol. 11, pp. 141-159 ; 369-388 ; 549-562.

SCHAPERY , R., (1991), "Analysis of Local Buckling in Viscoelastic Composites", *IUTAM Symposium on Mechanics Concepts for Composite Material Systems,* Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.

SCHUERCH H., (1966), "Prediction of Compressive Strength in Uniaxial Boron – Fiber Metal Composite Materials", *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, Vol. 4, N°1, January 1996, pp. 102 – 106

SIMON S.L. and GILLHAM J.K., (1994), *J. Appl. Polym. Sci.* 53, pp. 709-727

SIMON S.L. and GILLHAM J.K., (1992), *J. Appl. Polym. Sci.* 46, pp. 1245-1270

SOUROUR S. and KAMAL M.R., (1976), *Thermochim. Acta* 14, pp. 41-59
VENDDITTI R.A. and GILLHAM J.K., (1995), *J. Appl. Polym. Sci.* 56, pp. 1687-1705

VINH TUONG N.P., (1967), "Sur le passage du régime harmonique au régime transitoire", *Communication au groupe français de rhéologie*, 15 février 1967

WAAS, A.,(1988), "Compression Failure of Fibrous Laminated Composites in the Presence of Stress Gradients : Experiment and Analysis", Ph. D. Dissertation, *California Institute of technology*, Passadena, CA.

WANG X. and GILLHAM J.K., (1991), *J. Appl. Polym. Sci.* 43, pp. 2267-2277

WINTER H. HENNING and CHAMBON François, (1985), "Stopping of Crosslinking Reaction in a PDMS Polymer at the Gel Point", *Polym. Bull*, 13, 499

WISNOM M.R., (1991), "The Effect of the Specimen Size on the Bending Strength of Unidirectional Carbon Fibre-Epoxy", *Composite Structure*, Vol. 18, pp. 47-63.

YUGARTIS S.W., 1987, "Measurement of Small Angle Fiber Misalignment in Continuous Fiber Composites", Composite Science and Technology, Vol. 30, 1987, pp. 279-293

Résumé de la thèse en français

Ce travail de recherche est une contribution à la problématique du phénomène de microflambage affectant les fibres longues unidirectionnelles lors de la fabrication de composites stratifiés à matrices thermodurcissables. Ce phénomène se traduit par une ondulation des fibres longues et est à l'origine d'une chute significative de la résistance des composites hautes performances lorsque les fibres sont sollicitées en compression. Cette étude présente ainsi notre volonté de comprendre et de modéliser le mécanisme d'apparition du défaut d'ondulation des fibres à travers une identification des phénomènes à l'origine de l'instabilité des fibres ainsi qu'une modélisation mécanique du comportement de la résine époxy au cours de sa cuisson. De ce fait, dans le premier chapitre nous démontrons l'impossibilité de l'apparition d'un microflambage des fibres lors de la phase finale de refroidissement du cycle de cuisson. Il est alors nécessaire de proposer un modèle rhéologique du polymère pendant la phase de polymérisation en vue de la modélisation mécanique du microflambage au cours de la cuisson. Cette modélisation rhéologique ainsi que la cinétique de polymérisation est exposée dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre présente la modélisation du microflambage d'une fibre unique en élasticité et en viscoélasticité dans un contexte isotherme. Finalement, les résultats établissent clairement la responsabilité de la contraction volumique de la résine, consécutive au changement de phase liquide - solide, sur le déclenchement de l'instabilité de microflambage. Ceci est confirmé par des observations expérimentales et de plus, la longueur d'onde critique prévue par la modélisation est en bonne corrélation avec les observations. Une extension au cas des stratifiés est ensuite présentée au quatrième et dernier chapitre à partir des travaux de GRANDIDIER, C., FERRON, G. et POTIER-FERRY, M., (1992) dans le contexte élastique linéaire.

Résumé de la thèse en anglais

This work is a contribution to the long fibre microbuckling research interest. This phenomenon affects fibres during the process of thermosetting matrix laminates and it generates fiber waviness and therefore is responsible for the lack of compressive strength concerning high performance composites. This study shows our modeling approaches to grasp out the fundamental mechanism responsible for fibre defect growing up during the cure of thermosetting composites. Thus, this work presents on one hand, an identification of the responsible phenomenon that triggers fibres instabilities and, on the other hand, a modeling approach as a mechanical point of view about the epoxy resin behavior during its cure. Therefore, in the first chapter, the impossibility of fibre microbuckling during the final cooling down step of the cure is exposed. A constitutive model of the epoxy resin during its cure and the chemistry kinetics are then proposed in the second chapter in order to build up a modeling approach of fibre microbuckling under a mechanical point of view. In the third chapter, the case of a single fibre specimen is studied under isothermal conditions. Results show clearly that the microbuckling instability is induced by the shrinkage property of the thermosetting reaction. This is confirmed by experimental observations. The critical wavelength thus obtained is in good correspondence with the experimental one. A generalization to the case of laminates in then explained in the last and fourth chapter under elastic and linear approach by mean of GRANDIDIER, C., FERRON, G. et POTIER-FERRY, M., (1992) works under linear elasticity.