Approches rhéologiques et mécaniques des matériaux composites à fibres courtes

Yves Schmitt

▶ **To cite this version:**

Yves Schmitt. Approches rhéologiques et mécaniques des matériaux composites à fibres courtes. Physique [physics]. Université Paul Verlaine - Metz, 1999. Français. NNT : 1999METZ005S . tel-01775815

HAL Id: tel-01775815
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775815

Submitted on 24 Apr 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

b141610

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE
SCIENCES ET TECHNIQUES - METZ -
N° Inv 1999 0135
Cote S/M3 99/5
Loc. Magasin
Cat

Université de METZ

THESE

Pour l'obtention du grade de

Docteur en Physique de l'Université de METZ

Spécialité : Physique et Physico-chimie de la matière et des matériaux

Par

Yves SCHMITT

APPROCHES RHEOLOGIQUES ET MECANIQUES DES MATERIAUX COMPOSITES A FIBRES COURTES

Soutenue publiquement le 12 Janvier 1999

M. J.-M. BERTHELOT	Rapporteur
M. J.-M. GUENET	Rapporteur
M. J.-J. GAU	Société APPLY CARBON
M. P. LIPINSKI	Examinateur
M. A. TOSSER	Examinateur
M. F.-X. ROYER	Directeur de thèse
M. C. PAULICK	Co-Directeur de thèse

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ
022 255492 1

"La recherche en tant que révélateur de sa personnalité permet de savoir ce que l'on cherche et de projeter sa vie future...."

Un nouveau docteur :.Yves (1999)

à LEA....

Et à tous ceux que j'aime...

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Equipe "Matériaux Texturés et Céramiques" du Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces de l'Université de METZ.

Je tiens à exprimer ma très sincère gratitude aux deux principales personnes de cette équipe qui sont François-Xavier ROYER, professeur et directeur de l'équipe et Carl PAULICK, professeur associé. Le sujet de thèse qu'ils m'ont proposé s'est avéré d'être d'une richesse formidable à explorer et grâce à lui, j'ai pu acquérir de nombreuses compétences dans le vaste domaine des matériaux composites. Le très grand intérêt de ce travail repose également sur la jeunesse de cette équipe dont la naissance correspond quasiment au début de mes travaux de recherches. Durant toutes ces années, ils m'ont témoigné une grande confiance (Avaient-ils raison ???) et ont su me transmettre une certaine rigueur scientifique au cours de nos nombreuses discussions (où nous n'étions pas toujours d'accords.... Eh! oui, c'est ça la recherche).

Je tiens également à remercier Yves BOUR (l'autre thésard du groupe dit "l'avion", moi c'est "vélo") pour les longues et nombreuses discussions scientifiques que nous avons pues avoir notamment en analyse d'images.

Je remercie Nazir FAZEL pour ses nombreux conseils en rhéologie et de m'avoir permis la réalisation de mesures en calorimétrie différentielle au sein du LUDFC de STRASBOURG.

Je remercie également José LOPES pour la réalisation de pièces ayant servies à la réalisation des différents montages expérimentaux de cette étude et avec lequel, j'ai pu avoir de nombreuses discussions techniques.

Je tiens à remercier Marion MARTINI de l'ISGMP de METZ pour sa très grande gentillesse et de m'avoir laissé le libre accès à la machine de traction afin de caractériser le comportement mécanique de mes différents matériaux.

Un grand remerciement aux différentes personnes du Laboratoire et notamment à Christophe HUMBERT, Valérie HARTMANN, Amina AÏT-ALI et Sandra LEROUGE.

Mes remerciements les plus sincères aux membres du jury : Jean-Marie BERTHELOT, professeur au sein du GCSM de l'Université du Maine, en tant que rapporteur et Président de jury ; Jean-Michel GUENET, Directeur de recherches CNRS au sein du LUDFC en tant que rapporteur ; Paul LIPINSKI et André TOSSER, tous deux professeurs de l'Université de METZ ; Jean-Jacques GAU, gérant de la société APPLY-Carbon.

Et plus spécialement, un grand MERCI à toute ma famille pour son précieux soutien.

INTRODUCTION

CHAPITRE I : MATERIAUX ET MISE EN OEUVRE

I.A - Les constituants..... 5

I.A.1 - Les résines..... 5
I.A.1.1 - Les résines commerciales..... 9
I.A.1.2 - Les résines développées au laboratoire..... 10
I.A.1.3 - Courbes expérimentales des résines époxydes..... 13
I.A.1.4 - Influence de la température sur le temps de gélification des résines époxydes..... 17
I.A.2 - Les renforts..... 20
I.A.2.1 - Les fibres de carbone..... 20
I.A.2.2 - Les fibres de verre..... 25
I.A.2.3 - Les renforts particulaires..... 27
I.A.2.3.1 - Les microbilles de verre pleines..... 28
I.A.2.3.2 - Les microbilles de verre creuses..... 28

I.B - La problématique des mélanges..... 30

I.B.1 - Mélange simple..... 31
I.B.2 - Mélange sous vide..... 33
I.B.3 - Mélange sous vide avec l'action d'ultrasons..... 33

I.C - La technique de mise en forme..... 33

I.D - Bibliographie..... 35

CHAPITRE II: LES TECHNIQUES DE CONTROLE

II.A - Les mesures rhéologiques..... 38

II.A.1 - Les viscosimètres capillaires..... 39
II.A.2 - Le viscosimètre à corps tournants..... 40
II.A.2.1 - Cellule cône-plan..... 41
II.A.2.2 - Cellule de Couette..... 42

II.B - Mesure de la température de transition vitreuse : Tg..... 44

II.B.1 - La température de transition vitreuse : Tg..... 44

II.B.2 - Mesure de la température de transition vitreuse par analyse thermique... 44
calorimétrique (DSC)
II.B.2.1 - Principe de la mesure en DSC... 45
II.B.2.2 - Appareil utilisé... 46

II.C - Etude morphologique des matériaux... 47

II.C.1 - Détermination du rapport de forme des renforts... 48
II.C.2 - Quantification de l'état d'orientation des renforts... 48

II.D - Mesure de la densité... 51

II.E - Les essais mécaniques... 52

II.E.1 - Essais en traction... 53
II.E.2 - Essais en flexion... 54
II.E.1 - Essais en compression... 56

II.F - Bibliographie... 57

CHAPITRE III : ETUDE DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES MATERIAUX ELABORES

III.A - Rhéologie des systèmes biphasiques... 61

III.A.1 - Rhéologie des systémes chargés en fibres... 61
III.A.1.1 - Propriétés visqueuses... 61
III.A.1.2 - Mouvement des fibres... 62
III.A.1.2.1 - Migration des fibres... 62
III.A.1.2.2 - Orientation des fibres... 62
III.A.1.3 - Modification du champ de vitesse... 63
III.A.1.4 - Synthèse... 63
III.A.2 - Modèle Rhéologique... 64
III.A.2.1 - Structure du composite... 65
III.A.2.1.1 - Migration des fibres... 65
III.A.2.1.2 - Concentration des fibres... 65
III.A.2.2 - Description de l'état d'orientation des fibres... 66
III.A.2.2.1 - Orientation d'une fibre... 66
III.A.2.2.2 - Fonction de distribution d'orientation... 67
III.A.2.2.3 - Tenseurs d'orientation... 67
III.A.2.3 - Evolution du paramètre d'orientation... 70
III.A.2.3.1 - Evolution de la fonction de distribution... 70
III.A.2.3.2 - Evolution de l'orientation d'une fibre... 70
III.A.2.3.3 - Evolution du tenseur d'orientation... 72
III.A.2.3.4 - Approximation de fermeture... 72
III.A.2.3.5 - Amélioration de la théorie de JEFFERY... 73
III.A.2.3.6 - Approche à l'aide du tenseur des déformations totales... 76
III.A.2.4 - Loi de comportement... 77

III.A.2.4.1 - Théories issues des travaux de JEFFERY..... 78
III.A.2.4.2 - Autres théories..... 80
III.A.2.5 - Conclusions..... 84
III.A.2.5.1 - Paramètre d'orientation..... 84
III.A.2.5.2 - Evolution du tenseur d'orientation..... 84
III.A.2.5.3 - Contribution des fibres au champ de contrainte..... 84

III.B - Comportement rhéologique..... 86

III.B.1 - Influence du taux de charges..... 86
III.B.2 - Influence du facteur de forme des fibres..... 90
III.B.3 - Influence du traitement de surface..... 94
III.B.4 - Influence de la nature des fibres..... 96
III.B.5 - Influence de la matrice..... 99
III.B.6 - Pic de viscosité..... 103

III.C - Influence des techniques de mélanges..... 108

III.C.1 - Influence du vide..... 109
III.C.2 - Influence des ultrasons..... 109
III.C.3 - Influence de l'ajout de microbilles de verre..... 117
III.C.3.1 - Influence de l'ajout d'un faible taux de microbilles sur le comportement rhéologique de la matrice polymère 117
III.C.3.2 - Influence de l'ajout d'un faible taux de microbilles sur le comportement rhéologique de la matrice polymère 122
III.C.4 - Influence des ultrasons et des microbilles de verre..... 127

III.D - Conclusions..... 128

III.E - Bibliographie..... 134

CHAPITRE IV - PROPRIETES MECANIQUES

IV.A - Introduction à la mécanique des matériaux composites..... 141

IV.A.1 - Notions d'interface et d'interphase..... 143
IV.A.1.1 - Interface..... 143
IV.A.1.2 - Transfert de charge de la matrice vers le renfort..... 144
IV.A.1.3 - Contraintes résiduelles internes..... 145
IV.A.1.4 - Interphase..... 146
IV.A.2 - Modélisation mécanique..... 146
IV.A.3 - Les bornes de la mécanique des matériaux composites..... 148
IV.A.4 - Les approches phénoménologiques..... 150
IV.A.5 - Les méthodes d'homogénéisation..... 150
IV.A.5.1 - Principe de la méthode d'homogénéisation..... 150
IV.A.5.2 - Détermination du tenseur de localisation..... 155
IV.A.5.2.1 - Problème de l'inclusion - Méthode d'ESHELBY..... 155
IV.A.5.2.2 - Méthode de l'inclusion équivalente..... 157

IV.A.5.3 - Homogénéisation en solution diluée..... 159
IV.A.5.4 - Méthode autocohérente..... 159
IV.A.5.5 - Modèle de MORI-TANAKA [1973]..... 161
IV.A.5.6 - Comparaison des modèles..... 162
IV.A.6 - Modèle du cluster..... 163
IV.A.7 - Les modèles spécifiques des composites à fibres courtes..... 165
IV.A.7.1 - Les modèles basés sur l'approche de Cox..... 165
IV.A.7.1.1 - Approche de Cox..... 165
IV.A.7.1.2 - Notion de longueur critique..... 169
IV.A.7.1.3 - Notion de facteur d'orientation des fibres..... 171
IV.A.7.1.4 - Conclusions..... 172
IV.A.7.2 - Les approches basées sur les équations d' HALPIN-TSAI..... 173
IV.A.7.2.1 - Les équations d'HALPIN-TSAI..... 173
IV.A.7.2.2 - L'approche de TSAI-PAGANO..... 174
IV.A.7.2.3 - L'approche d'HALPIN-KARDOS..... 174
IV.A.7.2.4 - Conclusions et approche de LEWIS-NIELSEN..... 176
IV.A.8 - Comportement mécanique aux grandes déformations..... 178
IV.A.8.1 - Les facteurs influençants la contrainte à la rupture 178
IV.A.8.1.1 - La géométrie des renforts..... 178
IV.A.8.1.2 - La matrice..... 179
IV.A.8.2 - Les modèles expérimentaux..... 179
IV.A.8.3 - Les modèles dérivants des travaux de COX..... 180
IV.A.8.4 - Conclusions..... 180
IV.A.9 - Conclusions..... 181

IV.B - Les propriétés physiques et mécaniques des matériaux composites..... 183

IV.B.1 - Les propriétés physiques..... 183
IV.B.1.1 - La température de transition vitreuse : Tg..... 183
IV.B.1.2 - Le taux de porosité..... 184
IV.B.1.3 - L'état d'orientation des fibres dans la matrice polymère..... 184
IV.B.2 - Les propriétés mécaniques..... 191
IV.B.2.1 - Influence de la fraction volumique en fibres..... 192
IV.B.2.2 - Influence du rapport de forme des fibres..... 193
IV.B.2.3 - Influence du traitement de surface..... 194
IV.B.2.4 - Influence de la matrice..... 202
IV.B.2.5 - Influence de la technique de mélange..... 209
IV.B.2.5.1 - Influence du vide et des ultrasons..... 209
IV.B.2.5.2 - Influence de l'ajout de microbilles..... 211
IV.B.2.6 - Influence des conditions d'essai..... 214

IV.C - Conclusions..... 225

IV.D - Bibliographie..... 227

CHAPITRE V : LOIS DE COMPORTEMENT

V.A - Mesure du coefficient de frottement hydrodynamique 238
sur une fibre placée perpendiculairement à un écoulement.

V.A.1 - Principe de la mesure..... 238
V.A.2 - Les résultats expérimentaux..... 240

V.B - Modélisation du comportement rhéologique..... 246

V.C - Modélisation du comportement mécanique..... 252

V.C.1 - Comportement général..... 252
V.C.2 - Essais en traction..... 256
V.C.2.1 - Le module élastique..... 256
V.C.2.2 - La contrainte à la rupture..... 258
V.C.3 - Essais en compression..... 262
V.C.4 - Essais en flexion..... 268

V.D - Bibliographie..... 271

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE 1 : Photographies

INTRODUCTION

Aujourd'hui, on enregistre une progression importante dans l'emploi des matériaux composites dans des domaines aussi divers que l'aéronautique, l'automobile, le sport et les loisirs. Parmi les matériaux composites les plus utilisés, on peut citer les composites à matrice organique (CMO).

On entend par matériaux composites, un arrangement de matériaux résistants dits renforts noyés dans une matrice dont la résistance mécanique est différente des renforts. Un matériau composite est formé de l'assemblage de deux ou plusieurs produits élémentaires non miscibles de natures différentes permettant d'aboutir à un matériau dont les performances sont généralement supérieures à celles des composants pris séparément. La matrice permet de conserver la disposition géométrique des renforts et de leur transmettre les sollicitations auxquelles est soumise la pièce composite.

L'essor des matériaux composites dans la vie courante est du au fait que l'on recherche continuellement des matériaux de plus en plus léger avec des propriétés mécaniques élevées. Les économies d'énergie ont amené les constructeurs automobiles à développer des éléments de carrosserie en matériaux composites à base d'une matrice thermoplastique permettant de fabriquer des véhicules plus léger donc économes en consommation de carburant. Dans d'autres domaines tels que le cyclisme, la réalisation de pièces en matériaux composites à base de fibres de carbone noyées dans une matrice thermodurcissable, permet d'obtenir une rigidité supérieure à des pièces identiques en métal pour un poids d'ensemble inférieur.

Il y a 20 ans, choisir le matériau d'un cadre de bicyclette était relativement simple et limité. Pour un cadre léger, on avait le choix unique de l'acier dont le plus léger était un acier à base de chrome et de molybdène (Colombus). A partir des années 1980, les fabricants de cycles ont développé de nouveaux matériaux tels que l'aluminium, le titane et les composites à base de fibres de carbone, permettants une rigidité similaire à celle de l'acier pour un poids inférieur (Un cadre carbone pèse entre 1 et 1.2 kg, un cadre aluminium pèse entre 1.3 et 1.5 kg et un cadre acier pèse entre 1.7 et 2 kg). Les qualités essentielles d'un cadre de bicyclette sont : la rigidité, la légèreté, la résistance à l'impact, la résistance à la corrosion et la résistance à la torsion.

L'avantage des matériaux composites est que l'on peut faire varier les propriétés du matériaux en fonction de l'orientation des fibres, du nombre de plis, de la finesse des plis et des différentes combinaisons de matériaux. En effet, dans un cadre de bicyclette, un tube n'est pas sollicité uniformément et les contraintes mécaniques les plus élevées se situent aux extrémités du tube prés des raccords du cadre. Or, la composition métallurgique d'un tube en acier est identique dans tout le tube et ne permet donc pas de faire varier les propriétés mécaniques dans ce tube. Alors qu'avec les matériaux composites, on peut faire varier infiniment les propriétés le long du tube. Ceci permet de prendre en compte les sollicitations locales qui peuvent être différentes suivant l'endroit où l'on se situe dans la pièce composite. Le seul problème avec les matériaux composites et les matériaux métalliques non - ferreux, est qu'il faut surdimensionner les tubes pour obtenir une rigidité comparable à celle de l'acier. Les matériaux composites ont également l'avantage de mieux résister en fatigue que l'aluminium, le titane et l'acier et d'être plus abordables économiquement que le titane. De plus, tout en ayant des propriétés spécifiques supérieures aux métaux, les composites amortissent plus facilement les vibrations que les matériaux métalliques.

Les travaux de recherches développés font partie intégrante d'un thème de recherche qui a pour but d'améliorer les propriétés rhéologiques et mécaniques de matériaux composites à fibres courtes dans une matrice polymère. Cette recherche rentre également dans le cadre d'un projet ANVAR dont le but est le développement de tube composite pour diverses applications dans le domaine du cycle.

Le but de ce projet est de développer des tubes à la paroi la plus mince possible pour permettre un gain en poids. En effet, le poids des tubes composites est du essentiellement au nombre de plis qui constituent la paroi. Notre idée basée sur la structure des os d'oiseaux, est de diminuer le nombre de plis du matériau composite constituant la paroi du tube et de renforcer l'intérieur du tube avec une structure comportant un réseau de capillaires ou par une structure en forme de nid d'abeille.

Ce réseau de capillaire étant similaire à la structure des charpentes métalliques, doit permettre de répartir les contraintes entre les deux faces opposées du tube. Ce réseau de capillaires est réalisé à partir de perçages dans un matériau très léger (balsa, mousse expansée). Les capillaires sont ensuite remplis avec un mélange constitué d'une résine époxyde chargée en fibres courtes. Le principale problème a consisté au remplissage de ces

capillaires car le matériaux composites doit associer une viscosité relativement faible pour faciliter l'injection, à des propriétés mécaniques élevées en rapport avec les plis constituants la paroi du tube.

Le but de ce travail est donc de mettre au point des techniques de mélange afin de pouvoir augmenter le taux de charges dans la résine époxyde pour une viscosité de mélange nous permettant un moulage par injection. La première étape a consisté à déterminer l'influence de la viscosité de la matrice sur le comportement rhéologique du matériau composite. Cette étude nous a amenés à développer de nouvelles résines époxydes à base de bisphénol A et avec viscosité relativement faible (400 mPa.s). Ensuite, nous avons mis au point des techniques de mélange sous vide et déterminé les effets induits par le couplage d'ultrasons à la technique du vide. Etant limité par les techniques utilisées et la viscosité de la matrice pour diminuer la viscosité des mélanges, nous avons étudié l'influence de l'ajout d'un faible taux volumique de microsphères de verre sur le comportement d'un fluide en écoulement ainsi que les propriétés mécaniques induites par cette ajout. Dans le cadre de cette étude, nous avons également examiné l'influence des différentes techniques de préparations des mélanges sur les propriétés mécaniques par des essais en traction uniaxiale, en compression uniaxiale et en flexion à trois points.

Ces différentes méthodes nous ont permis d'élaborer des composites à fibres courtes dans une matrice polymère ayant des propriétés spécifiques proches de celle de l'aluminium (module en traction de 24 Gpa et contrainte à la rupture de 180 MPa). La faible viscosité des mélanges obtenus nous permet de pouvoir injecter le matériau composite dans les capillaires de la structure.

Après un premier chapitre décrivant les propriétés des différents matériaux utilisés pour cette étude ainsi que les différentes techniques de mélange mises au point, nous exposerons les méthodes de contrôle employées pour la caractérisation rhéologique et mécanique des matériaux composites fabriqués. En parallèle, nous avons effectué des mesures de DSC afin de caractériser la température de transition vitreuse des résines époxydes et des mesures de densité pour quantifier le taux de porosité. Nous avons également eu recours à un système d'analyse d'images afin de caractériser nos renforts et l'état d'orientation des fibres dans la matrice polymère.

Ensuite, nous étudierons l'influence de différents paramètres tels que la viscosité de la matrice, le taux de charges, la taille des renforts, le traitement de surface des renforts et la technique de mélange sur le comportement rhéologique du matériau composites.

Les propriétés mécaniques seront déterminées en fonction de ces différents paramètres.

CHAPITRE I

MATERIAUX ET MISE EN OEUVRE

Cette étude porte sur l'élaboration de composites formés par une matrice époxyde avec des renforts fibreux et / ou particulaires.

Dans un premier temps, on décrira les différents matériaux nécessaire à la réalisation de cette étude. Différentes résines époxydes ont été utilisées afin d'étudier l'influence de la matrice sur les propriétés des matériaux composites. Différents protocoles expérimentaux utilisés pour la réalisation des mélanges résines époxydes/fibres courtes et la technique de moulage employée pour mettre en forme les pièces composites seront décrites dans ce chapitre.

I.A - Les constituants

I.A.1 - Les résines

Les résines utilisées dans les matériaux composites ont pour rôle de transférer les sollicitations mécaniques aux fibres et de les protéger de l'environnement extérieur. Les résines doivent donc être relativement déformables et présenter une bonne compatibilité avec les fibres. Elles doivent avoir une masse volumique faible afin de conserver aux matériaux composites des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées. Les résines époxydes généralement utilisées sans renforts sont les matrices des composites thermodurcissables à hautes performances [Berthelot, 1992 ; Trotignon 1996 ; Reyne, 1995 ; Progelhof, 1993]. Pour bénéficier des performances élevées des ces résines époxydes, il est nécessaire d'avoir des temps de transformation et surtout de cuisson très longs (plusieures heures), à des températures relativement élevées (50 à 100 °C).

A température ambiante, les résines sont généralement liquides et se solidifient lors de leur mise en œuvre, sous l'influence de la chaleur (résines monocomposants) et/ou d'un additif appelé durcisseur (résine thermodurcissable à froid et à chaud). La transformation de la résine époxyde de l'état liquide à un état solide par une cuisson et/où par l'action d'un durcisseur est en réalité une modification chimique : *la polymérisation.*

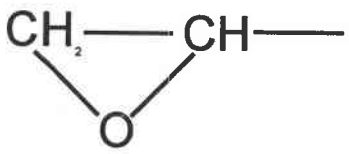
Ces résines ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois et ne sont pas recyclables.

Les résines époxydes sont intéressantes par le fait qu'elles présentent une très bonne mouillabilité des renforts, une excellente adhérence sur les charges, et une bonne tenue mécanique (traction, flexion et compression).

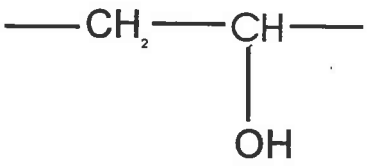
On peut aussi noter certains désavantages : un coût relativement élevé et la nécessité de précautions lors de la mise en œuvre.

Les matrices époxydes sont obtenues en faisant réagir un prépolymère époxyde avec un durcisseur. La réaction chimique entre le prépolymère et le durcisseur conduit à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel infusible et insoluble. Le polymère ainsi obtenu est caractérisé par d'excellentes propriétés mécaniques.

Le prépolymère époxyde appelé couramment *résine époxyde* définit une molécule qui contient un ou plusieurs groupements époxydes (appelés également oxirannes). Les polyépoxydes sont caractérisés par le groupe :



qui, en réagissant avec des produits présentant un hydrogène mobile, s'ouvre en offrant une possibilité de liaison au niveau du groupement CH_2:



La réticulation d'un réseau époxyde - amine provient des réactions entre l'hydrogène actif de l'amine et les groupes époxydes. Les prépolymères peuvent être réticulés à la température ambiante si le durcisseur est une polyamine aliphatique primaire, alors qu'une température de l'ordre de 80°C à 160°C est nécessaire lorsque le durcisseur est une polyamine aromatique.

Le degré de polymérisation n du prépolymère et la structure chimique du durcisseur influencent la rigidité de la matrice polyépoxyde obtenu après le durcissement.

Les amines du durcisseur réagissent avec les groupes époxydes pour former un réseau tridimensionnel qui est schématisé sur la figure I.A.1. Le matériau final est alors amorphe.

La structure finale du réseau dépend d'un grand nombre de facteurs parmi lesquels ont peut citer :

- la structure du prépolymère (n),
- la structure du durcisseur,
- le rapport stoechiométrique R en fonctions réactives,
- le cycle de cuisson,
- la présence de diluants réactifs ou non, de plastifiant, d'élastifiants et de catalyseurs.

Le degré de réticulation des réseaux est contrôlé par la masse moléculaire du prépolymère mais surtout par le rapport stoechiométrique R. Ce rapport, pour le mélange réactif est calculé à partir du nombre de fonctions époxydes et de fonctions amines.

$$R = \frac{100}{HEG} \times NEG \qquad \text{(I.A.1)}$$

où HEG est l'équivalent en époxyde et NEG est l'équivalent en amine.
HEG dépend du nombre de fonctions époxydes du prépolymère et NEG dépend du nombre de fonctions amines du durcisseur.

Dans le cas d'un mélange de plusieurs durcisseurs ou de plusieurs prépolymères, on a les relations suivantes :

$$HEG = \frac{1}{\sum_{1}^{n} \frac{c_n}{HEG_n}} \qquad \text{(I.A.2)}$$

$$NEG = \frac{1}{\sum_{1}^{n} \frac{c_n}{NEG_n}}$$

ou c_n correspond à la fraction massique du réactif n, HEG_n est l'équivalent en époxyde du prépolymère n et NEG_n est l'équivalent en amine du durcisseur n.

Le rapport de mélange R_p en partie pondérale est alors donné par la relation suivante :

$$R_p = 100 / R \qquad \text{(I.A.3)}$$

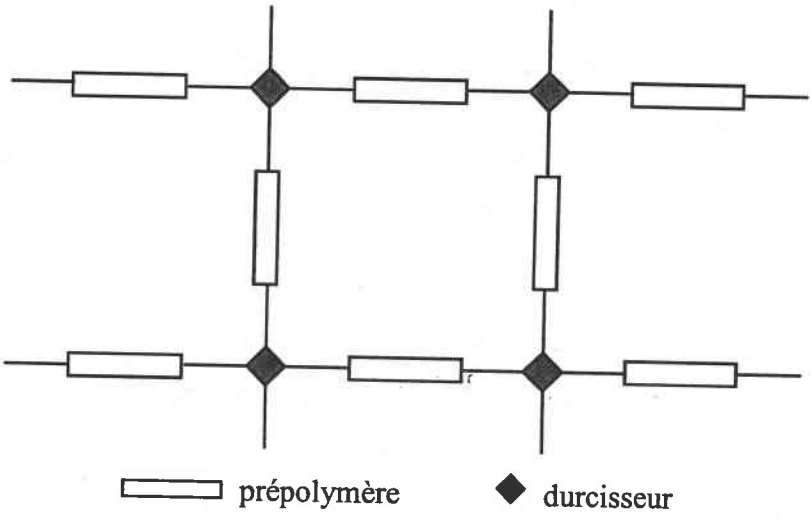


Figure I.A.1 : Réseau tridimensionnel après la réaction entre le prépolymère et le durcisseur

Pour cette étude, nous avons utilisé différentes résines époxydes afin de faire ressortir l'influence de la matrice sur le comportement mécanique du matériau composite. Notre choix s'est porté sur trois résines commerciales (Araldite) qui serviront de références et sur des résines spécifiquement développées par un fabricant en collaboration avec le laboratoire.

Une première partie du travail a consisté en la caractérisation mécanique, physique et rhéologique de ces résines époxydes. Les différentes techniques expérimentales nécessaires à la caractérisation des résines sont décrites dans le chapitre 2. La caractérisation mécanique a été effectuée par des essais en traction uniaxiale, en flexion trois points et en compression uniaxiale. Le comportement rhéologique des résines a été étudié par des essais en cisaillement dans une cellule de type cône-plan. L'utilisation d'un viscosimètre capillaire a permis de mesurer la viscosité apparente du durcisseur, du prépolymère ainsi que du mélange obtenu à partir des deux composants. La température de transition vitreuse a été déterminée par des mesures en calorimétrie différentielle (DSC). La densité de la matrice par une méthode de double pesée.

I.A.1.1 - Les résines commerciales

Les trois résines commerciales utilisées sont les suivantes :

ARALDITE AY103/HY991 (CIBA-GEIGY),
ARALDITE LY564/HY2954 (CIBA-GEIGY),
MYBOND RE1820S/DE1825 (MYDRIN-LAMBIOTTE).

Leurs propriétés sont résumées dans le tableau I.A.1.

Dans les trois cas, la résine époxyde est constituée d'**E**ther **DiG**lycidylique de **B**isphénol **A** (DGEBA). La structure de cette résine est le résultat de la polyaddition entre le Bisphénol A et l'épichlorhydrine dans un rapport d'une mole de Bisphénol A pour deux moles d'épichlorhydrine.

La matrice AY103/HY991 est obtenue par la polymérisation à froid de la résine DGEBA avec un durcisseur à base de **TriEthylenTetraAmine** (TETA). Le mélange est effectué à la température ambiante. Après une séquence de 2 heures à la température ambiante, on procède à une cuisson à 100°C pendant 4 heures. Cette résine a le désavantage d'avoir une viscosité relativement élevée à la température ambiante (3000 mPa.s) et présente une certaine difficulté de mise en œuvre lorsqu'on la charge avec des fibres courtes.

La matrice LY564/HY2954 résulte de la polymérisation à chaud de la résine DGEBA avec un durcisseur à base de **D**iamino-**D**iméthyl-**D**icyclohexylméthane (DDD). Immédiatement après le moulage, la résine est soumise à une cuisson à 100°C pendant 8 heures. Cette résine doit obligatoirement polymériser à chaud pour obtenir de bonnes caractéristiques mécaniques car la phase de polymérisation est déclenchée par un apport de chaleur.

La matrice RE1820S/DE1820 est produite par la polymérisation à froid de la résine DGEBA avec un durcisseur à base de polyamines. Le traitement thermique appliqué est le suivant : 16 heures à température ambiante et 2 heures à 100°C. La phase de polymérisation à froid doit être terminée avant d'appliquer la cuisson. En effet, dans le cas de cette résine une cuisson trop rapide bloque le processus de polymérisation au détriment des propriétés mécaniques finales de la matrice.

Propriétés	AY103/HY991	LY564/HY2954	RE1820S/DE1825
Viscosité du durcisseur (20°C, mPa,s)	27300	140	60
Viscosité de la résine (20°C, mPa,s)	1760	1700	1000
Viscosité du mélange (20°C, mPa,s)	6200	1000	800
Rapport de mélange (résine/durcissseur)	100/40	100/35	100/38
Densité de la matrice (g/cm^3)	1,14	1,12	1,1
Module en traction (MPa)	2100	2600	3100
Contrainte à la rupture en traction (Mpa)	35	70	85
Déformation à la rupture (%)	3,5	4,5	4
Module en flexion (MPa)	1850	2450	2900
Contrainte à la rupture en flexion (Mpa)	50	100	120
Fléche à la rupture (mm)	16	19	12
Module en compression (MPa)	1550	2010	2350
Contrainte à la rupture en compression (Mpa)	60	110	130
Déformation à la rupture (%)	5	7	6,5
Température de transition vitreuse (°C)	140	120	110

Tableau I.A.1 : Caractéristiques des trois résines AY103/HY991, LY564/HY2954 et RE1820S/DE1825

I.A.1.2. - Les résines développées au laboratoire

Les résines "originales" sont des résines époxydes à base de Bisphénol A. Le durcisseur est à base de polyamines. La notation de ces résines sera la suivante ARC-X/Y. X représente le prépolymère et Y le durcisseur. Parmi un choix important de combinaisons entre les différents réactifs nécessaires à la formation de la matrice ont été principalement utilisées les résines époxydes suivantes : ARC-12/15, ARC-24/32, ARC-40/32, ARC-40/30, ARC-40/33, ARC-40/34, ARC-40/35, ARC-40/38, ARC-40/39.
Les compositions chimiques des prépolymères et des durcisseurs sont données dans les tableaux I.A.2 et I.A.3. Les propriétés physiques et mécaniques de ces résines sont regroupées dans le tableau I.A.4.

La polymérisation de ces résines est obtenue par une réaction autocatalytique et exothermique. Le traitement thermique appliqué est le suivant : 2 heures à température ambiante et 2 heures à 80°C.

Prépolymère (X)	Composition chimique	HEG
12	Résine à base de bisphénol A	180
24	Résine à base de bisphénol A + 1.6 Hexandiolglycidether Trimethylolpropantriglycidether	173
29	Résine régidifiante à base de Bisphénol A	161
40	Composition de deux résines : 17,5 % de **29** + 82,5% de **24**	169

Tableau I.A.2 : Compositions chimiques des prépolymères (X)

Durcisseur (Y)	Composition chimique	NEG
15	Benzylalcool 2,4,6 - Tri - (Dimethyl-aminoethyl)phenol Polyethylenamine	70
32	TrimethylHexamethylendiamine	54
30	TrimethylHexamethylendiamine - 1.3 - Bis(aminomethyl) - benzol	53
38	3 - Aminomethyl - 3,5,5 - TrimethylCyclohexylamine	53
39	3 - Aminomethyl - 3,5,5 - TrimethylCyclohexylamine	70
33	Compostion de durcisseur : 1/2 de **30** + 1/2 de **38**	53
34	Compostion de durcisseur : 1/3 de **30** + 2/3 de **38**	53,4
35	Compostion de durcisseur : 2/3 de **30** + 1/3 de **38**	53,7

Tableau I.A.3 : Compositions chimiques des durcisseurs (Y)

D'après le tableau I.A.4, on constate que les propriétés de la matrice sont fonction du couple (HEG/NEG). La composition chimique du durcisseur, par sa configuration spatiale et son nombre de fonctions amines, détermine les propriétés mécaniques et physiques de la matrice. Pour un prépolymère donné, les propriétés mécaniques de la matrice sont directement dépendantes de l'équivalent en amine (NEG) du durcisseur. Par contre, les propriétés mécaniques obtenues avec les résines ARC-40/38 et ARC-40/39 montrent que le durcisseur ne doit pas forcément avoir un nombre de fonctions amines élevés (NEG). Le durcisseur 39 (NEG = 70) beaucoup plus réactif que le durcisseur 38 (NEG=53) donne des propriétés mécaniques et physiques inférieures à celles obtenues avec le durcisseur 38.

L'incorporation de cycles aromatiques dans la composition chimique du durcisseur permet d'obtenir des températures de transition vitreuse plus élevées et des propriétés mécaniques plus importantes que pour des configurations moléculaires linéaires [Stachurski, 1997 ; Yamini, 1980, Pilato, 1995]. En effet, l'ajout d'un cycle aromatique dans la formule chimique du durcisseur augmente la rigidité de celui-ci et par la même la rigidité du réseau obtenu après polymérisation. Ceci est vérifié avec les durcisseurs 30 (structure linéaire) et 38 (cycle aromatique).

Dans le cas des durcisseurs à structure linéaire, un diminution de la longueur de la chaîne carbonée permet d'augmenter la rigidité du réseau obtenu après polymérisation. L'utilisation de radicaux à liaison plus forte permet également de rigidifier la structure spatiale de la molécule. Ceci explique les meilleures propriétés obtenues avec le durcisseur 30 par rapport à celles obtenues avec le durcisseur 32.

Propriétés	ARC-12/15	ARC-24/32	ARC-40/30	ARC-40/32	ARC-40/33	ARC-40/34	ARC-40/35	ARC-40/38	ARC-40/39
Viscosité du durcisseur (20°C, mPa,s)	600	200	400	200	280	250	320	150	200
Viscosité de la résine (20°C, mPa,s)	1800	1600	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
Viscosité du mélange (20°C, mPa,s)	1200	600	420	400	350	410	420	300	380
Rapport de mélange (résine/durcissseur) (100/R)	33	31,21	31,36	31,95	31,36	31,6	31,77	31,36	41,42
Densité de la matrice (g/cm^3)	1,13	1,12	1,11	1,1	1,1	1,11	1,11	1,11	1,12
Module en traction (MPa)	1600	3300	4300	3900	4600	4010	4150	4900	3600
Contrainte à la rupture en traction (Mpa)	45	60	95	75	90	80	85	30	75
Déformation à la rupture (%)	5	3,5	3	3	2,1	3	3	0,8	3,5
Module en flexion (MPa)	1500	3100	4000	3600	4250	3750	3850	4500	3310
Contrainte à la rupture en flexion (Mpa)	65	90	140	110	150	118	125	45	105
Fléche à la rupture (mm)	13	15	14	14,5	9	14	14	2	11
Module en compression (MPa)	1250	2500	3300	3000	3500	3080	3180	3750	2750
Contrainte à la rupture en compression (Mpa)	70	90	150	110	160	125	135	55	115
Déformation à la rupture (%)	5,5	5,5	4,5	5	4,5	4,5	4,5	1,5	5,5
Température de transition vitreuse (°C)	75	70	90	85	95	85	90	100	50

Tableau I.A.4 : Propriétés des résines ARC-X/Y

I.A.1.3 - Courbes expérimentales des résines époxydes

Dans ce paragraphe sont représentées les courbes expérimentales décrivant les comportements rhéologiques et mécaniques des résines utilisées pour notre étude.

La courbe I.A.2 reproduit le comportement rhéologique des résines lors d'un essai de viscosité à gradient imposé en cellule de type cône-plan. Les essais sont effectués à température ambiante et à gradients de vitesse croissants suivant le protocole expérimental qui sera décrit au chapitre 2. La gamme de gradients de vitesse utilisée est comprise entre 5,56 s^{-1} et 900 s^{-1}. On peut remarquer que les résines ont un comportement rhéofluidifiant ou pseudoplastique. La viscosité absolue de la matrice diminue avec le gradient de vitesse imposé [Van Krevelen, 1976 ; Bird, 1992 ; Barnes, 1993 ; Sobotka, 1984].

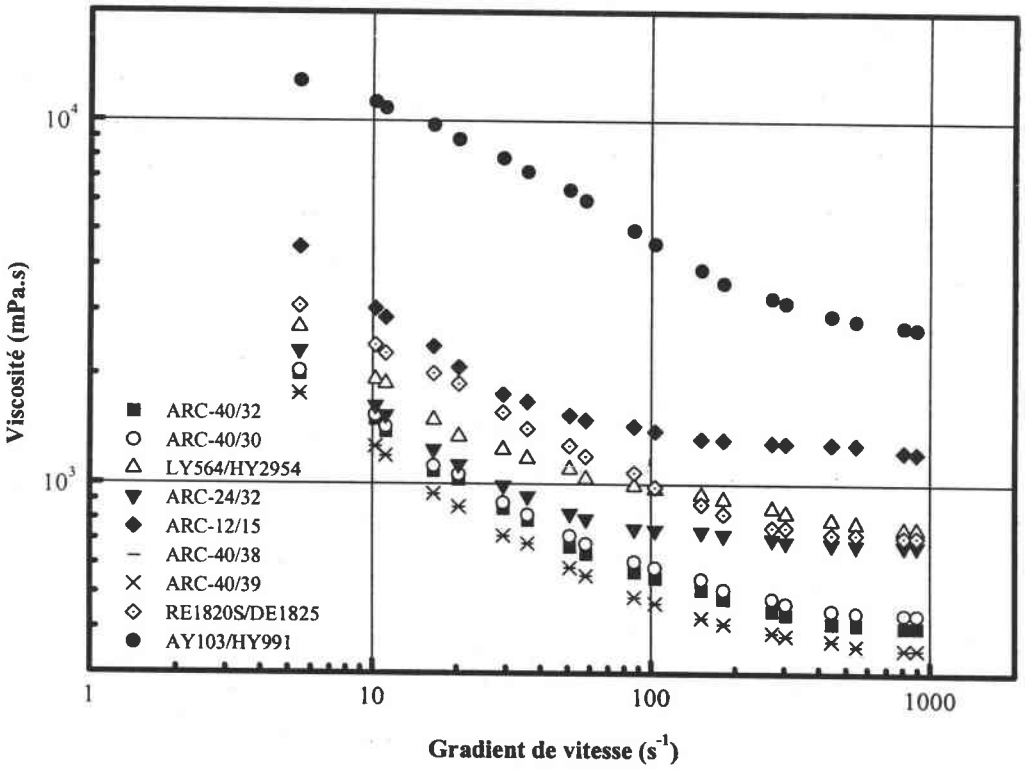


Figure I.A.2 : Viscosités des résines époxydes en fonction du gradient de vitesse (Essais en cellule cône-plan)

Les résines ARC-40/33, ARC-40/34 et ARC-40/35 ayant un comportement rhéologique identique à celui de la résine ARC-40/32 ne sont pas représentées sur la figure I.A.2 pour des raisons de lisibilité.

La courbe I.A.3 décrit l'évolution de la contrainte mécanique en fonction de la déformation lors d'un essai de traction sur les différentes résines. La vitesse de déformation appliquée est de 1 mm/min. Les essais sont réalisés à température ambiante et à pression atmosphérique.

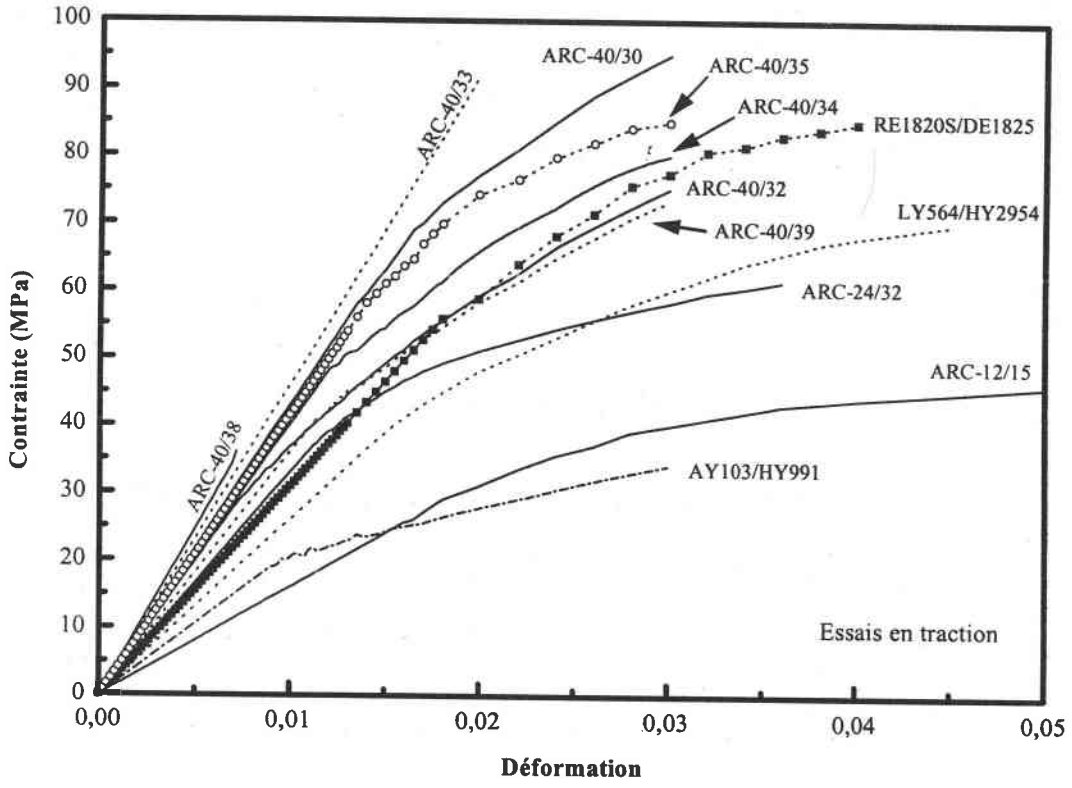


Figure I.A.3 : Courbes (Contrainte / Déformation) en essais de traction pour les différentes résines.

La courbe I.A.3 met bien en évidence l'influence du durcisseur sur le comportement mécanique de la matrice. Le fait d'avoir des cycles aromatiques dans la formule du durcisseur augmente le caractère fragile de la matrice. Les matrices ARC-40/30 et ARC40/33 ont un comportement beaucoup plus fragile que la résine ARC-40/32. Le cas

extrême est obtenu avec la résine ARC-40/38 qui a un comportement très proche de celui du verre.

La rupture des différentes résines se faisant brutalement sans striction apparente (réduction de la section de l'éprouvette), l'utilisation de la courbe (contrainte réelle/déformation réelle) qui tient compte de la variation de section à chaque instant, ne se justifie donc pas dans le cas des résines étudiées.

Les figures I.A.4 et I.A.5 résument respectivement le comportement en flexion et en compression des différentes résines. Les vitesses de déformation pour les essais en compression et en flexion sont de 1 mm/min.

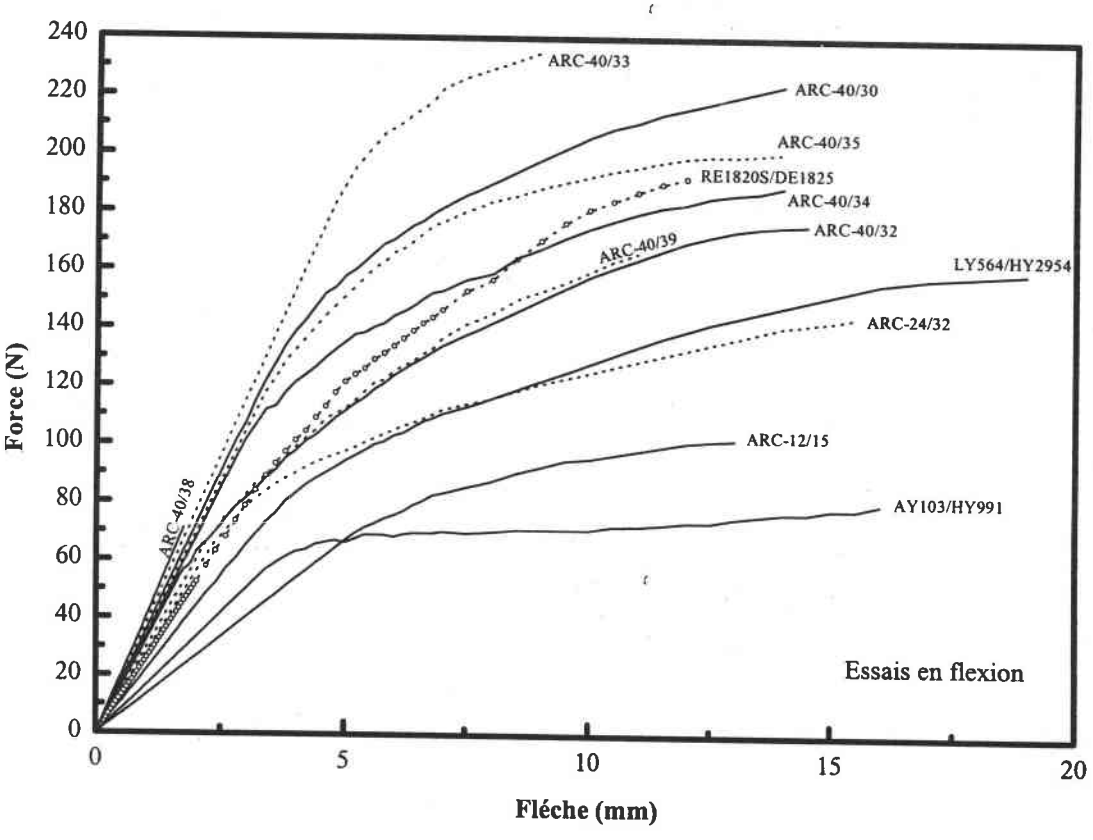


Figure I.A.4 : Courbes (Force / Flèche) en essais de flexion

Les résultats de la figure I.A.4 sont obtenus par une méthode de flexion à trois points. Les deux points d'appuis sont distants de 65 mm et la vitesse de déplacement du poinçon est de 1 mm/min. La rupture des différentes résines se fait en mode traction - compression. On définit dans l'éprouvette une ligne fictive où il n'y a aucune déformation dans le matériau et que l'on appelle "ligne neutre" [Giet, 1994]. La partie supérieure à cette ligne est déformée en compression et la partie inférieure est déformée en traction. La fissuration de l'éprouvette débute dans la partie inférieure qui est déformée en mode traction. Ceci s'explique par le fait que les contraintes à la rupture et les déformations à la rupture sont beaucoup plus élevées en compression qu'en traction. Le domaine élastique est beaucoup plus grand en compression (4 à 6% de déformation) qu'en traction (1 à 2% de déformation). On peut remarquer que les contraintes à la rupture en flexion sont plus élevées que celles en traction et qu'il existe entre les deux un facteur d'environ 1,5. Par contre, les modules en flexion sont inférieures à ceux en traction et on constate un rapport de 1,08 en moyenne entre les modules en traction et les modules en flexion.

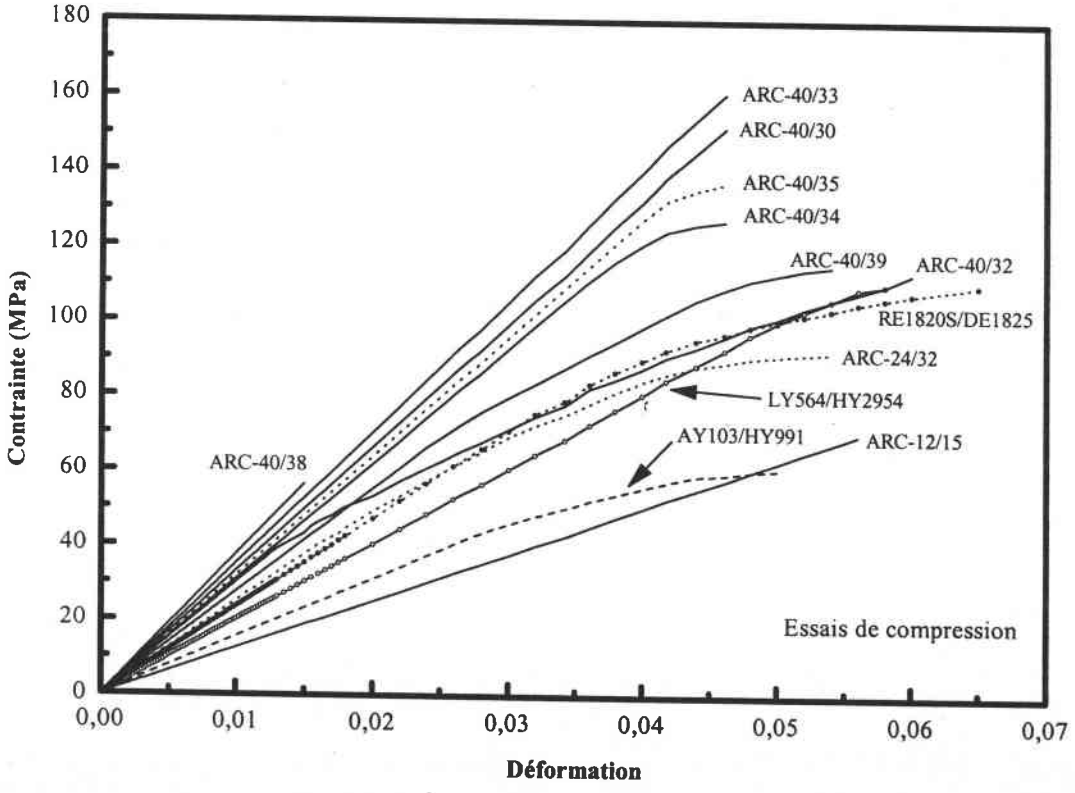


Figure I.A.5 : Courbes (Contrainte / Déformation) en essais de compression

Pour les essais de compression réalisés sur les différentes résines, la figure I.A.5 montre qu'il existe une relation linéaire aux grandes déformations entre la contrainte appliquée et la déformation engendrée dans le matériau. Le comportement mécanique en compression est de type fragile et la déformation plastique n'apparaît pratiquement pas. La rupture s'effectue brutalement sans déformation de type flambage ou "tonneau". La rupture débutent par l'apparition de fissures dans la partie centrale de l'éprouvette et la ruine du matériau survient rapidement. D'une manière générale, on observe des contraintes à la rupture et des déformations à la rupture plus éleyées que lors des essais en traction. Le rapport entre les contraintes à la rupture en compression et en traction est en moyenne de 1,6. Par contre, les modules élastiques en compression sont inférieurs à ceux en traction : en moyenne rapport de 1,3 entre module de traction et module de compression.

I.A.1.4 - Influence de la température sur le temps de gélification des résines époxydes.

Le temps de gélification ou "potlife" des résines époxydes est fonction de la température à laquelle on effectue le mélange. Ce temps correspond à la période d'utilisation durant laquelle il n'y a pas de réactions entre le prépolymère et le durcisseur. La fin du temps de gélification se traduit par une prise en masse de la résine avec une forte augmentation de la viscosité. Afin de caractériser ce temps dans le cas de nos résines, nous avons mesuré la viscosité du mélange en fonction du temps à différentes températures [Geier, 1988 ; Progelhof, 1993]. Ces mesures sont réalisées en cellule de type cône-plan avec un rhéomètre à corps tournant.

La figure I.A.6 est caractéristique du comportement rhéologique d'une résine thermodurcissable en fonction de la température. Le tableau I.A.5 donne les temps de gélification pour les différentes résines à la température de 20°C. Ce temps diminue avec une augmentation de la température car la chaleur apportée accélère le processus de polymérisation de la résine. On peut également constater sur la figure I.A.7 que ce temps de gélification est indépendant du gradient de cisaillement imposé. Le temps de gélification est donc bien un processus chimique dépendant uniquement de la température. [Kenny, 1996; Gorovaya, 1996]. Le temps de gélification décroît exponentiellement avec la température (figure I.A.8).

résines	potlife (min)
AY103/HY991	100
LY564/HY2954	180
RE1820S/DE1825	60
ARC-X/Y	30-40

Tableau I.A.5 : Temps de gélification des résines époxydes à 20°C.

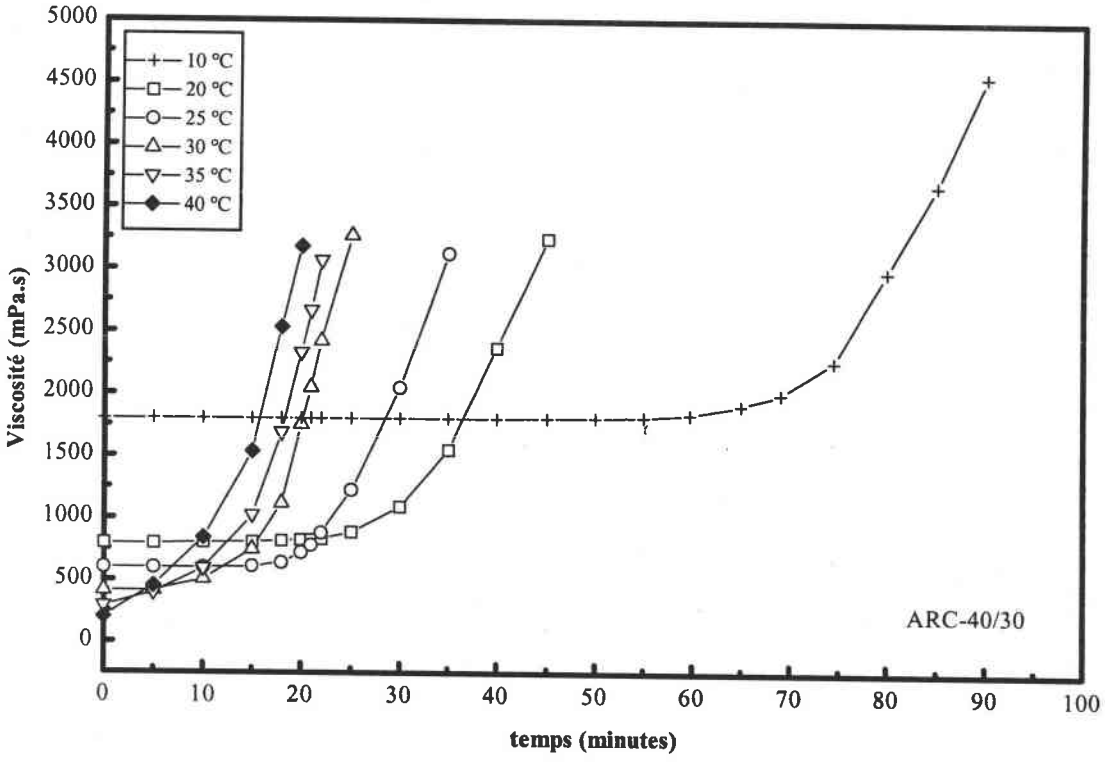


Figure I.A.6 : Influence de la température sur la viscosité de la résine ARC-40/30 pour un gradient de vitesse de 100 s^{-1}.

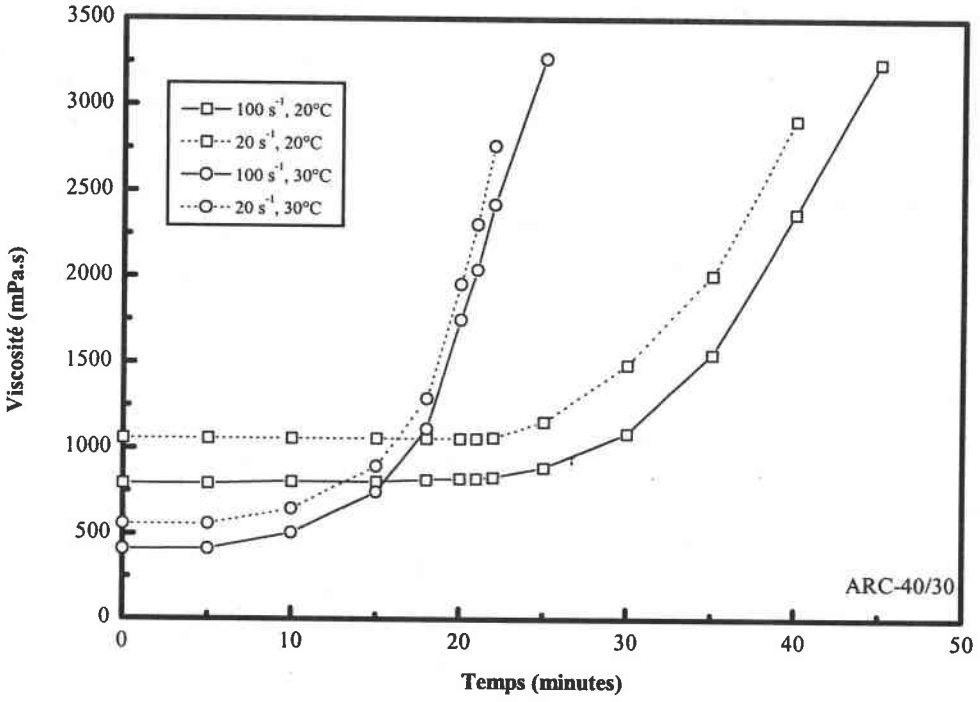


Figure I.A.7 : Influence du gradient de vitesse sur le temps de gélification de la résine ARC-40/30 à la température de 20°C (□)et 30°C (○).

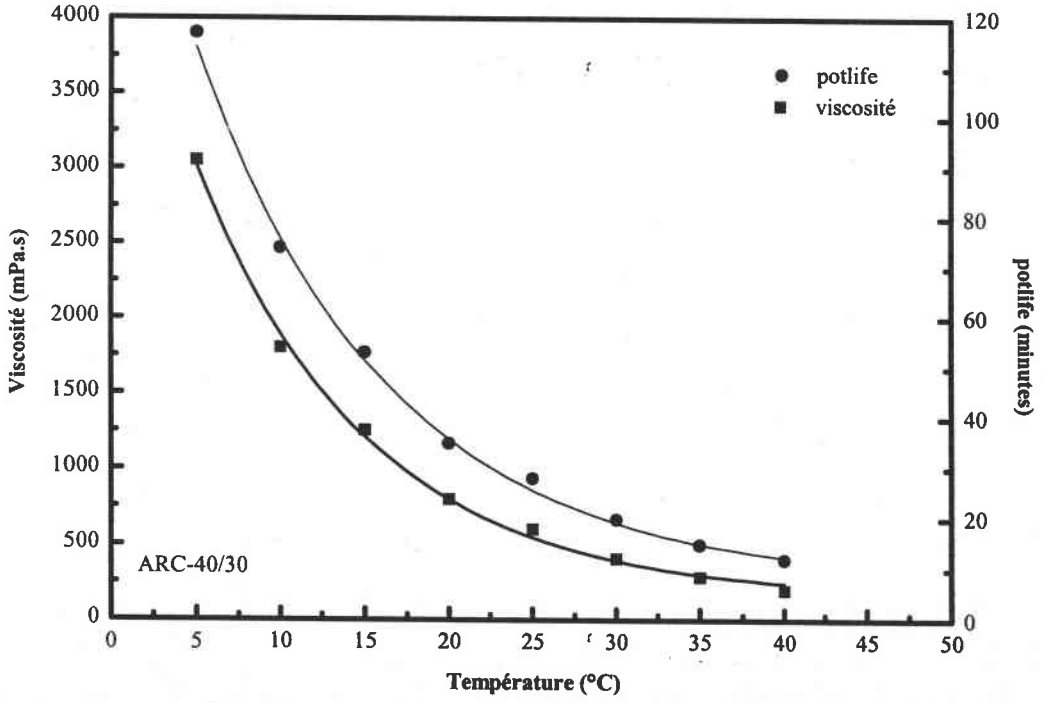


Figure I.A.8 : Variation du temps de gélification en fonction de la température ($\dot{\gamma} = 100\ s^{-1}$)

I.A.2 - Les renforts

Afin de caractériser les effets induits par les renforts sur les propriétés mécaniques et rhéologiques des composites, les renforts suivants ont été retenus :

- fibres de carbone calibrées et broyées,
- fibres de verre broyées,
- microbilles de verre creuses,
- microbilles de verre pleines.

Les photographies représentant les différents renforts utilisés sont données en Annexe 1.

I.A.2.1 - Les fibres de carbone

Pour la réalisation des échantillons, nous avons utilisé des fibres de carbone courtes référencées T300 et produites par la société Torayca (Japon). Ce sont des fibres de type PAN à haute résistance (HR). Elles sont élaborées à partir d'un polymère de base appelé précurseur, se présentant lui-même sous forme de fibres orientées et réticulées. Les fibres polymères utilisées sont des fibres acrilyques élaborées à partir du polyacrilonitrile (PAN). Le principe d'élaboration des fibres de carbone est de faire subir aux fibres acryliques quatre traitements successifs : une oxydation, une carbonisation, une graphitation et un traitement de surface.[Cohaut, 1993 ; Komornicki, 1989 ; Feuille, 1989 ; Ismail, 1991, 1990 ; Fitzer, 1989, 1988 ; Pilato, 1995 ; Bunsell, 1988 ; Berthelot, 1992 ; Reyne, 1995].

Les fibres de carbone utilisées sont mises en forme à partir des fils de carbone de base par une technique de broyage (fibres broyées) ou de calibrage (fibres coupées) réalisée par la société APPLY Carbon (France).

Les caractéristiques essentielles des fibres de carbone T300 sont résumées dans le tableau I.A.6 ci-après :

Caractéristiques	fibres T300
densité	1,76
diamètre(µm)	7
Module en traction (longitudinal) (MPa)	230 000
Module en traction (transversal) (MPa)	15 000
Module de cisaillement (Mpa)	50 000
coéfficient de Poisson	0,3
Containte à rupture en traction (MPa)	3 500
Déformation à rupture (%)	1,2

Tableau I.A.6 : Caractéristiques des fibres de carbone T300 (Torayca)

Les fibres de carbone dont la référence comporte le terme "NS" sont des fibres non ensimées en surface. Les autres types de fibres sont ensimées avec une résine à base de Bisphénol A. Cet ensimage, égal à 1% en volume de la fibre, favorise l'adhésion avec la matrice époxyde et permet de rigidifier la fibre pour la mise en forme du matériau composite.

La distribution en longueur des fibres est obtenue par l'intermédiaire d'un système d'analyse d'images relié à une caméra vidéo dont le principe est décrit au chapitre 2. La distribution est donnée en nombre pour une statistique effectuée sur un nombre total d'environ 6000 fibres.

Les fibres broyées :

Ces fibres sont obtenues par une technique de broyage (APPLY Carbon) à partir des fils de carbone de base. Les fibres obtenues sont référencées T300-mld. La longueur moyenne de ces fibres est de 160 µm. La taille des fibres est comprise entre 20 µm et 600µm. La figure I.A.9 donne la distribution en longueur des fibres T300-mld.

Les fibres calibrées :

Le mot "calibré" signifie que les fibres sont coupées à une longueur déterminée.
Les gammes de fibres suivantes ont été exploitées :

- fibres de longueur 200 µm (T300-200),
- fibres de longueur 200 µm non ensimées (T300-200NS),
- fibres de longueur 500 µm (T300-500),
- fibres de longueur 1 mm (T300-1000),
- fibres de longueur 1.5 mm (T300-1500),
- fibres de longueur 2 mm (T300-2000).

Les courbes I.A.10, I.A.11, I.A.12 et I.A.13 représentent les distributions en longueur des fibres de carbone courtes utilisées. La distribution en longueur des fibres T300-2000 n'a pu être effectuée à cause de la configuration de notre système de traitement d'images. Le plus petit grossissement du microscope (x50) ne nous permet pas de visualiser entièrement une fibre de 2mm de longueur.

Les fibres de 200µm ont en réalité une longueur moyenne de 140µm pour une distribution comprise entre 20 et 600 µm. La différence est due au fait que la référence 200µm donne la longueur moyenne pour une distribution en longueur donnée en volume alors que notre méthode d'analyse la donne en nombre. Les fibres de 200µm non ensimées ont une distribution en longueur similaire à celle des fibres de 200 µm.

Les fibres de 500 µm ont une longueur moyenne de 500 µm pour une distribution comprise entre 100 µm et 800µm. Les fibres de 1mm et de 1,5 mm ont des longueurs moyennes respectives de 1mm et de 1,5 mm. La distribution en longueur de part et d'autre de la longueur moyenne est négligeable dans les deux cas.

On constate que plus la longueur des fibres augmente, plus le pic correspondant à la longueur moyenne est important. La largeur du pic diminue avec l'augmentation de la longueur des fibres. En effet, la méthode de calibrage des fibres à une longueur fixée devient moins évidente pour des fibres de petite dimension et la relative fragilité des fibres lors de leur mise en forme augmente l'imprécision sur la longueur d'où une distribution en longueur plus large dans le cas des fibres de faible longueur.

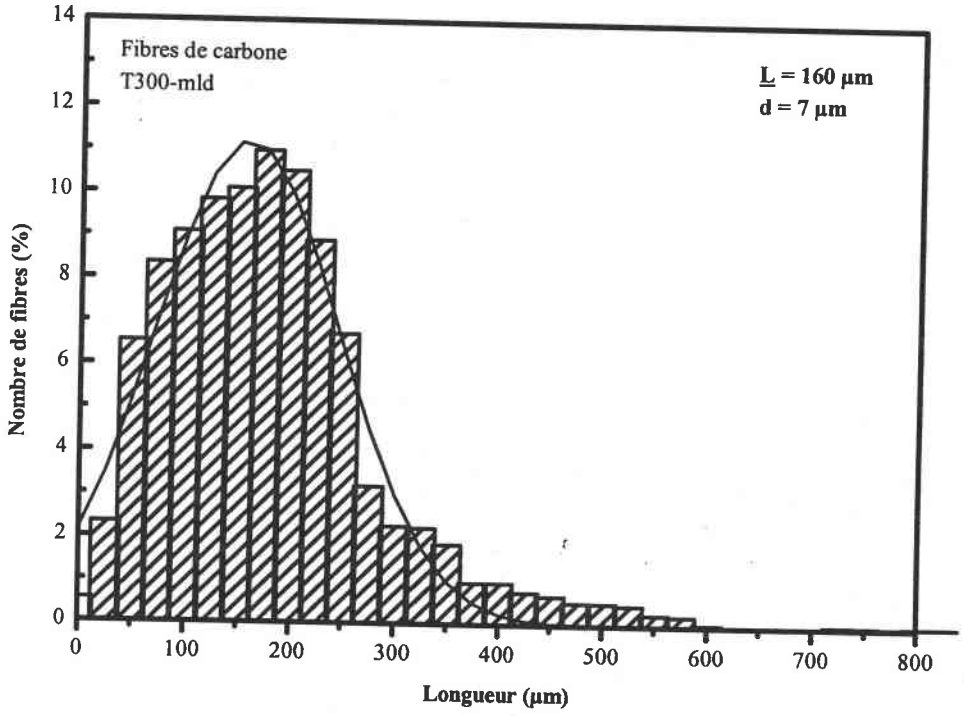


Figure I.A.9 : Distribution en longueur des fibres de carbone T300-mld (APPLY Carbon SA)

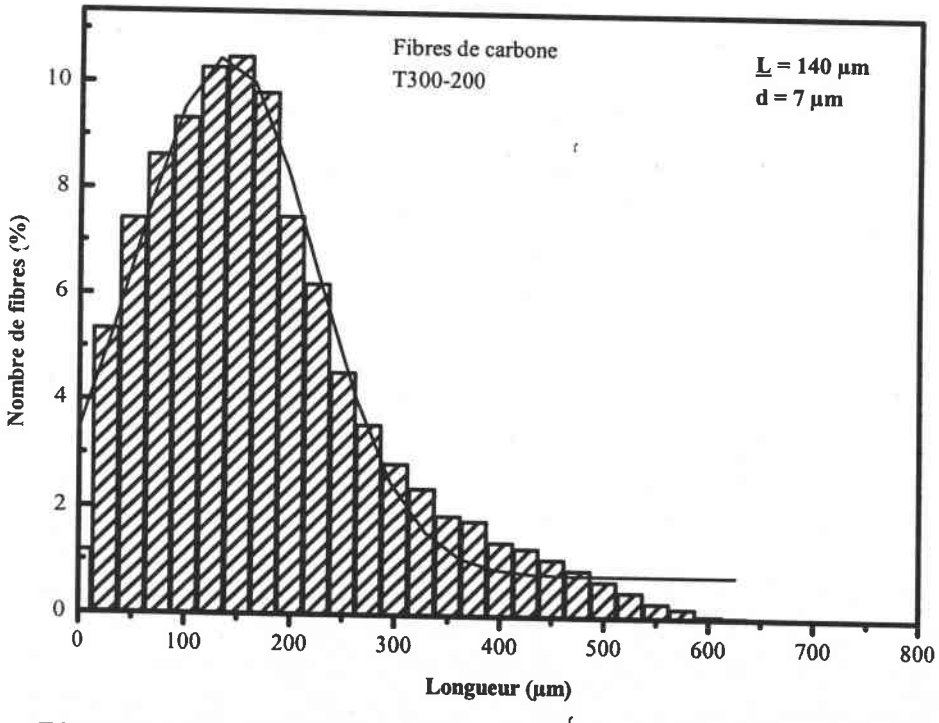


Figure I.A.10 : Distribution en longueur des fibres de carbone T300-200 (APPLY Carbon SA)

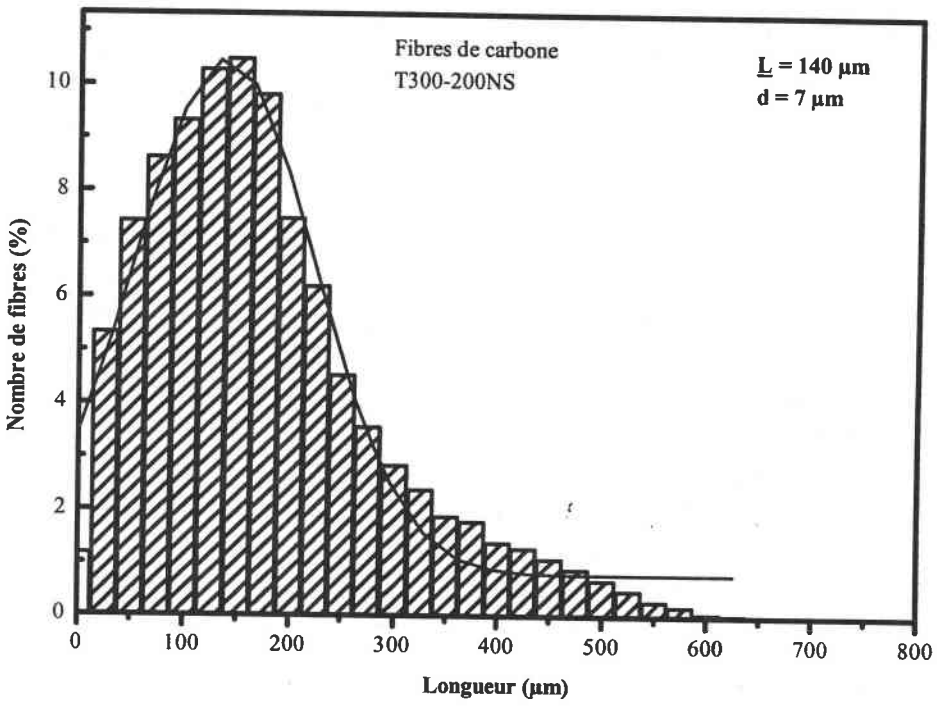


Figure I.A.11 : Distribution en longueur des fibres de carbone T300-200NS (APPLY Carbon SA)

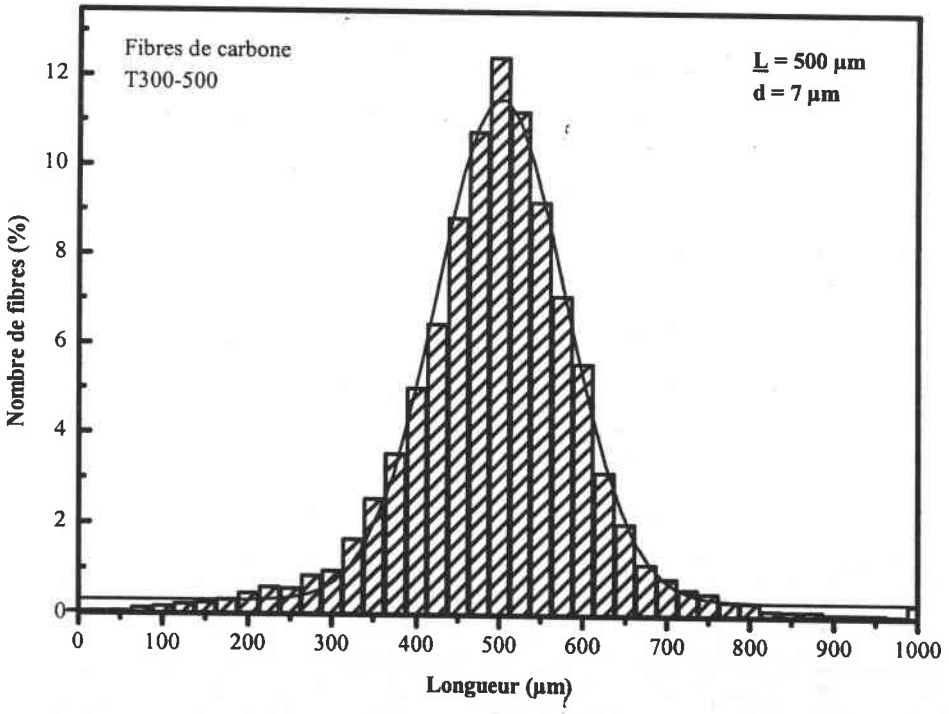


Figure I.A.12 : Distribution en longueur des fibres de carbone T300-500 (APPLY Carbon SA)

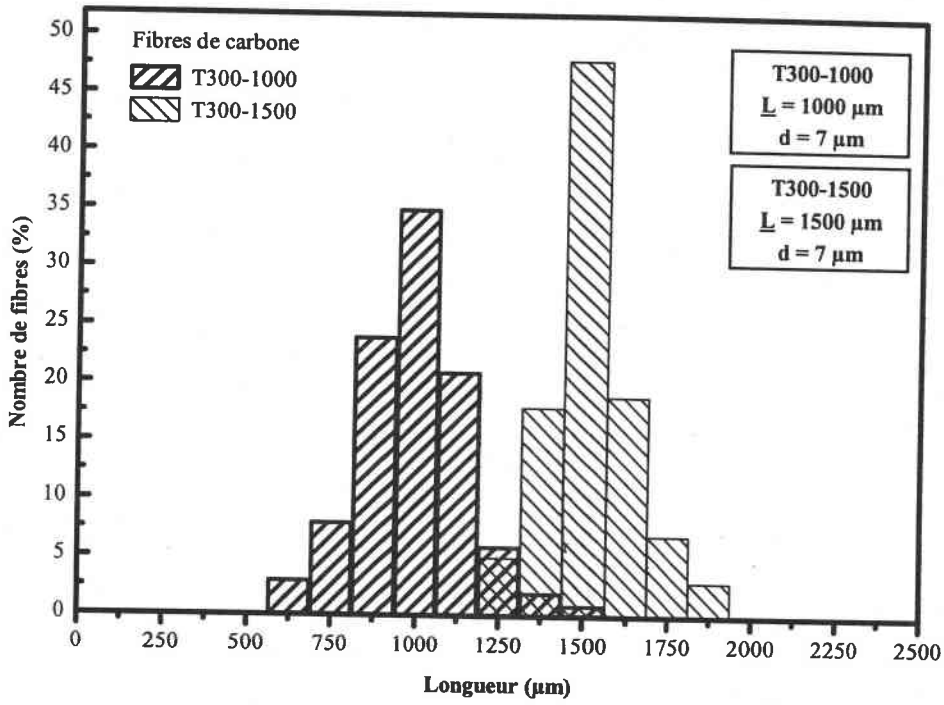


Figure I.A.13 : Distribution en longueur des fibres de carbone T300-1000 et T300-1500 (APPLY Carbon SA)

I.A.2.2 - Les fibres de verre

Sous la forme massive, le verre est caractérisé par une grande fragilité. Par contre, élaboré sous la forme de fibres de faible diamètre (6 à 15 µm), le verre perd ce caractère fragile et possède alors de bonnes caractéristiques mécaniques. Les fibres de verre sont élaborées à partir d'un verre, dit filable, composé essentiellement de silice (53%), d'alumine (14%), de chaux et de magnésie (20%). Les fibres de verre sont élaborées par fibrage d'un verre fondu (1250°C) à travers des filières. Les filaments de verre issus de la filière sont ensuite enduits avec un produit d'ensimage relativement complexe. Cet ensimage permet de rigidifier la fibre, de faciliter l'imprégnation des fibres par la résine et donc de favoriser la liaison verre/résine dont dépendent les performances mécaniques du composite [Fitzer, 1988 ; Berthelot, 1992 ; Pilato, 1995 ; Bunsell, 1988 ; Reyne, 1995].

Les fibres de verre sont des fibres broyées à partir de fils de base. La longueur moyenne est de 350 µm pour les fibres commercialisées par la société OWENS CORNING

sous la référence 731EC1/32". Elles présentent un ensimage spécifique aux résines époxydes. Le tableau I.A.7 rassemble les propriétés des fibres de verre.

Caractéristiques	fibres de verre
densité	2,5
diamètre(µm)	15,8
Module en traction (longitudinal) (MPa)	74000
Module en traction (transversal) (MPa)	74000
coéfficient de Poisson	0,25
Containte à rupture en traction (MPa)	2500
Déformation à rupture (%)	3,5

Tableau I.A.7 : Propriétés des fibres de verre (OWENS CORNING)

Sur la figure I.A.14 est représentée la distribution en longueur des fibres de verre obtenue par analyse d'images (cf chapitre 2).

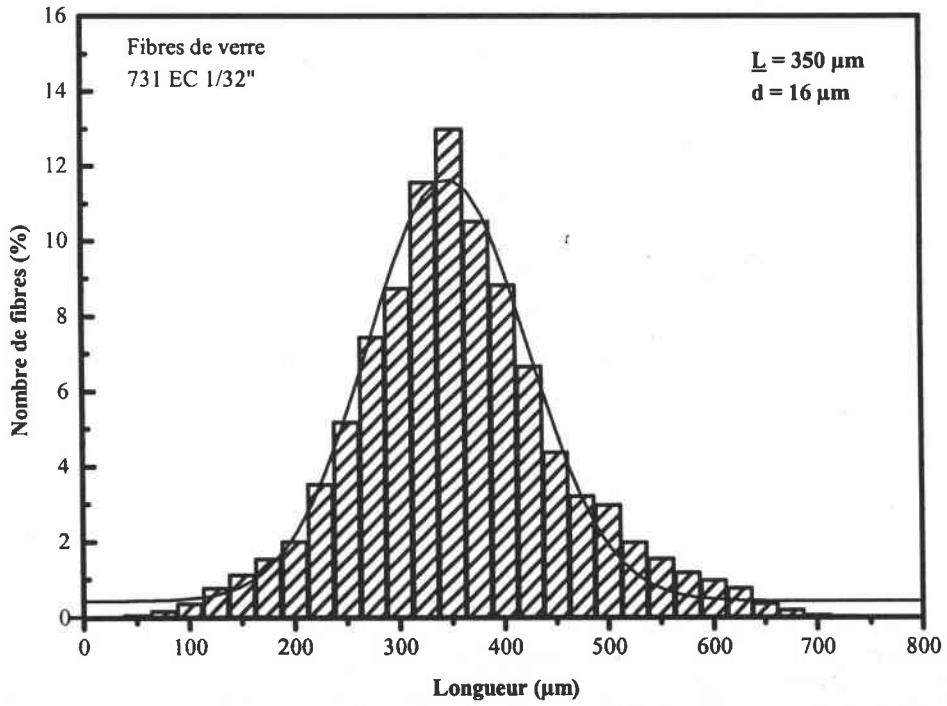


Figure I.A.14 : Distribution en longueur des fibres de verre 731EC1/32" (OWENS CORNING)

On remarque pour ces fibres une certaine isotropie des propriétés mécaniques par rapport au fibres de carbone qui présentent une forte anisotropie mécanique. En effet, pour la fibre de verre, les modules élastiques et les limites à la rupture sont équivalents suivant les deux directions principales de la fibre (axiale et transversale).

I.A.2.3 - Les renforts particulaires

Les renforts particulaires sont constitués de très petites sphères creuses ou pleines. Leur intérêt est de répartir les contraintes dans la masse du composite. La principale raison de l'utilisation des billes de verre provient de leur forme sphérique, permettant ainsi de réaliser des composites isotropes. La forme sphérique des microbilles évite les concentrations de contraintes. Il y a diminution de la susceptibilité à la fissuration de la matrice par rapport à des charges non sphériques. Les billes améliorent la résistance en flexion, en compression et la dureté superficielle de la matrice [Bagheri, 1995 ; Richard, 1975 ; Weng, 1984 ; Ahmed, 1990 ; Ju, 1994 ; Willis, 1976].

Les microbilles sont en verre de type E et leurs principales propriétés physiques et mécaniques sont résumées dans le tableau I.A.8.

Propriétés	Verre E
Module en traction (GPa)	73
Module de cisaillement (GPa)	30
Coefficient de Poisson	0,25
Contrainte à la rupture en traction (MPa)	2500
Déforamtion à la rupture (%)	3,5

Tableau I.A.8 : Propriétés des microbilles de verre

La détermination de la distribution en masse en fonction du diamètre des microbilles se fait par pesée des différentes gammes obtenues par tamisage mécanique de l'échantillon initial. La tamiseuse utilisée est le modèle AS basic de la marque RETSCH. Les tamis sont en inox et ont un maillage comprise entre 0 et 140µm. Le temps de tamisage est de 48 heures.

I.A.2.3.1 - Les microbilles de verre pleines

Les microbilles de verre pleines sont obtenues par sphérulisation de morceaux de verre concassés dans un four à haute température. Après refroidissement, les microbilles de verre subissent un traitement de surface [Sovitec, 1991].

Par rapport aux microbilles de verre creuses, les microbilles de verre pleines ont une masse volumique élevée (2,5 g/cm^3). Elles ont l'avantage de résister à l'écrasement lors de la mise en œuvre de résine à des pressions élevées.

Pour produire nos échantillons composites, ont été utilisées des billes de verre de type E, avec un diamètre moyen de 20 µm. Ces microbilles sont fabriquées et commercialisées par la société SOVITEC France S.A. sous la référence 050-20-215. Le tableau I.A.9 donne la distribution en masse en fonction du diamètre.

diamètre (µm)	% en masse
0-40	68,39
40-45	13,41
45-56	7,39
56-63	7,05
63-80	3,76

Tableau I.A.9 : Distribution en masse en fonction du diamètre des microbilles de verre microperl (SOVITEC France)

I.A.2.3.2 - Les microbilles de verre creuses

Les microbilles de verre creuses représentent plus de 90% des charges sphériques utilisées pour renforcer les matériaux composites. Le principale avantage des microbilles de verre creuses réside dans une masse volumique faible apportant une augmentation du module spécifique de la résine chargée et de sa tenue en compression.

La fabrication des microbilles de verre creuses se fait par le passage dans une zone à haute température, de fines particules de verre contenant un gaz d'expansion. Lors de l'élévation de température, le gaz s'expand dans la particule de verre en fusion. Les particules sont ensuite refroidies rapidement. On provoque ainsi la solidification de la paroi des microbilles avant que la pression du gaz ne diminue. L'épaisseur des parois est comprises entre 0,5 et 2 µm. Cette épaisseur dépend du diamètre de la microbille généralement compris entre 20 et 140 µm. [3M, 1990]

Leur usage est limité à des mises en œuvre à basse pression du fait de la faible résistance à l'écrasement des sphères creuses. Les avantages essentiels de leur incorporation dans une résine sont la diminution de la masse volumique, l'augmentation du module de la résine et une amélioration de la tenue en compression.

Les microbilles creuses utilisées lors de l'élaboration de nos échantillons sont fabriquées et commercialisées par la société 3M SCOTCHLITE sous la référence K1. Ces billes ont un diamètre moyen de 70µm et la distribution en taille est donnée par la tableau I.A.10. Leur masse volumique est de 0,125 g/cm^3.

diamètre (µm)	% en masse
0-40	9,54
40-56	13,5
56-63	18,23
63-80	20,76
80-90	19,87
90-112	12,5
112-140	5,6

Tableau I.A.10 : Distribution en masse en fonction du diamètre des microbilles de verre K1 (3M)

I.B - La problématique des mélanges

Dans la suite de ce document, le mot "mélange" sera associé à l'ajout d'une fraction volumique de fibres courtes ou/et de microbilles dans une résine époxyde. Afin d'étudier l'influence des techniques de mélanges sur les comportements rhéologiques et mécaniques, on réalisera ces derniers selon les trois méthodes suivantes :

- mélange simple,
- mélange sous vide,
- mélange sous vide avec l'action d'ultrasons.

Le montage expérimental utilisé pour réaliser ces trois types de mélange est illustré par la figure (I.B.1). Pour la première méthode, nous n'utiliserons ni le vide (c), ni les ultrasons (d) lors de la phase de mélange. Pour les deux autres méthodes, on appliquera respectivement les éléments caractéristiques de la technique.

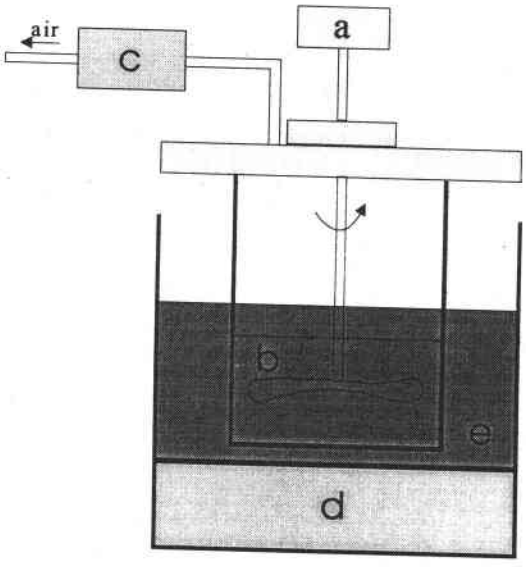


Figure I.B.1 : Dispositif de mélange
a) moteur du mélangeur, b) mélange résine/charges, c) pompe à vide,
d) cuve à ultrasons, e) eau

Nous avons mis au point un système permettant de réaliser les différentes techniques de mélange. Ce système se compose du partie appelée "mélangeur", d'un système de mise sous vide et d'une cuve à ultrasons. Le mélangeur se compose d'un moteur qui entraîne un axe à l'extrémité duquel se situe une pale en forme d'hélice. Le tout est fixé sur un statif. Une alimentation permet de réguler la vitesse de rotation de la pale dans la solution. Le vide est obtenu par l'intermédiaire d'une pompe à palettes de marque MLW (RFA) produisant un vide primaire (2.10^{-1} Pa). La cuve à ultrasons est de modèle Sonorex super RK106 fabriquée par Bandelin (RFA). La fréquence des ultrasons est de 35 kHz.

Pour les mesures rhéologiques, on prélève un échantillon à la fin de la phase de mélange. Les éprouvettes d'essais mécaniques sont obtenues par moulage et usinage après une phase de traitement thermique du mélange composite.

Les différentes techniques utilisées sont décrites sur l'organigramme de la figure I.B.2

I.B.1 - Mélange simple

Cette procédure consiste essentiellement en l'ajout d'une fraction volumique en charge dans la résine époxyde et à son homogénéisation par la simple action mécanique du mélangeur. La durée de mélange est fonction du temps de gélification de la résine ainsi que de la température à laquelle est effectuée le mélange. L'ajout des renforts se fait de manière continue, à température ambiante, dans la phase liquide qui est composée d'une résine époxyde (résine + durcisseur).

L'inconvénient de cette technique est qu'à partir d'un certain taux volumique qui dépend fortement de la géométrie des renforts, il y a formation de bulles d'air dans le mélange. Ces bulles d'air sont dues à l'augmentation de la viscosité du mélange et elles vont intervenir de manière néfaste sur les propriétés mécaniques du composite, après polymérisation de la résine époxyde.

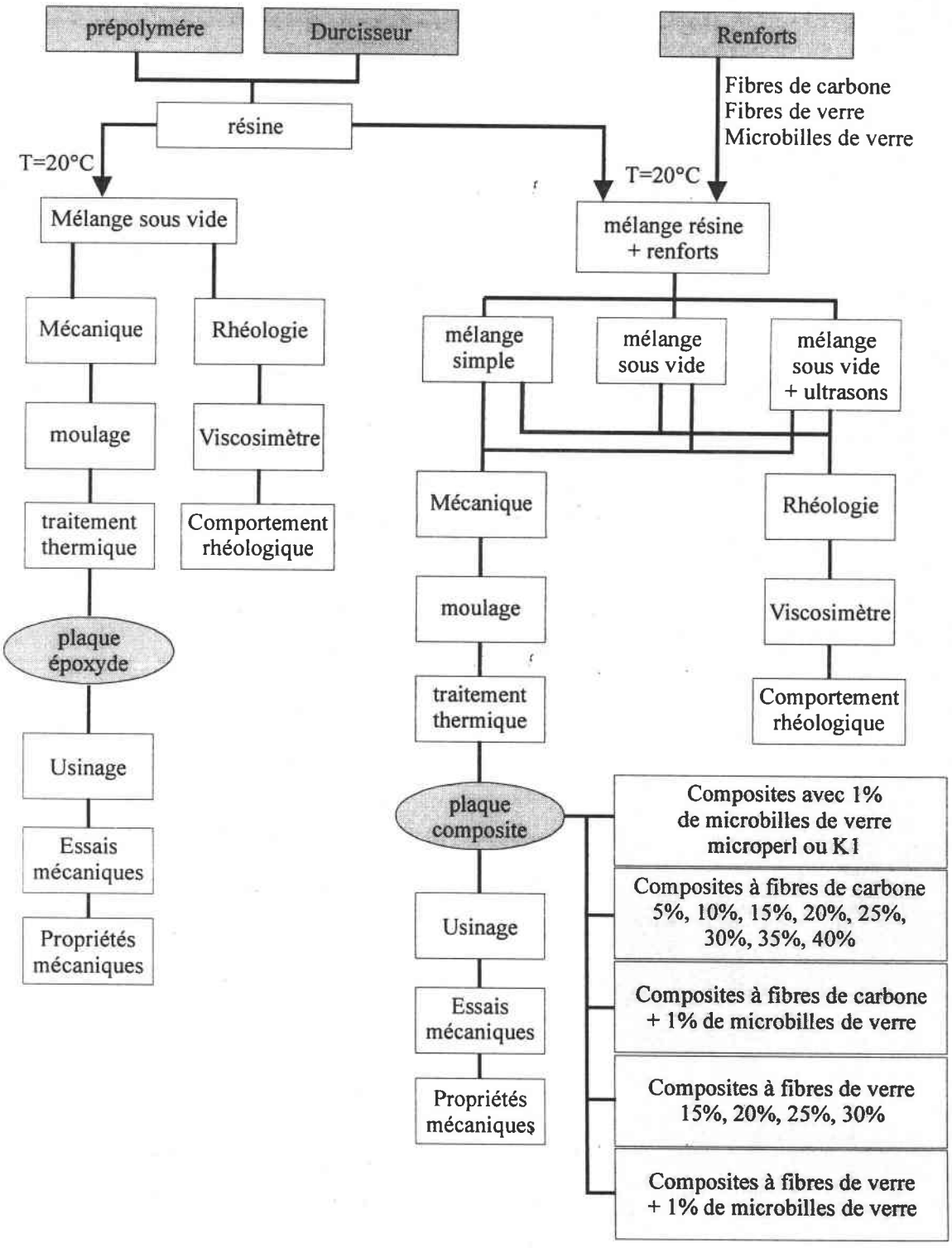


Figure I.B.2 : Schéma d'élaboration de la matrice et des composites

I.B.2 - Mélange sous vide

Ce procédé permet de réduire la formation des bulles d'air lors de l'homogénéisation du mélange. Les charges sont incorporées de manière identique à la méthode précédente. L'incorporation des fibres de carbone se fait à la pression atmosphérique et on applique ensuite un vide primaire sur la solution tout en continuant à mélanger.

Par contre, en ce qui concerne les fibres de verre, il est nécessaire de les incorporer sous vide. En effet, l'application d'un vide primaire sur la solution obtenue à la pression atmosphérique, ne permet pas de la dégazer suffisamment. Le problème est sans doute dû à la mouillabilité des fibres de verre par la phase liquide et l'on a apparition de microbulles d'air qu'il est impossible de chasser du mélange par application d'un vide primaire.

Cette méthode permet de dégazer les mélanges, mais n'évite pas la formation d'agrégats constitués par les renforts fibreux lors de l'action du mélangeur. Ces agrégats diminuent la fluidité du mélange, d'où inconvénient lors de la phase de mise en forme. Ce phénomène est d'autant plus important que la longueur des fibres est grande.

I.B.3 - Mélange sous vide avec l'action d'ultrasons

Les premières phases de ce mode opératoire sont identiques au deux procédures précédentes. Lors de la phase de mélange sous vide, on applique des ultrasons par l'intermédiaire d'une cuve à ultrasons. L'agitation produite dans la solution par les ultrasons permet de détruire les agrégats formés par les fibres. La solution devient plus fluide et son utilisation lors de la phase de mise en forme en est plus facile.

I.C - La technique de mise en forme

Les pièces composites sont mises en forme dans un moule ouvert. Les dimensions de ce moule sont de 200 mm x 150 mm x 20 mm. Le moule est fixé sur le plateau d'une table vibrante. Par la variation de l'angle d'inclinaison du moule, il est possible de faire varier la vitesse d'écoulement du composite.

Après la phase de mélange, le composite est versé à l'extrémité la plus élevée du moule et l'écoulement se fait par l'intermédiaire des vibrations engendrées par la table vibrante. Une fois le remplissage du moule terminé, on soumet le composite à un traitement thermique fonction de la résine utilisée.

Après polymérisation complète de la résine, on obtient une plaque composite de dimensions 200 mm x150 mm x 5 mm dans laquelle seront découpées les éprouvettes nécessaires aux essais mécaniques. Ces éprouvettes sont préparées de la manière suivante :

- découpe de bande dans la plaque composite,
- mise aux dimensions selon la norme utilisé par fraisage,
- polissage des surfaces de l'éprouvette après l'usinage.

I.D - Bibliographie

AHMED S., JONES F.R. (1990). "A review of particulates reinforcement theories for polymer composites". Journal of Materials Sciences, vol.25, p.4933-4942.

BAGHERI R., PEARSON R.A. (1995). "The use of microvoids to toughen polymers". Polymer, vol.36, n°25, p.4883-4885.

BARNES H.A., HUTTON J.F., WALTERS F.R.S. (1993). "An introduction to rheology". Edition Elsevier.

BERTHELOT J.M. (1992). "Matériaux composites". Edition Masson.

BIRD R.B., ARMSTRONG R.C., HASSAGER O. (1992). "Dynamics of polymeric liquids". Tome 1 et 2. Wiley-Intersciences Publication.

BUNSELL A.R. (1988). "Fibre Reinforcements for composite". Edition Elsevier.

COHAUT N. (1993). "Structure et texture des fibres de carbone, influence du précurseur et de la température de traitement thermique". Thèse de Docteur es Sciences de l'Université d'Orléans.

FEUILLE A.M, PATOZ C. (1989). "Cristallographie de fibres de carbone, Contrôle Qualité et Normalisation". AFNOR.

FITZER E. (1988). "Fibers, Synthetic Inorganic". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Edition VCH, vol.A11, p.1-64.

FITZER E., FROHS W., MULLER S. (1989). "Structure and mechanical properties of commercial PAN base and MPP-base carbon fibres". Carbon, vol.27, n°5, p.696-698.

GEIER M. (1988). "Manuel qualité des composites". Edition TEC & DOC, Lavoisier.

SOBOTKA Z. (1984). "Rheology of materials and engineering structures". Edition Elsevier.

STACHURSKI Z.H. (1997). "Deformation mechanisms and yield strength in amorphous polymers". Progress in Polymer Sciences, vol.22, p.407-474.

TROTIGNON J.-P., VERDU J., DOBRACGINSKY A., PIPERAUD M. (1996). "Précis Matières plastiques, structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation". Edition NATHAN, AFNOR.

VAN KREVELEN H.A., HUTTON J.F., WALTERS F.R.S. (1976). "Properties of polymers". Edition Elsevier.

WENG G.J. (1984). "Some elastic properties of reinforced solids with special reference to isotropic ones containing spherical inclusions". International Journal of Engineering Sciences, vol.22, n°7, p.845-856.

WILLIS J.R., ACTON J.R. (1976). "The overall elastic moduli of a dilute suspension of spheres". Q. Journal of Mechanical Applied mathematics, vol.29, n°2, p.163-177.

YAMINI S., YOUNG R.J. (1980). "The mechanical properties of epoxyde resins. Part 1 - Mechanims of plastic déformation". Journal of Materials Sciences, vol.15, p.1814-1822.

3M (1993). Documentation technique.

SOVITEC (1996). Documentation technique.

CHAPITRE II

LES TECHNIQUES DE CONTROLE

Dans le but de mieux comprendre le comportement physique et mécanique des matériaux élaborés, nous avons mis en oeuvre différentes techniques expérimentales de manière à relier la structure finale des matériaux à leurs propriétés.

Les techniques de caractérisations peuvent être divisées en deux groupes :

- les techniques directes (densité, DSC, essais rhéologiques, essais mécaniques),
- les techniques indirectes (microscopie optique).

II.A - Les mesures rhéologiques

Pendant la phase d'élaboration des matériaux, nous avons procédé à une étude du comportement rhéologique des mélanges afin de mieux comprendre l'influence des différents paramètres suivants sur la viscosité :

- la viscosité de la matrice,
- le taux volumique en renforts,
- la géométrie des renforts,
- la technique de mélange utilisée.

L'influence de ces différents paramètres est de diminuer la viscosité des mélanges afin de pouvoir charger le composite avec un taux volumique en renforts de plus en plus élevé. Il faut également que ce taux de charges permette un moulage par écoulement, les échantillons étant mis en forme par une technique à basse pression.

Pour ce faire, on fait appel à deux types d'appareils de mesures :

- les viscosimètres capillaires de type Ubbelohde. Ils servent à la mesure de la viscosité absolue des différents composants (prépolymère et durcisseur) des résines

époxydes ainsi que du mélange résine/durcisseur. Ce viscosimètre a également été utilisé pour la caractérisation des résines chargés en microbilles.

- Un viscosimètre à corps tournant utilisé pour la caractérisation des mélanges chargés en fibres et/ou en microbilles de verre.

II.A.1 - Les viscosimètres capillaires

Le viscosimètre capillaire de type Ubbelohde (figure II.A.1) permet de déterminer la viscosité absolue des différents composants de la matrice polymère [Progelhof, 1993 ; Zandi, 1971 ; Couarraze, 1983]. Le diamètre du capillaire est fonction de la viscosité du produit à mesurer. On mesure le temps d'écoulement d'un volume de solution entre deux repères fixés sur le viscosimètre. Cette mesure est effectuée plusieures fois afin de vérifier la reproductibilité de la mesure. La mesure du temps d'écoulement sert à déterminer la viscosité cinématique ν (mm^2/s) de la solution.

$$\nu = Kt \qquad \text{(II.A.1)}$$

K est une constante fonction du diamètre du capillaire (tableau II.A.1) et t (secondes) le temps moyen d'écoulement. Ce temps est donné avec une déviation standard de 2%. La viscosité apparente η_a (Pa.s) est obtenue en multipliant la viscosité cinématique ν par la masse volumique ρ.

$$\eta_a = \nu\rho \qquad \text{(II.A.2)}$$

Lors de la mesure, le viscosimètre capillaire est placé dans un liquide transparent dont la température est maintenue à 20°C par l'intermédiaire d'un bain thermostaté.

diamètre (mm)	1,15	1,69	2,01	2,65	3	3,6
constante K	0,3	0,5	1	3	5	10

Tableau II.A.1 : Constante K en fonction du diamètre du capillaire

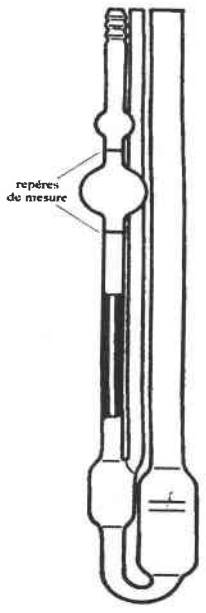


Figure II.A.1 : viscosimètre capillaire de type Ubbelohde

II.A.2 - Le viscosimètre à corps tournant

Le viscosimètre à corps tournant utilisé pour l'étude du comportement rhéologique des mélanges composites est le modèle Rhéotest 2 fabriqué par MLW (Allemagne). Ce rhéomètre est composé d'un statif sur lequel peuvent s'adapter différents dispositifs coaxiaux (cellule de Couette) ou des dispositifs cône plan. Avec ce type de rhéomètre à gradient imposé, on mesure la viscosité apparente du mélange.

L'instrument de mesure fournit une information proportionnelle à la contrainte qui sert à déterminer la valeur de la viscosité pour un gradient fixé. Afin d'augmenter la précision sur cette information, un système à affichage digital est adapté sur le dispositif. Une amélioration de la précision de lecture est obtenue par rapport à une indication cadran/aiguille.

Connaissant la constante relative à chaque type de cellule et le gradient de vitesse imposé, la valeur de la viscosité η est déterminée en fonction du gradient de vitesse à partir de la relation suivante :

$$\eta = \frac{C\alpha}{\dot{\gamma}} \qquad \text{(II.A.3)}$$

C est la constante de la cellule, α l'information donnée par l'instrument et $\dot{\gamma}$ le gradient de vitesse imposé.

On trace ensuite les courbes de viscosité et de contrainte en fonction du gradient afin de déterminer le comportement du fluide en cisaillement [Collyer, 1991 ; Couarraze, 1983].

Pour ce type de viscosimètre, deux types de cellules ont été utilisées :

- la cellule de type cône-plan,
- la cellule de Couette.

Pour chacune d'elles, les mesures ont été effectuées cinq fois pour vérifier la reproductibilité. Pour éviter les problèmes liés à la polymérisation de la résine, chaque mesure est effectuée avec un nouveau mélange.

II.A.2.1 - Cellule cône-plan

La cellule cône-plan (figure II.A.2) est constituée d'un plan mobile verticalement dont le déplacement est contrôlé par une vis micrométrique. Cette vis micrométrique sert à régler la hauteur de l'entrefer. Le cône fixé sur l'axe tournant du viscosimètre a un diamètre de 36 mm (R = 18 mm) et un angle de cône α de 0,3°. La solution placée dans l'entrefer est cisaillée par la rotation du cône. Le plan étant immobile, un gradient de vitesse est imposé dans la solution. Il est fonction de la vitesse de rotation du cône. L'angle du cône étant faible (< 1°), on considère que le gradient de vitesse est uniforme dans tout l'entrefer de la cellule [Agassant, 1986 ; Petera, 1995].

La cellule cône-plan a servi à la caractérisation des mélanges fibres/résines et des mélanges microbilles/composites. Le problème rencontré avec ce type de cellule est, qu'à partir d'un certain taux de fibres, il y a éjection de la matière de l'entrefer pour les gradients de vitesse élevés.

Les mesures sont réalisées pour des températures allant de 20°C à 40°C et pour une gamme de gradient compris entre 5,56 s^{-1} et 4860 s^{-1}.

L'étalonnage de la cellule est effectué avec des huiles étalons. Il permet de déterminer la valeur de la constante C égale dans ce cas à 9,97. La connaissance de cette constante conduit au calcul de la viscosité en Pa.s.

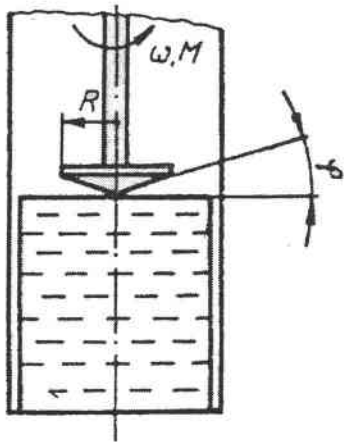


Figure II.A.2 : Schéma de la cellule cône plan

II.A.2.2 - Cellule de Couette

La cellule de Couette (figure II.A.3) est constituée de deux cylindre coaxiaux : un cylindre extérieur fixe et un cylindre intérieur mobile. Les dimensions de l'entrefer sont fonction des rayons des cylindres (tableau II.A.1). Le gradient de vitesse engendré par la rotation du cylindre intérieur est fonction de la dimension de l'entrefer. Ce gradient de vitesse est supposé uniforme dans tout l'entrefer si le rapport des rayons des deux cylindres est proche à 1. Quatre types de cellule de Couette (S1/S, S2/S, H/H, N/N) ont servie pour cette étude, dont les caractéristiques sont données dans le tableau II.A.2. R représente le rayon du cylindre extérieur et r le rayon du cylindre intérieur. La cellule N/N (figure II.A.4) est une cellule à double entrefer ; Les trois autres types de cellule sont à entrefer unique. Pour chaque cellule, les constantes d'étalonnage C ont été vérifiées avec des huiles étalons. L'avantage des cellule de type Couette est une plus grande stabilité des mesures à forts taux de fibres. L'entrefer est dans ce cas beaucoup plus important que dans le montage de type cône-plan.

Type de cellule	N/N	S1/S'	S2/S	H/H
gradient (s^{-1})	1,5 - 1312	1,5 - 1312	0,5 - 437,4	0,1167 - 145,8
R/r	1,02	1,02	1,06	1,24
constante C	3,39	5,84	6,09	28,1

Tableau II.A.2 : Caractéristiques des cellules de Couette

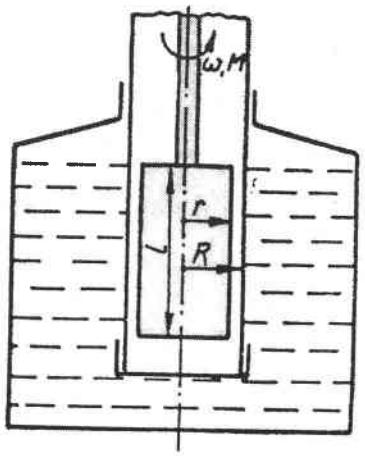


Figure II.A.3 : Schéma de la cellule de Couette

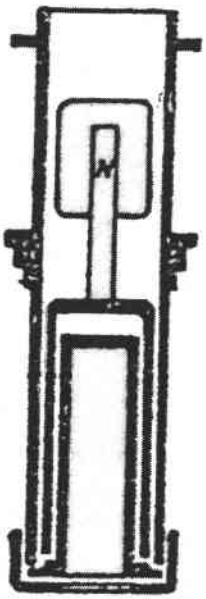


Figure II.A.4 : Cellule de Couette de type N/N

II.B - Mesure de la température de transition vitreuse : Tg

II.B.1 - La température de transition vitreuse : Tg

Pour un polymère, une des propriétés importantes est sa température de transition vitreuse. Le matériau passe alors de l'état vitreux à l'état caoutchoutique [Progelhof, 1993 ; Van Krevelen, 1976 ; Kurt, 1983]. Cette température dépend de la nature chimique des composants du polymère et par conséquent de la rigidité des motifs de la chaîne ou de la présence de groupements latéraux.

Pour des réseaux tridimensionnels de nature chimique similaire, le facteur primordial semble être la densité de réticulation qui se caractérise par la densité des noeuds de réticulation.

Les propriétés physiques et mécaniques des composites peuvent être modifiées en fonction du degré de polymérisation. La température de transition vitreuse est fortement dépendante de la température de cuisson. Lorsque l'on a obtenu un réseau bien achevé et que le taux de réticulation maximal est atteint, la température de transition vitreuse présente une valeur sensiblement constante et ceci quelque soient les cuissons ultérieures [Van der Plaats, 1983].

II.B.2 - Mesure de la température de transition vitreuse par analyse thermique calorimétrique (DSC)

La calorimétrie différentielle (DSC) est la méthode la plus courante pour déterminer la température de transition vitreuse d'un polymère amorphe. Elle consiste à déterminer la capacité calorifique à pression constante C_p, par l'intermédiaire de la mesure d'une variation de l'enthalpie ΔH. La variation de l'enthalpie en fonction de la température est caractéristique de la transformation où de la transition de phase se produisant dans l'échantillon. Quand un matériau subit un changement d'état physique tel qu'une fusion ou lorsque ce composé réagit chimiquement de la chaleur est absorbée ou dégagée.

De tels processus peuvent être initiés simplement en augmentant la température du matériau.

II.B.2.1 - Principe de la mesure en DSC

Les calorimètres différentiels à balayage sont conçus pour déterminer les variations d'enthalpies dans de tels processus en mesurant le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir à la même température l'échantillon et une référence inerte.

Dans les systèmes d'analyse enthalpique différentiel dit DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), l'échantillon (E) et la référence (R) sont pourvus d'éléments chauffants spécifiques (figure II.B.1). Il est alors possible d'utiliser le principe de *compensation de puissance*. Le système est divisé en deux boucles de contrôle représentées sur la figure II.B.2). La première boucle sert à contrôler la température. De ce fait, la température de l'échantillon et de la référence peut augmenter à une vitesse prédéterminée. La seconde boucle permet lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence, d'ajuster la puissance d'entrée de manière à réduire cette différence.

Un signal proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence, dH/dt, est enregistré en fonction de la température moyenne de l'ensemble.

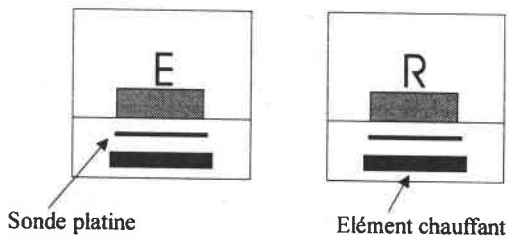


Figure II.B.1 : Tête de mesure d'un appareil de DSC

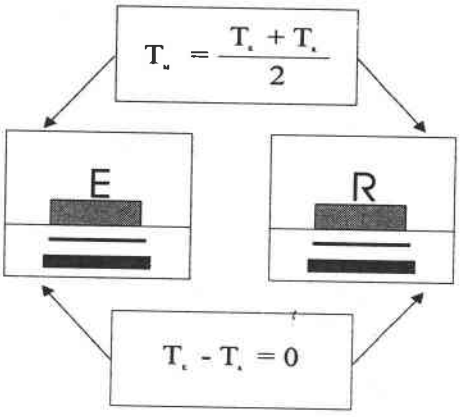


Figure II.B.2 : Boucles de contrôles d'un appareil de DSC

II.B.2.2 - Appareil utilisé

L'appareil utilisé est fabriqué par METTLER. La sensibilité de mesure est de 0.1 mcal/s en pleine échelle. Une telle sensibilité permet de réduire considérablement la masse des échantillons (20 mg). Ceci est très important dans le cas des polymères puisque ces matériaux sont de très mauvais conducteur de la chaleur (λ = 0,2 W/m/K). Ainsi en réduisant la masse, on réduit le gradient thermique dans l'échantillon.

Les têtes de mesure (référence et échantillon) de l'appareil sont en platine et présente une très faible masse thermique. Les coupelles utilisées sont en aluminium. On réduit au minimum les résistances thermiques, d'où un temps de réponse très rapide du système. Dans ces conditions, l'hypothèse de températures égales pour l'échantillon et la référence est valable.

Dans le cadre de nos mesures, les spectres de DSC sont enregistrés dans une gamme de température variant de - 20°C à 200°C. La variation de température au cours de la mesure est de 10°C/min. La masse des échantillons varie entre 0.017g et 0.022g. Les mesures sont effectuées pour les différentes résines utilisées pour ce travail. Est également vérifiée l'influence du taux volumique en renfort sur la température de transition vitreuse du composite.

II.C - Etude morphologique des matériaux

Pour étudier la structure morphologique réelle des différents matériaux élaborés, les échantillons sont observés au microscope optique. Cette technique permet l'observation des surfaces des échantillons et de caractériser la répartition spatiale des renforts dans le matériau. Grâce à ce système, on atteint également la distribution en longueur pour chaque type de renforts fibreux.

L'appareil utilisé est un microscope optique de marque ZEISS (Allemagne) (modèle Axiotech 100HD) pouvant travailler en réflexion ou en transmission, en lumière blanche ou en lumière polarisée. L'image peut être grossie de 50x à 1000x. Des détails de l'ordre du micromètre sont observables avec toutefois une faible profondeur de champ.

Ce microscope est également équipé d'une caméra vidéo CCD de marque SONY (Japon) (modèle CCIR 2/3 pouce 756x756). Cette caméra est reliée à un ordinateur par l'intermédiaire du carte d'acquisition MATROX (modèle Météor).

L'acquisition et le traitement d'image sont réalisés avec le logiciel Visilog 5.1 (NOESIS, France). Ce logiciel comporte un module de décroisement de fibres qui permet de séparer et de mesurer des fibres droites et courbes. Ce logiciel travaille à partir d'une image binarisée [codage de l'image originale (fibres = 1, matrice = 0)] et restitue le nombre, la longueur, l'épaisseur des fibres détectées ainsi que l'orientation par rapport à une direction fixée. La technique de l'analyse d'images est fondé sur l'ellipticité de la section de chaque fibre dans le plan d'observation. Dans un premier temps, une fonction dénombre les fibres. Ensuite pour chaque fibre, l'orientation de la fibre par rapport à une direction fixée est déterminé à partir des projections de l'ellipse sur les axes x et y (repère dans le plan de mesure). On détermine également le rapport de forme des renforts par la mesure des deux axes principaux de l'ellipse.

Le principal problème avec cette technique est de choisir correctement les différents traitements numériques des images (filtres) afin d'obtenir une image binaire la plus proche possible de l'image originale. En effet, la binarisation de l'image originale se fait toujours avec des pertes d'informations.

II.C.1 - Détermination du rapport de forme des renforts

La détermination de la distribution en longueur des renforts fibreux se fait sur une population totale d'environ 6000 fibres. L'acquisition se fait à partir d'un mélange fibres/eau distillée, très dilué (0,1% de fibres en volume) placé entre deux lames de verre. L'acquisition des images se fait avec le microscope optique en mode transmission avec un grossissement de 50x. L'analyse d'image permet d'obtenir la fonction de distribution g(L) des fibres en fonction de leur longueur

II.C.2 - Quantification de l'état d'orientation des renforts

Au cours de la phase d'écoulement du composite, chaque fibre se déplace et son orientation évolue en fonctions des contraintes imposées par son environnement. Après polymérisation des pièces, on observe une distribution d'orientation complexe, variable de la surface au coeur. La prédiction de l'orientation des fibres est d'un intérêt évident lorsqu'il s'agit de concevoir des pièces techniques [Allan, 1996 ; Ausias, 1994 ; Chaffey, 1983 ; Ludwig, 1995 ; Bertilsson, 1992 ; Jackson 1986 ; Ko, 1995 ; Trochu, 1996]. Elle permet de comprendre la modification des propriétés mécaniques des pièces composites [Goettler, 1984 ; Berthelot, 1982 ; Akay, 1991 ; Gupta, 1993 ; Smith, 1997]. Des travaux concernant les calculs d'orientation des fibres ont été bien développés ces dernières années [Vincent, 1988, 1989, 1996 ; Mc Grapht, 1995 ; O'Connell, 1991, Gadala-Maria, 1993 ; Hine, 1995].

La plupart des techniques expérimentales mises au point pour l'observation de l'orientation des renforts font appel aux techniques microscopiques : Kamal et al [1989] utilisent la microscopie optique par transmission, Vaxman et al [1988] utilisent la microscopie optique par reflexion.

Afin de quantifier la distribution des orientations des fibres (DOF) dans les pièces composites, l'acquisition d'image à l'aide du microscope optique par réflexion est réalisée sur les éprouvettes d'essais mécaniques obtenues après les phases d'usinage et de polissage. Avant observation au microscope, les échantillons sont polis en surface. La finition est obtenue avec une pâte dentifrice. La fiabilité de l'analyse ultérieure dépend fortement de la qualité de cet état de surface. L'acquisition des images est réalisée au grossissement 50x

suivant l'axe principale de l'éprouvette. Les images sont adjacentes les unes aux autres. Les observations d'orientation sont effectuées en surface et au coeur de l'éprouvette.

Sur les photos réalisées, nous n'observons pas l'orientation des fibres dans un volume donné mais l'intersection de ces fibres avec un plan d'observation. Elles apparaissent alors sous la forme d'une ellipse : le petit axe associé au diamètre de la fibre, le grand axe fonction de l'angle β que fait la fibre avec le plan d'observation. Le rapport de forme r' de cette ellipse et son orientation par rapport au repère du plan d'observation conduisent à l'orientation de la fibre dans l'espace à l'aide des deux angles :

$$\beta = \arcsin\left(\frac{1}{r'}\right) \qquad \text{(II.C.1)}$$

α angle entre le grand axe de l'ellipse et la direction de référence

Le vecteur directeur **p** est alors défini par :

$$p = \begin{cases} p_x = \cos\beta \sin\alpha \\ p_y = \cos\beta \cos\alpha \\ p_z = \sin\beta \end{cases} \qquad \text{(II.C.2)}$$

Fischer et al [1988] indiquent que la probabilité P_β de couper une fibre par un plan est fonction de l'angle β que fait cette fibre avec le plan. Pour une fibre de rapport de forme fini, cette fonction est relativement complexe. Ces auteurs donnent cependant le rapport de la probabilité de couper une fibre perpendiculaire au plan d'observation P_{90} sur la probabilité de couper une fibre parallèle à ce plan P_0.

$$\frac{P_{90}}{P_0} = \left(\frac{\pi r}{4V}\right)^{2/3} \qquad \text{(II.C.3)}$$

où r est le rapport de forme des fibres, et V, la fraction volumique en renfort.

La probabilité de couper une fibre proche de la direction perpendiculaire au plan d'observation (r = 1) est beaucoup plus importante que celle de couper une fibre proche du plan d'observation. Pour évaluer l'orientation dans le volume, il faut pondérer la contribution de chaque fibre par l'inverse de sa probabilité d'apparition.

Pour réaliser le calcul de la fonction de distribution d'orientation (FDO), il est nécessaire de travailler sur une population de fibres suffisamment grande. Le système d'analyse d'images permet de déterminer le nombre de fibres ainsi que leurs orientations. Connaissant ces deux paramètres, on peut réaliser un histogramme d'orientation. La fonction de distribution en angle, $g(\alpha)$, des renforts est alors accessible dans le plan. Le facteur d'orientation planaire F_p (Facteur de Hermans) est alors défini par la relation :

$$F_p = 2\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1 \qquad \text{(II.C.4)}$$

ou $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ est la valeur moyenne de $\cos^2\alpha$ telle que :

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle = \int g(\alpha) \cos^2 \alpha \, d\alpha \qquad \text{(II.C.5)}$$

Ce facteur d'orientation planaire sert à quantifier l'état d'orientation des fibres dans la matrice du matériau composite. C'est un facteur important qui intervient dans la modélisation du comportement mécanique [Hitchen, 1995 ; Templeton, 1990 ; Guell, 1996]. Ce facteur peut servir à relier l'effet des renforts sur les constantes élastiques ou sur les contraintes à la rupture du matériau étudié.

II.D - Mesure de la densité

La détermination de la densité des matériaux s'effectue par une méthode à double pesée. On effectue une première pesée de l'échantillon dans l'air (m_{air}). Une deuxième mesure est réalisée dans l'eau distillée (m_{eau}). La densité du matériau est calculée à partir de la relation :

$$d_{mes} = \frac{m_{air} d_{eau}}{m_{air} - m_{eau}} \qquad \text{(II.D.1)}$$

d_{eau} est la densité de l'eau distillée, fonction de la température de mesure. On prendra d_{eau}= 1 à la température de 20°C.

La détermination de la densité des matériaux est nécessaire pour caractériser leur taux de porosité V_p. Ce taux est un facteur de qualité pour les matériaux composites. Si V_p < 2%, le composite est de bonne qualité [Berthelot, 1992]. La relation suivante donne le taux volumique de porosité en fonction de la densité mesurée d_{mes} et de la densité théorique d_{the}.

$$V_p = \frac{d_{the} - d_{mes}}{d_{mes}} \qquad \text{(II.D.2)}$$

La densité théorique est donnée par la loi des mélanges :

$$d_{the} = V_f d_f + (1 - V_f) d_m \qquad \text{(II.D.3)}$$

V_f est la fraction volumique en fibres. d_f et d_m respectivement les densités des fibres et de la matrice.

II.E - Les essais mécaniques

Dans ce chapitre, on se propose de décrire les différents types d'essais mécaniques utilisés pour caractériser les matériaux. Les trois types d'essais utilisés sont : la traction, la flexion, et la compression.

Les essais mécaniques sont effectués à température ambiante sur une machine de traction - compression à déformation imposée de marque ADAMEL - LHOMARGY (modèle DY25). La force maximale que l'on peut atteindre est de 20 kN, avec une sensibilité de mesure de 0.01 N. La vitesse de déformation est choisie dans la gamme 0,01 à 500 mm/min par incrément de 0,01 mm/min.

La machine est reliée à une table traçante qui permet de suivre l'évolution de la force en fonction de l'allongement. L'allongement est donné soit par le déplacement du mord mobile, soit par l'intermédiaire d'une jauge extensiomètrique.

Les résultats obtenus sont donc donnés sous forme d'une courbe (Force (F) - Allongement (ΔL)). De ce graphe, on déduit la courbe (Contrainte nominale (σ) - Déformation nominale (ε)) en mesurant la section S et la longueur L_0 de chaque éprouvette avant l'essai mécanique. Les modules élastiques sont calculés à partir de la pente de la courbe (σ,ε) pour une déformation tendant vers zéro.

Les éprouvettes d'essais mécaniques sont réalisées par l'usinage de pièces découpées dans la plaque composite obtenue par moulage. Après usinage, ces éprouvettes sont polies afin d'éliminer les défauts de surface et les effets de bords. Les essais mécaniques sont répétés sur cinq éprouvettes d'une même série d'échantillon afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Afin de déterminer l'influence de l'orientation des fibres sur les propriétés mécaniques des composites, les essais mécaniques sont effectués sur des pièces découpées selon la direction d'écoulement lors de la phase de moulage et selon un axe perpendiculaire à la direction d'écoulement. Les valeurs des propriétés mécaniques retenues chapitres correspondent à la valeur moyenne obtenue sur ces cinq essais.

II.E.1 - Essais en traction

L'essai de traction consiste à exercer une tension sur une éprouvette en forme d'haltère non indentée. Les éprouvettes de traction ont été réalisées suivant la norme ISO R527 (1966) selon le profil de type I. Pour les résines, l'épaisseur de l'éprouvette est de 4 mm pour une surface utile de 60 mm x 10 mm. Pour les composites, l'épaisseur est de 2mm pour une surface utile identique à celle des résines. Tous les essais ont été réalisés à la température ambiante, pour des vitesses d'essais de 1 mm/min, 5mm/min et 10 mm/min.

Les données expérimentales sont représentées sous la forme de courbes nominales contraintes (σ) - déformations (ε), à partir desquelles sont déduites les caractéristiques élastiques et aux grandes déformations.

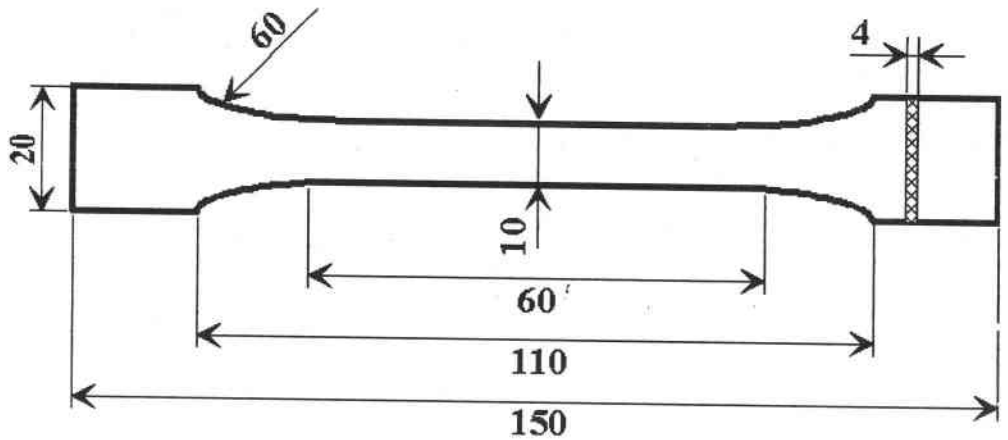


Figure II.E.1 : Eprouvette de traction

Le module élastique E donné par la relation suivante est déterminé dans la partie linéaire de la courbe de contrainte-déformation :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F \times L_0}{S \times \Delta L} \qquad \text{(II.E.1)}$$

La contrainte à la rupture est calculée à partir de :

$$\sigma_r = \frac{F_r}{S} \qquad \text{(II.E.2)}$$

ou F_r est la charge maximale exercée sur l'éprouvette lors de la rupture.

II.E.2 - Essais en flexion

L'essai en flexion permet d'étudier l'évolution de la flèche (Y) d'une éprouvette, reposant sur deux points d'appuis, en fonction de la force appliquée (F) par l'intermédiaire d'un poinçon.

L'essai en flexion a nécessité la conception d'un système (Figure II.E.2) permettant de réaliser des essais en flexion 3 points avec la machine de traction - compression. Les essais en flexion sont réalisés suivant le processus décrit par la norme ISO 178 (1975). Les dimensions de l'éprouvette de flexion sous forme de barreau rectangulaire (figure II.E.3) sont les suivantes : longueur (L) 80mm, largeur (l) 10 mm et épaisseur (e) 4 mm.

Les vitesse de déformations imposées sont à nouveau de : 1 mm/min, 5 mm/min et 10 mm/min. La longueur de portée L_p est de 65 mm. L'éprouvette est chargée au milieu de la distance d'appuis sans choc.

La courbe Force (F) / Flèche (Y) permet de déterminer le module apparent d'élasticité en flexion par :

$$E = \frac{L_p^3}{4le^3}\frac{F}{Y} \qquad \text{(II.E.3)}$$

La contrainte à la rupture est :

$$\sigma_r = \frac{3F_rL_p}{2le^2} \qquad \text{(II.E.4)}$$

F_r est la force à la rupture du composite.

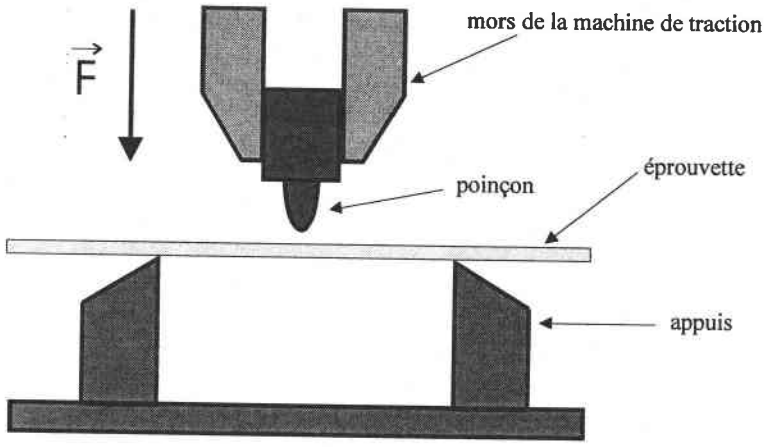


Figure II.E.2 : Montage permettant l'étude de la flexion trois points

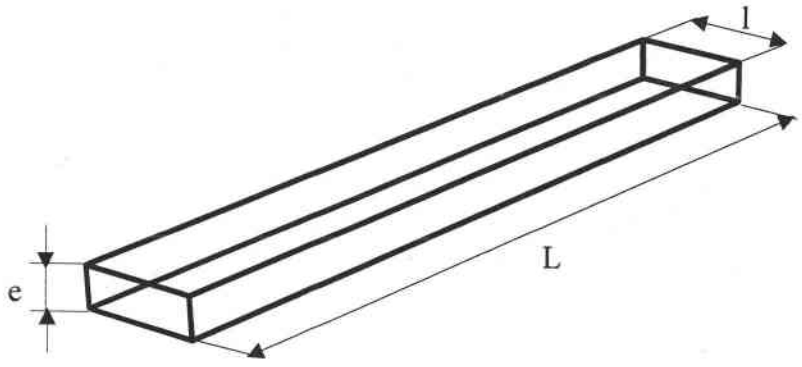


Figure II.E.3 : Eprouvette de flexion

II.E.3 - Essais en compression

Ce test en compression uniaxiale consiste à déformer un éprouvette parallélépipèdique (figure II.E.3) de côté d = 5 mm et de longueur L_0 = 10 mm entre deux plateaux de compression. L'essai de compression est effectué selon la norme ASTM D695-69 [1969].

Les pièces sont obtenues après usinage par fraisage d'échantillons découpés dans la plaque composite. Les faces sont polies afin de minimiser le frottement à l'interface échantillon/plateau de compression. Il faut également un bon parallélisme entre les deux

faces en contact avec les plateaux de compression afin d'éviter un pliage en genou de l'éprouvette lors de l'essai.

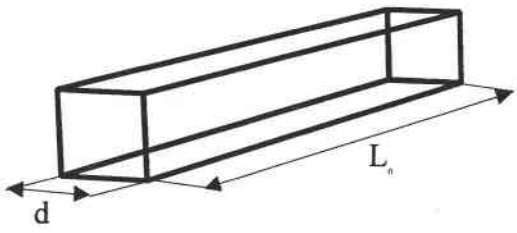


Figure II.E.3 : éprouvette de compression uniaxiale.

L'échantillon est comprimé entre les deux plateaux et l'on étudie sa déformation fonction de la force appliquée. La vitesse de l'essai normalisé est de 1 mm/min. On prendra également en compte l'influence de la vitesse d'essai sur le comportement mécanique. Pour ceci, les vitesses de 5 mm/min et 10 mm/min sont également appliquées.

Le module d'élasticité en compression et la contrainte à la rupture sont déterminées à l'aide des relations II.E.1 et II.E.2.

II.F - Bibliographie

ALLAN P.S., BEVIS M.J., GIBSON J.R., MAY C.J., PINWILL I.E. (1996). "Shear controlled orientation technology for the management of reinforcing fibres in moulded and extruded composite materials". Journal of Materials Processing Technology, vol.56, p.272-281.

AGASSANT J.F., AVENAS P., SERGENT J.-Ph. (1986). "La mise en forme des matières plastiques". Edition Tec & Doc, Lavoisier.

AKAY M., BARKLEY D. (1991). "Fibre orientation and mechanical behaviour in reinforced thermoplastic injection mouldings". Journal of Materials Science, vol.26, p.2731-2742.

AUSIAS G., JARRIN J., VINCENT M. (1994). "Optimisation des filières d'extrusion de tubes pour polymères chargés de fibres courtes". Comptes rendu des 9ième Journées Nationales sur les Composites, p.105-114.

BERTHELOT J.M. (1992). "Matériaux composites" Edition Masson, 1992.

BERTHELOT J.M. (1982). "Effect of fibre misalignement on the elastics properties of oriented discontinuous fibre composites". Fibre Science and Technology, vol.17, p25-39.

BERTILSSON H., FRANZEN B., KLASON C., KUBAT J. (1992). "The influence of processing on fiber orientation and creep in short carbon-fiber reinforced low density polyethylene and polycarbonate". Polymer Composites, vol.13, n°2, p.121-132.

CHAFFEY C.E. (1983). "Reinforced thermoplastics : Trough flow to use". Annual Review of Material Science, vol.13, p.43-65.

COURRAZE G., GROSSIORD J.L. (1983). "Initiation à la rhéologie". Edition Tec & Doc, Lavoisier.

COLLYER A.A., CLEGG D.W. (1991). "Rheological measurement". Edition Elsevier.

FISCHER G., EGERER P. (1988). "Measuring spatial orientation of short fiber reinforced thermoplastics by image analysis". Polymer composite, vol.9, n°4, p.297-304.

GADALA-MARIA F., PARSI F. (1993). "Measurement of fiber orientation in short-fiber composites using digital image processing". Polymer composite, vol.14, n°2, p.126-131.

GOETTLER L.A. (1984). " Mechanical property enhancement in short-fiber composites trough the control of fiber orientation during fabriçation". Polymer Composites, vol.5, n°1, p.60-71.

GUELL D.C., GRAHAM A.L. (1996). "Improved mechanical properties in hydrodynamically aligned, short-fiber composite materials". Journal of Composites Materials, vol.30, n°1, p.2-12.

GUPTA M., WANG K.K. (1993). "Fiber orientation and mechanical properties of short-fiber-reinforced injection-molded composites : Simulation and Experimental results". Polymer Composites, vol.14, n°5, p.367-382.

HINE P.J., DAVIDSON N., DUCKETT R.A., WARD I.M. (1995). "Measuring the fibre orientation and modelling the elastic properties of injection-moulding long glass-fibre-reinforced nylon". Composites Sciences and Technology, vol.53, p.125-131.

HITCHEN S.A., OGIN S.L., SMITH P.A. (1995). "Effect of fibre length on fatigue of short carbon fibre/epoxy composite". Composites, vol.26, n°4, p.303-308.

JACKSON W.C., ADVANI S.G., TUCKER C.L. (1986). "Predicting the orientation of short fibers in thin compression moldings". Journal of Composites Materials, vol.20, p.539-557.

KAMAL M.R., MUTEL A.T. (1989). "The prediction of flow and orientation behavior of short fiber reinforced melts in simple flow systems". Polymer Composites, vol.10, n°5, p.337-343.

KURT W., MERCIER J.P., ZAMBELLI G. (1983) "Introduction à la science des matériaux", Edition Presses Polytechniques Romandes, 1983.

KO J., YOUN J.R. (1995). "Prediction of fiber orientation in the thickness plane during flow molding of short fiber composites". Polymer Composites, vol.16, n°2, p.114-124.

LUDWIG H.-C., FISCHER G. (1995). "A quantitative comparaison of morphology and fibre oreintation in push-pull processed and conventional injection-moulded parts". Composites Sciences and Technology, vol.53, p.235-239.

Mac GRATH J.J., WILLE J.M. (1995). "Determination of 3D fiber orientation distribution in thermoplastic injection molding". Composites Sciences and Technology, vol.53, p.133-143.

O'CONNELL P.A., DUCKETT R.A. (1991). "Measurement of fibre orientation in short-fibre-reinforced thermoplastics". Composites Sciences and Technology, vol.42, p.329-347.

PETERA J., NASSEHI V. (1995). "Use of teh finite element modelling technique for the improvement of viscometry results obtained by cone and plate rheometers". Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol.58, p.1-24.

PROGELKOF R.C., THRONE J.L. (1993) "Polymer Enginneering Principles" Edition Carl Hansen Verlag (1993).

SMITH P., RUDD C.D., LONG A.C. (1997). "The effect of shear déformation on the processing and mechanical properties of aligned reinforcements". Composites Sciences and Technology, vol.57, p.327-344.

TEMPLETON P.A. (1990). "Strength predictions of injection molding compounds". Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol.9, p.210-225.

TROCHU F., HAMMAMI A., BENOIT Y. (1996). "Prediction of fibre orientation and net shape definition of complex composite parts". Composites part A, vol.27A, p.319-328.

CHAPITRE III

ETUDE DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES MATERIAUX ELABORES

III.A - Rhéologie des systèmes biphasiques

Dans ce paragraphe la mise en évidence des phénomènes spécifiques à la rhéologie des polymères chargés permettra de mieux comprendre l'évolution de l'état d'orientation des fibres et l'influence des renforts sur le comportement de l'ensemble du composite.

III.A.1 - Rhéologie

III.A.1.1 - Propriétés visqueuses

La littérature sur la mesure de la viscosité en cisaillement simple des polymères chargés de particules (sphères, ellipsoïde et fibres) est abondante [Leslie, 1964 ; Utracki, 1984 ; Brady, 1985 ; Roscoe, 1952 ; Phillips, 1988 ; Jeffrey, 1976 ; De Kruif, 1985 ; Krieger, 1972 ; Thevenin, 1996 ; Batchelor, 1974].

KAMAL et MUTEL [1985] réalisent une synthèse bibliographique intéressante et l'ensemble des auteurs conclut que :

- la présence de charge augmente la viscosité et le caractère pseudo-plastique du composite,
- le plateau newtonien observé pour le polymère vierge tend à disparaître pour le polymère ayant un taux de charges élevé,
- l'effet de la charge est d'autant plus prononcé que le gradient de vitesse appliqué est faible.

Excepté pour MUTEL et KAMAL [1984] qui constatent une diminution de la viscosité lorsque l'on ajoute une faible fraction volumique de fibres dans la matrice.

CZARNECKI et WHITE [1980] montrent également que plus le rapport de forme des fibres est important plus l'écart de viscosité entre polymère vierge et polymère chargé

III.A - Rhéologie des systèmes biphasiques

Dans ce paragraphe la mise en évidence des phénomènes spécifiques à la rhéologie des polymères chargés permettra de mieux comprendre l'évolution de l'état d'orientation des fibres et l'influence des renforts sur le comportement de l'ensemble du composite.

III.A.1 - Rhéologie

III.A.1.1 - Propriétés visqueuses

La littérature sur la mesure de la viscosité en cisaillement simple des polymères chargés de particules (sphères, ellipsoïde et fibres) est abondante [Leslie, 1964 ; Utracki, 1984 ; Brady, 1985 ; Roscoe, 1952 ; Phillips, 1988 ; Jeffrey, 1976 ; De Kruif, 1985 ; Krieger, 1972 ; Thevenin, 1996 ; Batchelor, 1974].

KAMAL et MUTEL [1985] réalisent une synthèse bibliographique intéressante et l'ensemble des auteurs conclut que :

- la présence de charge augmente la viscosité et le caractère pseudo-plastique du composite,
- le plateau newtonien observé pour le polymère vierge tend à disparaître pour le polymère ayant un taux de charges élevé,
- l'effet de la charge est d'autant plus prononcé que le gradient de vitesse appliqué est faible.

Excepté pour MUTEL et KAMAL [1984] qui constatent une diminution de la viscosité lorsque l'on ajoute une faible fraction volumique de fibres dans la matrice.

CZARNECKI et WHITE [1980] montrent également que plus le rapport de forme des fibres est important plus l'écart de viscosité entre polymère vierge et polymère chargé est grand. BYRON PIPES [1991] montrent que l'ajout d'un faible pourcentage de fibres

légèrement plus longue provoque une variation importante de la viscosité.

La viscosité du mélange peut être diminuer par une augmentation de la température [Chen, 1997], l'addition d'additifs [Lumley, 1969] et l'enrobage des particules avec des lubrifiants [Chaffey, 1981].

III.A.1.2 - Mouvement des fibres

III.A.1.2.1 - Migration des fibres

WU [1979] observe la répartition des fibres dans une section de l'extrudât en sortie d'un rhéomètre capillaire. A faible taux de cisaillement à la paroi (42 s^{-1}) les fibres sont distribuées uniformément dans la section. A taux de cisaillement moyen (694 s^{-1}) les fibres migrent vers le centre et le bord de l'extrudât. A fort taux de cisaillement (6940 s^{-1}) les fibres se concentrent sur l'axe de l'extrudât. Il note que plus l'indice de pseudo-plasticité m est grand, plus la migration radiale est importante. Cette migration pourrait provenir de la rotation des fibres et serait influencée par le profil de vitesse caractérisé par l'indice m.

III.A.1.2.2 - Orientation des fibres

KAMAL et MUTEL [1986] utilisent différents rhéomètres, en mode continu, pour essayer de déterminer l'influence de l'orientation des fibres: un rhéomètre à plateaux parallèles et deux rhéomètres cône-plan ayant des angles différents. Au début d'un essai de rhéomètrie,

- pour un polymère vierge, ils observent un petit pic en contrainte de cisaillement dont la forme est indépendante de la géométrie et des dimensions du rhéomètre,
- par contre, pour un polymère chargé, ce pic est très important et diffère suivant l'appareil utilisé. Après ce pic, la contrainte de cisaillement se stabilise à une valeur donnée qui, elle, est indépendante du rhéomètre utilisé.

Leur explication est la suivante: au départ, les fibres ont une orientation quelconque

et le pic de contrainte est dû en grande partie à l'énergie dissipée par la rotation des fibres qui s'orientent de façon privilégiée dans le plan de cisaillement [Cohen, 1987 ; Mutel, 1991 ; Nagel, 1996 ; Shaqfeh, 1990 ; Oghado, 1996 ; Tucker, 1991 ; Kotorynski, 1995 ; Lee, 1981 ; Vaxman, 1988, Jackson, 1986].

Deux observations confirment cette hypothèse:

- lorsque les fibres sont pré-orientées par un cisaillement, le pic se réduit car les fibres ont déjà pris leur orientation privilégiée,
- Lorsque l'entrefer est réduit, le pic est moins important car la rotation des fibres est génée.

LAUN [1984] fait des observations identiques su les pics de viscosité au début d'un essai.

III.A.1.3 - Modification du champ de vitesse

LIPSCOMB [1988] observent les lignes de courant dans un convergent brusque pour un sirop de glucose chargé de fibres. La forme des recirculations évolue avec la fraction volumique et le rapport de forme des fibres. Même pour de faibles fractions volumiques de fibres (0,045 % en volume), la taille de la recirculation augmente fortement par rapport au fluide non chargé. La présence des fibres modifie donc la loi de comportement du composite et fait donc évoluer les lignes de courant de l'écoulement.

III.A.1.4 - Synthèse

Le tableau III.A.1 résume les différents résultats obtenus en rhéomètrie des polymères chargés avec des particules. Les trois paramètres rhéologiques influents sont :

- l'état d'orientation dans le cas de renforts fibreux,
- la fraction volumique de particule V,
- le rapport de forme des particules r (longueur L sur diamètre d).

Paramètres Rhéologiques	r ↗	V ↗	Alignement ↗
η	↗	↗	↘
Pic de viscosité	↗	↗	
Recirculation	↗	↗	

Tableau III.A.1 : Influence des paramètres rhéologiques sur le comportement rhéologique du polymère chargé

Les paragraphes III.A.1.2 et III.A.1.3 mettent en évidence un couplage entre l'orientation des fibres et la loi de comportement du composite :

- l'écoulement modifie l'état d'orientation des fibres,
- l'état d'orientation modifie la loi de comportement du composite.

III.A.2 - Modèle rhéologique

Le paragraphe III.A.1 permet d'affirmer que:

- la rhéologie du fluide induit l'orientation des fibres,
- la rhéologie est elle-même modifiée par l'orientation.

La détermination du modèle rhéologique se décompose en 3 étapes:

- choix d'un paramètre décrivant la structure du composite,
- détermination d'une loi d'évolution de ce paramètre,
- détermination d'une loi de comportement du composite.

III.A.2.1 - Structure du composite

Le paragraphe III.A.1. montre que dans la rhéologie des polymères chargés de fibres, certains phénomènes (migration et orientation des fibres) et certains paramètres du composites (fraction volumique et rapport de forme des fibres) modifient la structure du polymère chargé.

III.A.2.1.1 - Migration des fibres

Le phénomène de migration de fibres apparaît pour des taux de cisaillement beaucoup plus élevés [Wu, 1979] que ceux que l'on a dans notre méthode de moulage. Aussi ce phénomène ne sera pas pris en compte et la répartition des centres de gravités des fibres sera supposée uniforme dans l'espace.

III.A.2.1.2 - Concentration des fibres

La concentration des fibres V_f est un paramètre important dans les phénomènes observés. Tous les auteurs travaillant sur les polymères chargés de fibres différencient trois régimes de concentration de fibres (solution diluée, concentrée et semi-diluée).

Ces différents régimes ont été initialement définis en théorie moléculaire par DOI et EDWARDS [1978] à partir du rapport de forme des particules, r, et de leur fraction volumique, V.

- solution diluée	$V < 1/r^2$	
- solution semi-diluée	$1/r^2 < V < 1/r$	(III.A.1)
- solution concentrée	$1/r < V$	

III.A.2.2 - Description de l'état d'orientation des fibres

III.A.2.2.1 - Orientation d'une fibre

Classiquement, l'orientation d'une fibre est décrite à l'aide de deux angles (αet β) ou par un vecteur unitaire $\vec{p}$ parallèle au grand axe de la fibre (figure III.A.1).

$$\begin{cases} p_1 = \sin\beta\cos\alpha \\ p_2 = \sin\beta\sin\alpha \\ p_3 = \cos\beta \end{cases} \qquad \text{(III.A.2)}$$

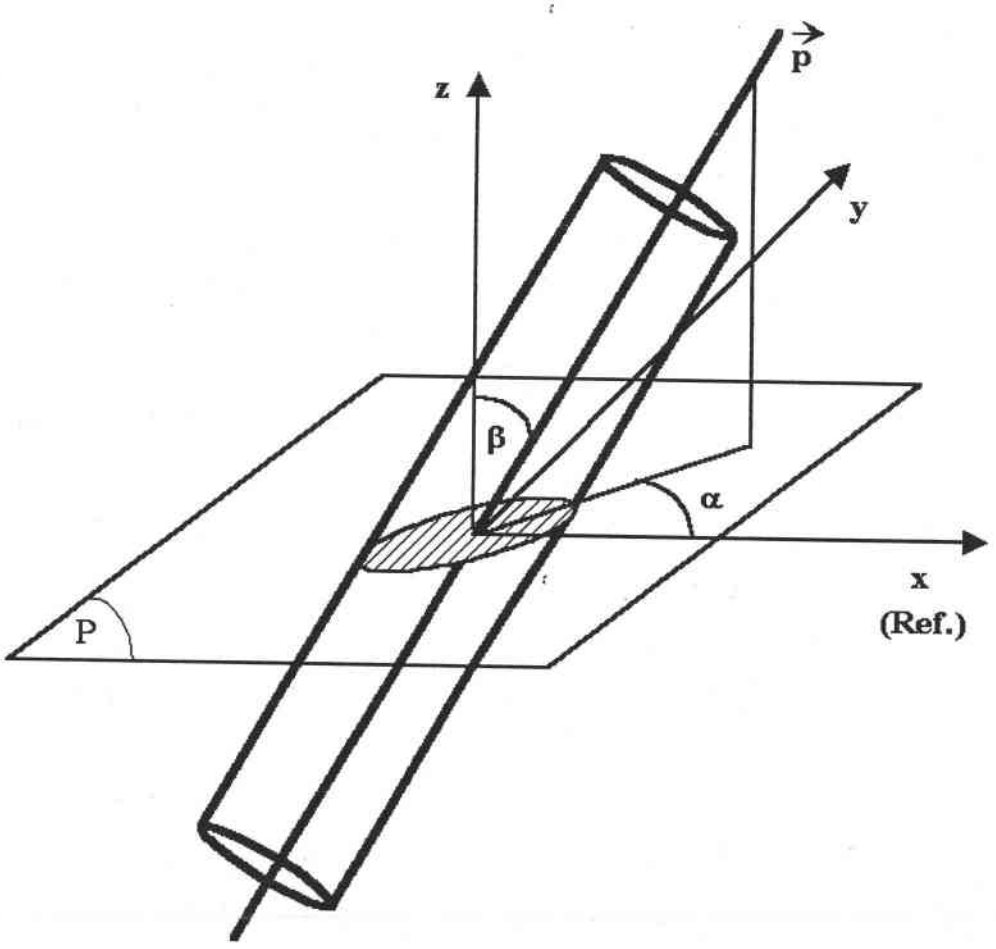


Figure III.A.1 : Définition de l'orientation d'une fibre rigide unique

III.A.2.2.2 - Fonction de distribution d'orientation

PRAGER [1957] ne travaille pas sur une particule mais sur une population de particules contenue dans un petit volume. Il s'intéresse alors à la statistique des orientations des particules. Pour cela, il définit une fonction de distribution d'orientation Ψ déterminée à partir de la probabilité P suivante:

$$P(p' \leq p \leq p'+dp) = \psi(p', t)dp \qquad \text{(III.A.3)}$$

dp est un vecteur d'angle autour de p'. Par la suite la plupart des auteurs utiliseront cette fonction $\Psi(\vec{p},t)$ pour décrire l'état d'orientation d'une population de fibres.

Pour décrire en un point donné Ψ en 3 dimensions, KAMAL et MUTEL [1989] discrétisent l'espace angulaire et donnent pour chaque direction p une valeur de $\Psi(\vec{p},t)$.

HAND [1961, 1962] pose deux autres équations pour définir complètement la fonction de distribution:

$$\begin{cases} \int_p \Psi(p,t)dp = 1 \\ \int_p \dot{\Psi}(p,t)dp = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.A.4)}$$

III.A.2.2.3 - Tenseurs d'orientation

HAND [1962] introduit un tenseur d'ordre 2, $\overline{\overline{a_2}}$ de composantes a_{ij} qui décrit la structure microscopique du fluide chargé.

$$a_{ij} = \int_{\vec{p}} p_i p_j \psi(\vec{p}, t)d\vec{p} \qquad \text{(III.A.5)}$$

Les propriétés de ce tenseur sont :

$$\begin{cases} a_{ij} = a_{ji} \\ \sum a_{ii} = 1 \\ \sum \dot{a}_{ii} = 0 \end{cases} \qquad \text{(III.A.6)}$$

Cinq scalaires sont donc suffisants pour décrire ce tenseur en 3 dimensions.

Ce tenseur d'orientation est utilisé dans les théories moléculaires [Doi, 1978 ; Grmela, 1987] et pour les polymères chargés de fibres [Lipscomb, 1988 ; Advani, 1990 ; Ranganathan, 1991]. ADVANI [1990] donne quelques exemples de valeurs de a_{ij} en 2 dimensions (figure III.A.2). Le passage de la fonction $\Psi(\vec{p})$ au tenseur $\overline{\overline{a_2}}$ engendre une perte d'information. Aussi pour enrichir leur description, ALTAN [1989] et TANG [1995] utilisent le tenseur d'orientation d'ordre 4, $\overline{\overline{a_4}}$, défini par :

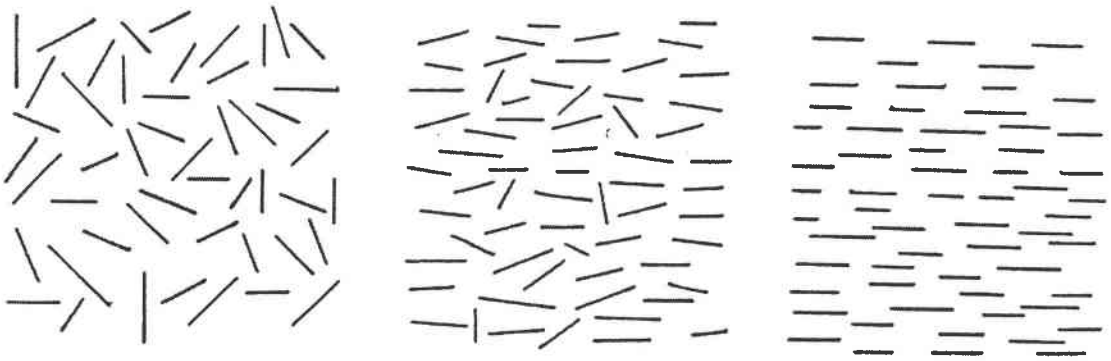
$$a_{ijkl} = \int_{\vec{p}} p_i p_j p_k p_l \psi(\vec{p}, t) d\vec{p} \qquad \text{(III.A.7)}$$

L'utilisation de ce tenseur augmente fortement le nombre de paramètres décrivant l'état d'orientation (81 termes en 3 dimensions).

La reconstruction de la fonction de distribution est d'autant plus exacte que l'ordre des tenseurs est élevé. ADVANI [1987] prend deux fonctions $\Psi(\vec{p})$ à partir desquelles ils calculent les tenseurs d'ordre 2 et d'ordre 4. Connaissant ces tenseurs, il reconstruit les fonctions $\Psi(\vec{p})$ à l'aide des tenseurs d'ordre 2 (cas 1), et des tenseurs d'ordre 2 et 4 (cas 2). On constate que, dans le cas de population de fibres fortement orientées, la description est moins bonne lorsque l'on utilise uniquement le tenseur d'ordre 2 (figure III.A.3).

Orientation aléatoire, isotrope

orientation parfaitement alignée



$$a_{ij} = \begin{bmatrix} 0.5 & 0 \\ 0 & 0.5 \end{bmatrix} \qquad a_{ij} = \begin{bmatrix} 0.7 & 0 \\ 0 & 0.3 \end{bmatrix} \qquad a_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Figure III.A.2 :Exemples de tenseurs d'orientation d'ordre 2 (ADVANI [1987])

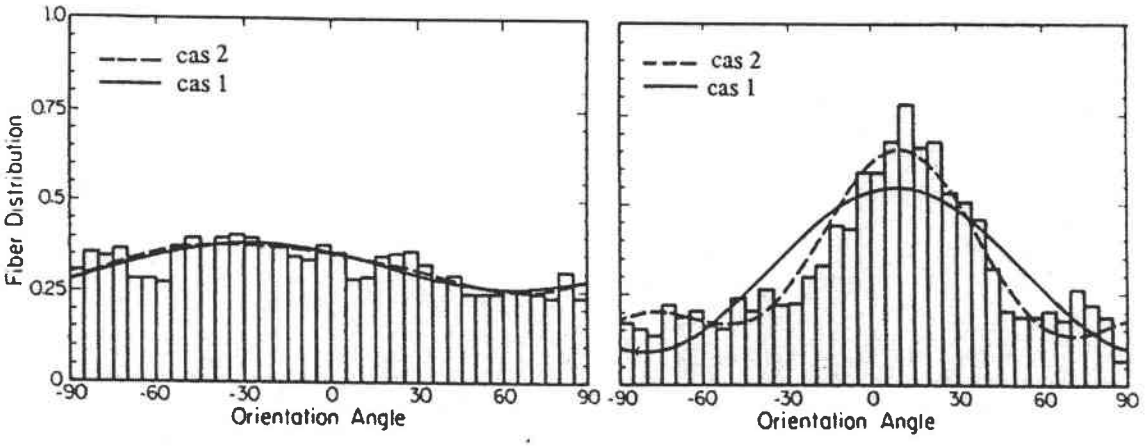


Figure III.A.3 : Reconstruction des fonction de distribution à partir des tenseurs (ADVANI [1987])

III.A.2.3 - Evolution du paramètre d'orientation

Le paramètre d'orientation étant défini, il est nécessaire de connaître son évolution dans l'écoulement afin de pouvoir prédire l'évolution de l'état d'orientation au cours du procédé.

III.A.2.3.1 - Evolution de la fonction de distribution

BOEDER [1932] montre que la fonction de distribution Ψ doit obeir à l'équation de Fokker-Plank :

$$\dot{\Psi} + \vec{\nabla}.(\Psi\dot{\vec{p}} - D_r\vec{\nabla}.\Psi) = 0 \qquad \text{(III.A.8)}$$

Ceci est la forme complète de l'équation de continuité qui lie Ψ et $\vec{p}$ indépendamment de toute notion sur le comportement des fibres et du fluide.

III.A.2.3.2. Evolution de l'orientation d'une fibre

Les hypothèses de calcul de JEFFERY [1922] pour déterminer le mouvement d'un ellipsoïde en suspension dans un fluide sont :

- la particule est petite devant les dimensions de l'écoulement,
- le fluide est localement newtonien,
- il n'y a pas d'interaction entre les particules (suspension diluée),
- le mouvement du fluide est stationnaire,
- la particule est soumise à une vitesse de translation égale à celle du fluide qui la déplace.

Il calcule le champ de vitesse du fluide dans le voisinage de la particule, et donc le champ de contrainte sur la particule, dont il déduit le mouvement.

Cisaillement simple

En l'absence d'inertie et de mouvement brownien, AGASSANT [1986] donne l'évolution de α et β pour un cisaillement simple dans le plan (x,y) :

$$\begin{cases}(L^2+d^2)\dot{\alpha}=\dot{\gamma}(L^2\cos^2\alpha+d^2\sin^2\alpha)\\(L^2+d^2)\dot{\beta}=(L^2-d^2)\dot{\gamma}\sin\beta\cos\beta\sin\alpha\cos\alpha\end{cases} \qquad \text{(III.A.9)}$$

Dans un écoulement général

Plus généralement pour un écoulement caractérisé par un tenseur des vitesses de déformation $\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}$ et de rotation $\bar{\bar{\Omega}}$:

$$\dot{\vec{p}}=\frac{d\vec{p}}{dt}=\bar{\bar{\Omega}}.\vec{p}+\lambda(\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}-\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}.\vec{p}\vec{p})\vec{p} \qquad \text{(III.A.10)}$$

avec
$$\begin{cases}\lambda=\dfrac{L^2-d^2}{L^2+d^2}\\ \bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}=\dfrac{1}{2}(\vec{\nabla}.\vec{V}+\vec{\nabla}.\vec{V}^t)\\ \bar{\bar{\Omega}}=\dfrac{1}{2}(\vec{\nabla}.\vec{V}-\vec{\nabla}.\vec{V}^t)\end{cases} \qquad \text{(III.A.11)}$$

L'équation (III.A.10) est identique à celle obtenue par ERICKSEN [1960] dans sa théorie sur les fluides anisotropes.

En tenant compte du mouvement brownien

HAND [1962] calcule l'évolution du vecteur $\vec{p}$ au cours du temps pour une fibre de rapport infini et de longueur L. Il place son repère au milieu de la particule et calcule l'évolution de $\vec{p}$ au cours du temps. Il tient compte du mouvement brownien et obtient finalement :

$$\dot{\vec{p}} = (\bar{\bar{\Omega}} + \bar{\bar{\dot{\varepsilon}}})\vec{p} - (\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}.\vec{p}\vec{p}).\vec{p} - \frac{D_r}{\Psi}\frac{\partial \Psi}{\partial \vec{p}} \qquad \text{(III.A.12)}$$

D_r est le coefficient de diffusion en rotation. Etant donné la dimension des fibres, on peut supposer que le mouvement brownien est négligeable sur les particules. Cependant ce terme est parfois utilisé pour modéliser l'interaction entre fibres [Hinch, 1976].

Etant donné que HAND travaille sur une fibre de rapport infini (λ=1), on retrouve bien l'équation de JEFFERY.

III.A.2.3.3. Evolution du tenseur d'orientation

HAND [1962] donne la forme générale que doit prendre $\bar{\bar{a}}_2$ en supposant que $\dot{\bar{\bar{a}}}_2$ est uniquement fonction de $\bar{\bar{a}}_2$ et de $\vec{\nabla}.\vec{V}$:

$$\begin{aligned}\dot{\bar{\bar{a}}}_2 = {} & \bar{\bar{\Omega}}\bar{\bar{a}}_2 - \bar{\bar{a}}_2\bar{\bar{\Omega}} + \alpha_0\bar{\bar{I}} + \alpha_1\bar{\bar{a}}_2 + \alpha_2\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} + \alpha_3\bar{\bar{a}}_2^{=2} + \alpha_4\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}^{=2} + \alpha_5(\bar{\bar{a}}_2\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} + \bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}\bar{\bar{a}}_2) \\ & + \alpha_6(\bar{\bar{a}}_2^{=2}\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} + \bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}\bar{\bar{a}}_2^{=2}) + \alpha_7(\bar{\bar{a}}_2\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}^{=2} + \bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}^{=2}\bar{\bar{a}}_2) + \alpha_8(\bar{\bar{a}}_2^{=2}\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}^{=2} + \bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}^{=2}\bar{\bar{a}}_2^{=2})\end{aligned} \qquad \text{(III.A.13)}$$

Utilisant cette équation, LIPSCOMB [1988] donnent :

$$\dot{\bar{\bar{a}}}_2 = \bar{\bar{\Omega}}\bar{\bar{a}}_2 - \bar{\bar{a}}_2\bar{\bar{\Omega}} + \lambda(\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}\bar{\bar{a}}_2 + \bar{\bar{a}}_2\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} - 2\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}:\bar{\bar{a}}_4) \qquad \text{(III.A.14)}$$

III.A.2.3.4 - Approximation de fermeture

L'équation précédente indique que pour calculer l'évolution du tenseur d'ordre 2, il nous faut connaître le tenseur d'ordre 4. Pour calculer le tenseur d'ordre 4, il faudrait connaître le tenseur d'ordre 6, et ainsi de suite. Une approximation de fermeture permet de calculer le tenseur d'ordre 4 à partir du tenseur d'ordre 2.

HAND [1962] prend une **approximation linéaire** :

$$\overline{\overline{a_4}}^{\,l} = a^{l}_{ijkl} = -\frac{1}{35}(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) + \frac{1}{7}(a_{ij}\delta_{kl} + a_{ik}\delta_{jl} + a_{il}\delta_{jk} + a_{kl}\delta_{ij} + a_{ji}\delta_{ik} + a_{jk}\delta_{il}) \qquad \text{(III.A.15)}$$

LIPSCOMB [1988] prend une **approximation quadratique** :

$$\overline{\overline{a_4}}^{\,q} = a^{q}_{ijkl} = a_{ij}a_{kl} \qquad \text{(III.A.16)}$$

L'approximation linéaire est exacte pour une population de fibres orientées aléatoirement, l'approximation quadratique est exacte pour une population de fibres parfaitement alignées. ADVANI [1987] propose une **solution hybride** fonction des deux approximations décrites précédemment, plus proche de la solution exacte dans tous les types d'orientation de fibres.

$$\overline{\overline{a_4}}^{\,h} = (1-f)\overline{\overline{a_4}}^{\,l} + f\overline{\overline{a_4}}^{\,q} \qquad \text{(III.A.17)}$$

f est fonction des invariants du tenseur d'orientation (f =1 pour des fibres parfaitement alignées et f = 0 pour des fibres orientées aléatoirement).
ADVANI donne une équation pour le paramètre f en 2 dimensions, ALTAN [1989] définit f pour un calcul en 3 dimensions à partir des invariants du tenseurs $\overline{\overline{a_2}}$:

$$f = 1 - \frac{27}{6}(1 - 3a_{ij}a_{ji} + 2a_{ij}a_{jk}a_{ki}) \qquad \text{(III.A.18)}$$

III.A.2.3.5 - Amélioration de la théorie de JEFFERY

Etant donné que les hypothèses de JEFFERY sont fortes, de nombreux auteurs ont amélioré le modèle pour certains cas particuliers (fluide non newtonien, interactions entre les fibres, fibres cylindriques).

Fluide viscoélastique

LEAL [1975] propose une amélioration de l'équation de JEFFERY dans le cas où la

particule se déplace dans un fluide sous cisaillement simple et sous l'hypothèse $R_e << W_e << 1$.

R_e : nb de Reynolds

W_e : nb de Weissenberg

Il obtient alors :

$$\begin{cases} \dot{\alpha} = \dot{\gamma}(\cos^2\alpha + \frac{1}{r^2}) + B\dot{\gamma}\sin^2\beta\sin\alpha\cos\alpha(\sin^2\alpha - \cos^2\alpha) \\ \dot{\beta} = \lambda\dot{\gamma}\sin\beta\cos\beta\sin\alpha\cos\alpha - 2B\dot{\gamma}\sin^3\beta\cos\beta\sin^2\alpha\cos^2\alpha \end{cases} \qquad \text{(III.A.19)}$$

B est un paramètre décrivant l'élasticité du fluide. STOVER [1990, 1992] développe un appareil intéressant permettant de suivre le mouvement de fibres au cours de leur déplacement dans un écoulement à l'intérieur d'une géométrie transparente. Leurs essais concordent avec la théorie.

Solutions concentrée de fibres

L'absence d'interaction entre les fibres est une autre hypothèse forte du travail de JEFFERY. FOLGAR [1984] travaille sur les solutions semi-diluées et cherche à tenir compte des interactions entre fibres. Il considère alors que ces interactions sont de petites perturbations de directions et d'intensités aléatoires autour de la trajectoire de JEFFERY. Il rapproche ce phénomène de celui du mouvement brownien. Il écrive alors le mouvement comme la somme d'un terme de convection (JEFFERY) et d'un terme de diffusion (interactions). Ils note que ce terme de diffusion n'intervient que lorsqu'il y a écoulement et supposent que D_r est proportionnel au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$:

$$\begin{aligned} \dot{\overline{\overline{a}}}_2 &= \overline{\overline{\Omega a}}_2 - \overline{\overline{\Omega a}}_2 + \lambda(\overline{\overline{\dot{\varepsilon} a}}_2 + \overline{\overline{\dot{\varepsilon} a}}_2 - 2\dot{\overline{\overline{\varepsilon}}} : \overline{\overline{a}}_4) - 4D_r(3\overline{\overline{a}}_2 - \overline{\overline{I}}) \\ D_r &= C\dot{\gamma} \end{aligned} \qquad \text{(III.A.20)}$$

La difficulté réside dans la détermination du coefficient d'interaction entre les fibres C. FOLGAR [1984] indique que le coefficient C augmente avec la fraction volumique ou le rapport de forme des fibres. Il détermine empiriquement C à partir d'observations réalisées

dans une géométrie de Couette sur des suspensions à 8% de fibres de polyamide ou de polyester dans des huiles silicones. Il obtient C=0.0081. Sur ces mêmes matériaux, d'autres auteurs trouvent C=0.035 à partir d'observations en injection dans des plaques minces. Ils concluent que C est aussi fonction du type d'écoulement [Ericsson, 1997].

Formes réelle des fibres

Les fibres ne sont pas des particules ellipsoïdales mais des cylindres. D'après BRETHERTON [1962], en cisaillement simple, toute particule de révolution a un mouvement identique à celui d'un ellipsoïde de révolution prévu par la théorie de JEFFERY. VINCENT [1988] a développé une autre approche théorique. Il utilise une méthode par éléments finis bidimensionnelle pour déterminer le mouvement d'une particule dans un écoulement de cisaillement simple. La période de rotation calculée pour une fibre de facteur de forme 6 est plus faible (29%) que celle obtenue par la théorie de JEFFERY pour un ellipsoïde de même facteur de forme.

Interaction fibre-paroi

La proximité d'une paroi est une autre cause de perturbation du mouvement des fibres. Vincent [1988] a observé que des particules se comportaient de la même manière en écoulement dans un tube et en cisaillement simple dans la mesure où la dimension de ces particules était petite devant la diamètre du tube. Quand la dimension des particules augmente, deux phénomènes sont observés :

- la vitesse de translation de la particule est plus faible que celle du fluide,
- la période de rotation augmente.

Ces phénomènes sont interprétés comme résultant de l'interaction entre les fibres et les parois du tube.

STOVER [1990] observe le mouvement d'une particule se présentant à proximité d'une paroi (figure III.A.4). VINCENT [1996] observe un comportement identique dans un écoulement en cisaillement simple et montre que le mouvement est périodique. La fibre se retourne périodiquement d'environ 180°, pendant un temps beaucoup plus court que celui

qui sépare deux retournements successifs.

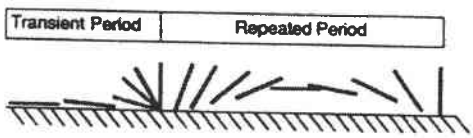


Figure III.A.4 : Interaction fibre-paroi (STOVER [1990])

III.A.2.3.6. Approche à l'aide du tenseur des déformations totales

DINH [1984] propose une autre démarche pour évaluer l'évolution de l'orientation dans le cas où cette évolution est uniquement fonction des termes de convection (déformation du fluide).

Dans un premier temps, le tenseur des déformations totales est défini :

$$E_{ij} = \frac{\partial x_j}{\partial x_i^0} \qquad \text{(III.A.21)}$$

avec $\vec{x}^0$: position initiale du fluide (entrée de la géométrie)

$\vec{x}$: position actuelle du fluide.

Une fois la déformation totale calculée en tout point de l'écoulement, la position d'une fibre ou la valeur des tenseurs d'orientation se calculent, en supposant que l'orientation initiale est isotrope, à partir de :

$$\vec{p} = \frac{\overline{\overline{E}}.\vec{p}_0}{(\overline{\overline{E}}\,{}^t\overline{\overline{E}}:\vec{p}_0\vec{p}_0)^{1/2}}$$

$$\overline{\overline{a}}_2 = \frac{1}{4\pi}\int_{\vec{p}} \frac{\vec{p}.\vec{p}}{((\overline{\overline{E}}^{-1})^t\overline{\overline{E}}^{-1}:\vec{p}\vec{p})^{1/2}}\,d\vec{p} \qquad \text{(III.A.22)}$$

$$\overline{\overline{a}}_4 = \frac{1}{4\pi}\int_{\vec{p}} \frac{\vec{p}.\vec{p}.\vec{p}.\vec{p}}{((\overline{\overline{E}}^{-1})^t\overline{\overline{E}}^{-1}:\vec{p}\vec{p})^{1/2}}\,d\vec{p}$$

avec $\vec{p}_0$: direction initiale de la fibre,

$(\overline{\overline{E}}^{-1})^t.\overline{\overline{E}}^{-1}$: Tenseur des déformations de Cauchy.

Dans ces équations le temps n'intervient plus directement (ce qui paraît naturel pour l'étude d'un procédé stationnaire).

L'inconvénient de ce type de démarche est que l'on ne peut pas prendre en compte des termes de diffusion.

III.A.2.4 - Loi de comportement

AGASSANT [1986] rappelle la forme générale que doit prendre la loi de comportement d'un fluide visqueux isotrope.

$$\overline{\overline{\sigma}} = \varphi_0 \overline{\overline{I}} + \varphi_1 \dot{\overline{\overline{\varepsilon}}} + \varphi_2 \dot{\overline{\overline{\varepsilon}}}^2 \qquad \text{(III.A.23)}$$

les φ_i sont fonction des invariants de $\dot{\overline{\overline{\varepsilon}}}$.

Cependant nous avons vu dans le paragraphe (III.A.1) que la présence des fibres induit des phénomènes (pic de viscosité, diminution du gonflement, ...) propres aux composites. Pour rendre compte de ces phénomènes, il est nécessaire d'utiliser une loi de comportement plus riche que celle utilisées pour les fluides isotropes. La loi devra tenir compte :

- de la concentration de particule V,
- du rapport de forme des particules r,
- de l'état d'orientation de ces particules ($\overline{\overline{a_2}}$ ou $\vec{p}$).

Ainsi ERICKSEN [1960], dans sa théorie sur les fluides isotropes transverses, s'appuie sur des considérations physiques et mathématiques pour établir une équation de comportement pour un fluide dont l'anisotropie est définie en tout point par un vecteur directeur unitaire $\vec{p}$. ERICKSEN ne garde que les termes linéaires en $\vec{\nabla}.\vec{V}$:

$$\bar{\bar{\sigma}} = -P\bar{\bar{I}} + 2\mu_0\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} + (\mu_1 + \mu_2\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} : \vec{pp})\vec{pp} + 2\mu_3(\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}.\vec{pp} + \vec{pp}.\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}) \qquad \text{(III.A.24)}$$

La mécanique des milieux continus donne la forme générale que doit prendre la loi de comportement du composite. Aussi pour définir les valeurs des coefficients rhéologiques μ_i de la loi d'ERICKSEN, il faut étudier plus précisément le comportement d'une particule et les contraintes qui s'exercent sur celle-ci. Les théories sur les solutions diluées et semi-diluées étudient une particule en suspension dans un fluide.

III.A.2.4.1 - Théories issues des travaux de JEFFERY

JEFFERY [1922] calcule le champ de contrainte dans une sphère de rayon R autour de la particule (R est grand devant les dimensions de la particule), mais n'exploite pas ces résultats pour proposer une loi de comportement modifiée.

Travaux de HAND

A partir de ces travaux, HAND calcule une moyenne des contraintes dans la sphère de rayon R et il obtient :

$$\bar{\bar{\sigma}} = -P\bar{\bar{I}} + 2\eta_0\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} + \frac{8\eta_0}{Ld^2}V\bar{\bar{B}} \qquad \text{(III.A.25)}$$

η_0 viscosité de la matrice

$\bar{\bar{B}}$ tenseur fonction des vitesses de déformation du fluide.

HAND identifie les coefficients μ_i à partir de la forme que donne ERICKSEN (équation III.A.24). Ces termes dépendent de fonctions intégrales. GIESEKUS [1962] donne des approximations de ces intégrales et obtient les coefficients μ_i en fonction de r et η_0.

Travaux de LIPSCOMB

LIPSCOMB [1988] reprend ces travaux et trace l'évolution de $\frac{\mu_i}{\eta_0}$ et du facteur de forme λ en fonction du rapport de forme r (figure III.A.5).

Pour calculer la contribution d'une population de fibres LIPSCOMB applique au tenseur des contraintes les calculs statistiques présentés au paragraphe (III.A.2.4.2.). Pour cela, il part de l'équation générale donnée par BATCHELOR [1970, 1972] :

$$\bar{\bar{\sigma}} = -P\bar{\bar{I}} + 2\eta_0\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} + V_0\sum\bar{\bar{\sigma}}_p \qquad \text{(III.A.26)}$$

$\bar{\bar{\sigma}}_p$: contribution d'une fibre

V_0 : fraction volumique d'une fibre.

Le champ de contrainte est la somme d'une contribution de la matrice et d'une contribution des fibres contenues dans le volume élémentaire considéré.

A l'aide de la fonction de distribution, LIPSCOMB écrit la contribution des fibres :

$$V_0\sum\bar{\bar{\sigma}}_p = nV_0\int_{\vec{p}}\bar{\bar{\sigma}}_p\Psi(\vec{p},t)d\vec{p} = V\left\langle\bar{\bar{\sigma}}_p\right\rangle \qquad \text{(III.A.27)}$$

n : nombre de fibres par unité de volume,

V : fraction volumique de fibres.

Il obtient pour la moyenne des contributions des fibres :

$$\left\langle\bar{\bar{\sigma}}_p\right\rangle = -P_0\bar{\bar{I}} + 2\mu_0\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} + \mu_1\bar{\bar{a}}_2 + \mu_2\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}:\bar{\bar{a}}_4 + 2\mu_3(\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}.\bar{\bar{a}}_2 + \bar{\bar{a}}_2.\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}) \qquad \text{(III.A.28)}$$

L'équation complète s'écrit alors :

$$\left\langle\bar{\bar{\sigma}}\right\rangle = -P\bar{\bar{I}} + 2\eta_0\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} + V[-P_0\bar{\bar{I}} + 2\mu_0\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} + \mu_1\bar{\bar{a}}_2 + \mu_2\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}:\bar{\bar{a}}_4 + 2\mu_3(\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}.\bar{\bar{a}}_2 + \bar{\bar{a}}_2.\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}})] \qquad \text{(III.A.29)}$$

Pour un facteur de forme supérieur à 10, il obtient :

$$\begin{aligned} &\mu_0 \approx 2\eta_0 \\ &\mu_1 \approx 0 \approx \mu_3 \\ &\mu_2 \approx \zeta\eta_0 \end{aligned} \qquad \text{(III.A.30)}$$

ζ est fonction du rapport de forme. Lorsque r tend vers l'infini, $\zeta = \frac{r^2}{\ln r}$ (III.A.31)

Ce modèle prédit correctement la taille de la recirculation ainsi que l'évolution de celle-ci lorsqu'on modifie le taux de fibres et le rapport de forme des fibres.

L'équation de LIPSCOMB modélise également l'accroissement de viscosité lorsque le taux de particule augmente. Par exemple dans le cas de sphères les coefficients de LIPSCOMB (figure III.A.5) permettent d'obtenir :

$$\begin{cases} \bar{\bar{\sigma}} = -P\bar{\bar{I}} + 2\eta_0\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} + 2V\mu_0\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} \\ \mu_0 = 2{,}5\eta_0 \end{cases} \qquad \text{(III.A.32)}$$

Sous cisaillement simple, la viscosité du fluide chargé de billes, η_c, est donnée en fonction de la viscosité du polymère vierge, η_0, et du taux de billes, V (semblable au résultat d'EINSTEIN [1956]) :

$$\eta_c = \eta_0(1 + 2{,}5V) \qquad \text{(III.A.33)}$$

III.A.2.4.2 - Autres théories

Une autre démarche, reprise par plusieurs auteurs [Dinh, 1984 ; Thomasset, 1996], consiste à calculer les forces F qui s'exercent sur la particule. PRAGER [1957] calcule le champ de contrainte autour d'une particule isolée en suspension. Il tient compte du mouvement brownien :

$$\vec{F} = \xi(\vec{V}' - \vec{V}) \qquad \text{(III.A.34)}$$

$\vec{V}'$: vitesse du bout de la fibre

$\vec{V}$: vitesse du fluide au voisinage du bout de la fibre

ξ : coefficient de frottement.

Il obtient une contribution de la population de fibre :

$$\overline{\overline{\sigma_p}} = \frac{n\xi d^2}{2}[3D_r(\overline{\overline{a_2}} - \frac{1}{3}\overline{\overline{I}}) + \overline{\overline{\dot{\varepsilon}}} : \overline{\overline{a_4}}] \qquad \text{(III.A.35)}$$

Toute la difficulté dans ce type de théorie est de déterminer la valeur du coefficient de frottement ξ.

DINH [1984] développe une théorie sur les suspensions semi-diluées. Il calcule la force agissant sur la fibre en intégrant les forces agissant sur des éléments de fibre de longueur ds :

$$\begin{cases} \vec{F} = \dfrac{1}{L}\displaystyle\int_{-½}^{½} \overline{\overline{\xi}}(\vec{V}_r - \dot{\vec{r}})ds \\ \overline{\overline{\xi}} = \xi_t(\overline{\overline{I}} - \vec{p}\vec{p}) + \xi_p \vec{p}\vec{p} \end{cases} \qquad \text{(III.A.36)}$$

avec
- $\vec{r}$: vecteur de l'origine du repère à l'élément de la fibre de longueur ds,
- L : longueur de la fibre,
- $\vec{V}_r$: vitesse du fluide en r,
- ξ_t : coefficient de frottement d'une fibre placée perpendiculairement à l'écoulement,
- ξ_p : coefficient de frottement d'une fibre placée parallèlement à l'écoulement.

Pour une solution diluée de cylindres dans un fluide newtonien :

$$\xi_p = \frac{1}{2}\xi_t = \eta_0 L \qquad \text{(III.A.37)}$$

Pour une solution plus concentrée, DINH continue à calculer les contraintes autour d'une

particule isolée comme dans les solutions diluées mais il tient compte de l'interaction entre les fibres dans l'estimation du coefficient ξ_p. Ce coefficient est calculé à partir de BATCHELOR [1971] qui considère une suspension non-diluée de fibres de rapport infini et soumises à une élongation pure. Toutes les fibres sont parallèles à la direction de l'élongation. ξ_p est égal à :

$$\xi_p = \frac{2\pi\eta_0 L}{\ln\frac{2h}{d}} \qquad \text{(III.A.38)}$$

h est la distance moyenne séparant les particules. h est calculé à partir des travaux de DOI [1978].

Fibres parfaitement alignées : $$h = d\sqrt{\frac{\pi}{4V}} \qquad \text{(III.A.39)}$$

Fibres isotropes : $$h = \frac{d\pi}{4V} \qquad \text{(III.A.40)}$$

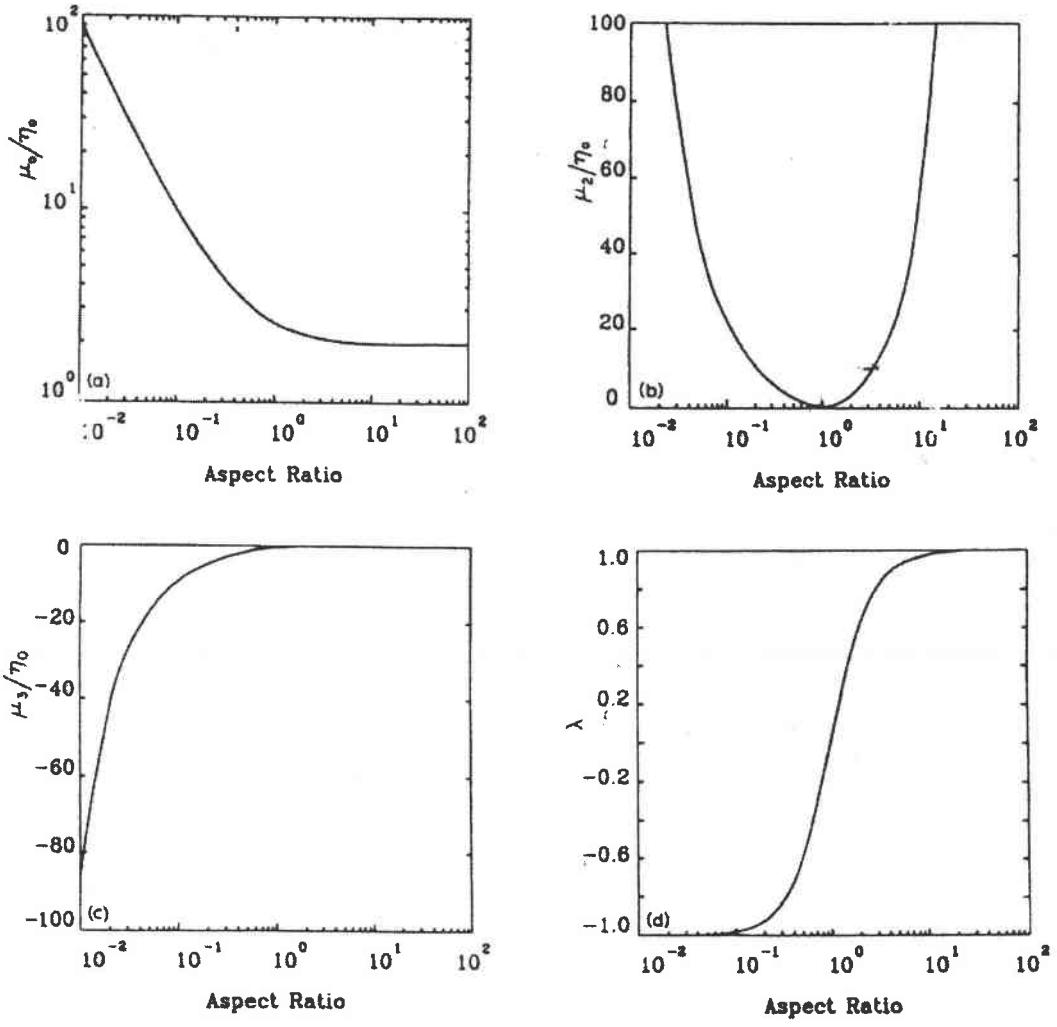


Figure III.A.5 :Valeurs théoriques des coefficients d'ERICKSEN pour un fluide chargé de particules. (LIPSCOMB [1987])

Ils obtiennent finalement :

$$\bar{\bar{\sigma}} = -P\bar{\bar{I}} + 2\eta_0\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} + 2\eta_0 V \frac{r^2}{3\ln\frac{2h}{d}}\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} : \bar{\bar{\bar{\bar{a}}}}_4 \qquad \text{(III.A.41)}$$

A partir de ce modèle PAPANASTASIOU [1995, 1987] prédit une forte diminution du gonflement du composite avec l'augmentation du taux de fibres ou celle du rapport de forme des fibres.

III.A.2.5 - Conclusions

III.A.2.5.1 - Paramètre d'orientation

Les différents paramètres d'orientation existants sont :

- le vecteur directeur indiquant une direction privilégiée,
- la fonction de distribution d'orientation,
- les tenseurs d'orientation d'ordre 2 et 4.

III.A.2.5.2 - Evolution du tenseur d'orientation

Pour une description avec tenseur d'orientation la forme générale est :

$$\dot{\bar{\bar{a}}}_2 = \bar{\bar{\Omega}}\bar{\bar{a}}_2 - \bar{\bar{a}}_2\bar{\bar{\Omega}} + \lambda(\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}\bar{\bar{a}}_2 + \bar{\bar{a}}_2\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} - 2\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}:\bar{\bar{\bar{\bar{a}}}}_4) - 4D_r(3\bar{\bar{a}}_2 - \bar{\bar{I}}) \qquad \text{(III.A.42)}$$

auteurs	λ	D_r	solution de fibres
JEFFERY	$\frac{r^2-1}{r^2+1}$	0	Diluée
FOLGAR-TUCKER	$\frac{r^2-1}{r^2+1}$	Empirique	Concentrée

III.A.2.5.3 - Contribution des fibres au champ de contrainte

Pour une description avec tenseur d'orientation la forme générale est :

$$\bar{\bar{\sigma}} = -P'\bar{\bar{I}} + 2\eta'\bar{\bar{\varepsilon}} + V\eta_0[A\bar{\bar{\varepsilon}} : \bar{\bar{a}}_4 + B(\bar{\bar{\varepsilon}}.\bar{\bar{a}}_2 + \bar{\bar{a}}_2.\bar{\bar{\varepsilon}}) + CD_r(3\bar{\bar{a}}_2 - \bar{\bar{I}})] \qquad \text{(III.A.43)}$$

Sur l'ensemble de ces travaux B est nul.

Auteurs	P'	η'	A	C	solution de fibres
PRAGER	P	η_0	$\frac{n\xi d^2}{2}$	$\frac{n\xi d^2}{2}$	
DINH-ARMSTRONG	P	η_0	$\frac{2r^2}{3\ln(\frac{2h}{d})}$	0	semi-concentrée
LIPSCOMB	$P+VP_0$	$\eta_0+V\mu_0$	$\frac{\mu_2}{\eta_0}$	0	dilueé

Pour un composite donné (r et V donnés), le coefficient A est constant pour LIPSCOMB, alors que pour DINH, A est fonction du paramètre h qui est lui-même fonction de l'état d'orientation.

III.B - Comportement rhéologique

Le comportement rhéologique des matériaux composites a été étudié afin de mieux comprendre l'influence de la géométrie et de la cinétique de l'écoulement sur le réarrangement spatial des renforts. Le comportement en écoulement d'un fluide chargé en particules est caractérisé par une équation qui est écrite comme la somme de la contribution de la phase liquide et de la contribution des particules [Lipscomb, 1988 ; Shaqfeh, 1990 ; Ericsson, 1997]. Cette dernière est fonction du taux volumique et de la géométrie. Un des objectifs de l'étude est de comprendre l'influence des ces deux termes sur l'écoulement d'un matériau composite à base d'une résine époxyde lors de sa mise en forme et de minimiser au maximum la viscosité de l'ensemble.

Les résultats présentés ci-dessous correspondent à ceux obtenus avec des mélanges traités sous vide avec traitement par ultrasons.

III.B.1 - Influence du taux de charges

Dans un premier temps, les effets induits par l'augmentation du taux volumique en charges sur le comportement rhéologique du mélange charges/résines sont étudiés. Pour des raisons de clarté de l'exposé, seuls deux graphes caractéristiques sont présentés. Les figures III.B.1 et III.B.2 montrent respectivement l'évolution de la viscosité des mélanges à base des résines ARC-40/32 et LY564/HY2954 en fonction du taux de fibres de carbone T300-mld. Ces mesures ont été réalisées à la température de 20°C avec un viscosimètre à corps tournant. La cellule de mesure du viscosimètre est de type cône-plan. Le gradient de vitesse est limité à 900 s^{-1} afin d'éviter l'éjection de la matière sous l'effet de la force centrifuge.

Pour un gradient de vitesse fixé, la viscosité augmente avec le taux volumique en fibres. Le caractère pseudoplastique du mélange fibres/résine, décrit par l'indice de pseudoplasticité m, est accentué par l'augmentation du taux de renforts. Le plateau newtonien, observé pour des gradients de vitesse tendant vers zéro, disparaît avec l'augmentation du taux de renforts. On constate également un seuil entre les courbes

correspondantes aux taux en fibres de 1% et 5%. Ce seuil est dû à la transition d'un régime semi-dilué vers un régime concentré (figure III.B.2). A forts gradients de vitesse, l'influence du taux de charges sur la viscosité du mélange est négligeable. Ceci s'explique par le fait que les fibres s'orientent suivant les lignes de courant. Dans ces conditions, quelque soit le taux de fibres, la surface exposée à l'écoulement correspond à la section du cylindre et la surface globale est donc sensiblement égale vu le faible diamètre des fibres de carbone.

Pour un taux de fibres fixé, la viscosité du mélange décroît avec l'augmentation du gradient de vitesse. Cette diminution de la viscosité est associée au réarrangement spatial des fibres qui s'alignent suivant les bandes de cisaillement existant dans l'entrefer de la cellule du rhéomètre. Cet alignement est d'autant plus important que le gradient de vitesse imposé est grand. Ceci est confirmé par la mesure du pic de viscosité (cf §III.B.4}et par un essai de mesure de la viscosité à gradient de vitesse croissant puis à gradient de vitesse décroissant effectué sur un mélange à base de la résine ARC-40/32 (figures III.B.3 et III.B.4). La dénomination de cet essai sera *essai VGCGD*. On remarque l'apparition d'un hystérésis sur les courbes III.B.3 et III.B.4 donnant la viscosité en fonction du gradient de vitesse imposé. Ces essais ont été effectués avec une cellule de mesure de type cône-plan pour des taux en fibres de carbone (T300-mld) de 5% et 20%.

Au démarrage de l'essai, les fibres sont orientées aléatoirement dans l'entrefer de la cellule. L'accroissement du gradient de vitesse permet l'orientation des fibres suivant les lignes d'écoulement du fluide. Les fibres orientées offrent alors une surface de frottement à l'écoulement moindre que dans le cas parfaitement aléatoire. Ceci explique une viscosité de mélange plus faible lors de la décroissance du gradient de vitesse. L'influence du gradient de vitesse sur le réarrangement spatial des fibres est d'autant plus importante que le taux de fibres est élevé. La surface de l'hystérésis est beaucoup plus faible pour un mélange à 5% de fibres (figure III.B.3) que pour un mélange à 20% (courbe III.B.4). En effet l'interaction entre les fibres diminue avec la concentration en renforts, ce qui facilite l'orientation des fibres suivant les lignes de courant dès les faibles taux de cisaillement. L'effet du gradient de vitesse sur l'alignement des fibres est moins significatif pour les faibles concentrations en fibres (< 5%).

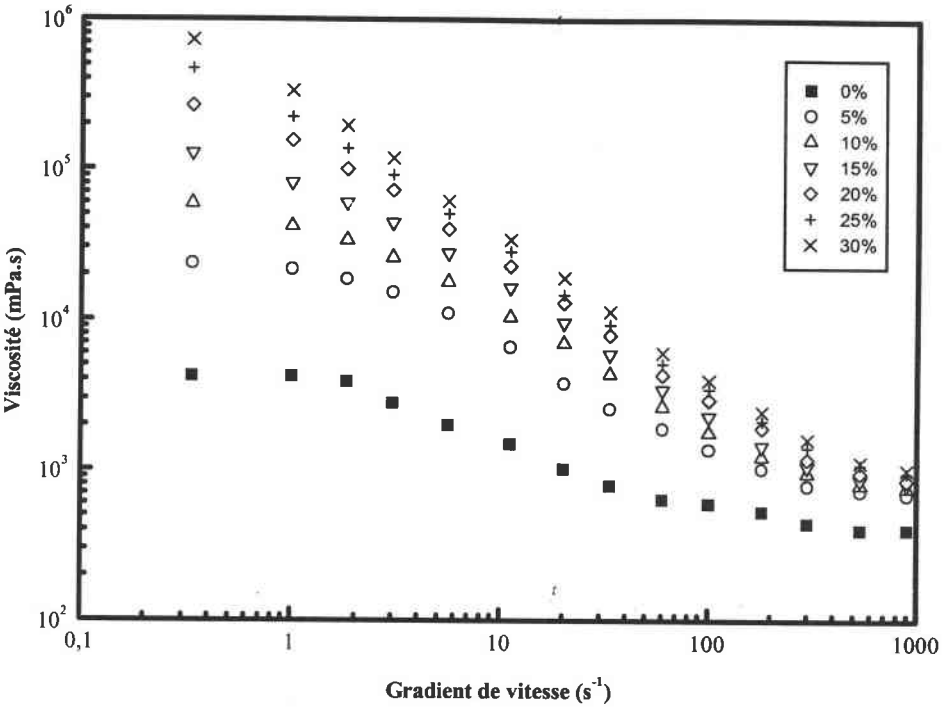


Figure III.B.1 : Viscosité de la résine ARC-40/32 en fonction du taux de fibres de carbone T300-mld (cellule cône-plan)

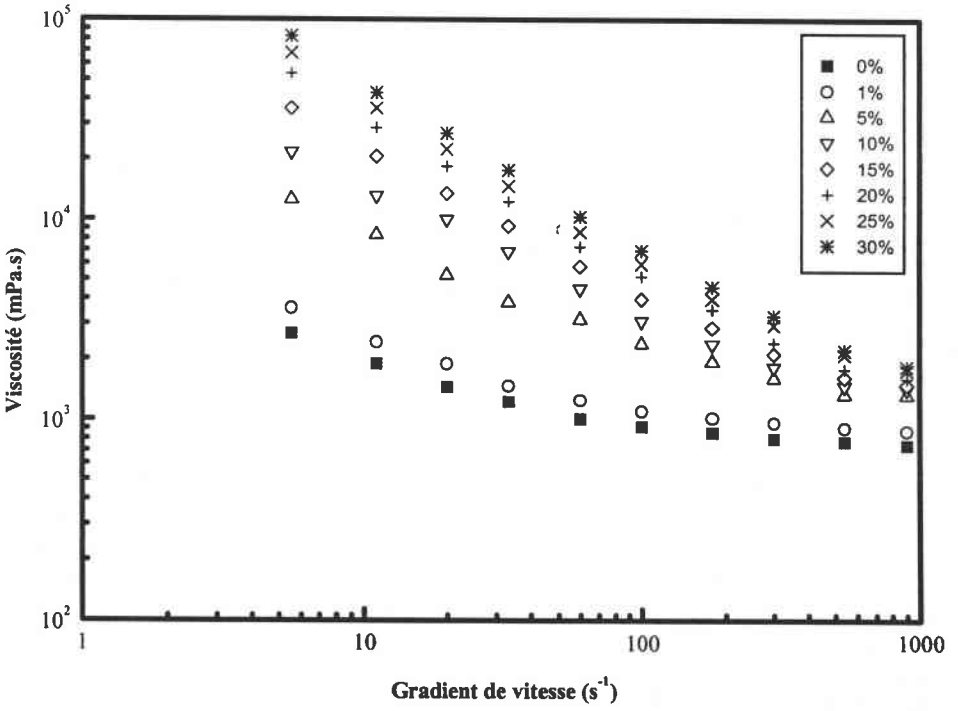


Figure III.B.2 : Viscosité de la résine LY564/HY2954 en fonction du taux de fibres de carbone T300-mld (cellule cône-plan)

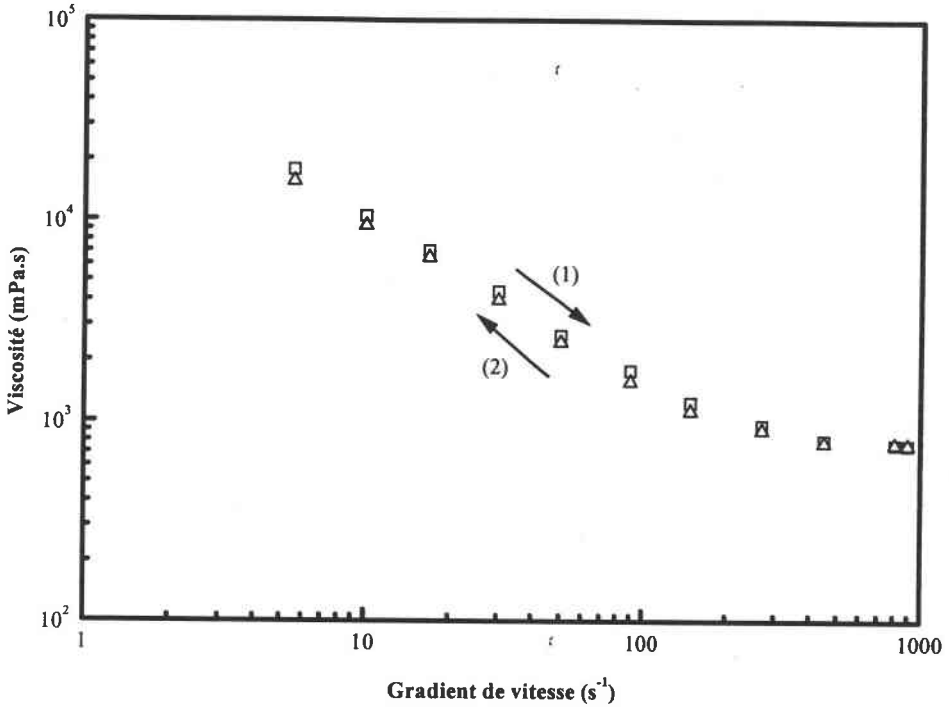


Figure III.B.3 : Mesure de la viscosité à gradient croissant (1) et à gradient décroissant(2) pour un mélange ARC-40/32 chargé à 5 % de fibres de carbone T300-mld (cellule cône-plan)

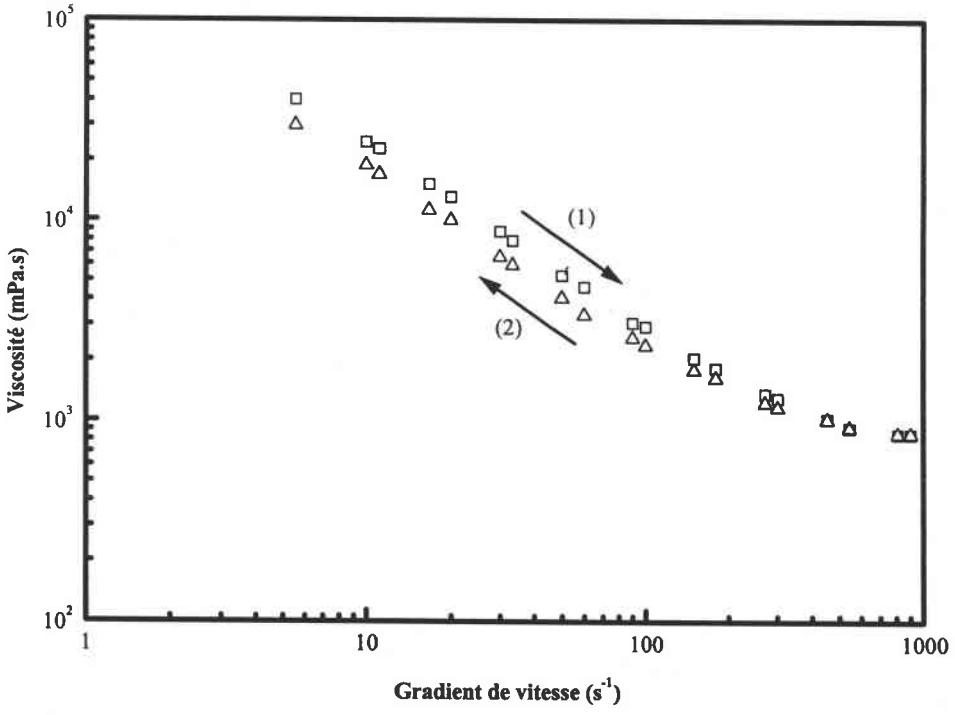


Figure III.B.4 : Mesure de la viscosité à gradient croissant (1) et à gradient décroissant (2) pour un mélange ARC-40/32 chargé à 20 % de fibres de carbone T300-mld. (Cellule cône-plan)

III.B.2 - Influence du facteur de forme des fibres

Le rapport de forme des fibres est défini par le rapport entre la longueur L de la fibre et le diamètre d de la fibre (L/d). Pour un taux volumique en fibres fixé, la viscosité du mélange augmente fortement avec le rapport de forme (figure III.B.5). Cette augmentation de la viscosité du mélange résine/fibres est également fonction du gradient de vitesse imposé (figure III.B.6 et III.B.7). L'influence de la longueur sur la viscosité du mélange diminue avec l'accroissement du gradient de vitesse. Les observations sont identiques à celles prédites par BYRON PIPES [1991]. Ceci est dû au fait que le frottement hydrodynamique et l'interaction entre les fibres augmentent avec la longueur des fibres. Pour déterminer l'importance du frottement hydrodynamique en fonction de la longueur des fibres, des mesures de chute de fibre ont été effectuées en utilisant des milieux de viscosités différentes (cf chapitre 5). L'interaction fibre-fibre est caractérisée par un essai de mesure à gradient de vitesse croissant puis décroissant en cellule de Couette. La cellule de type Couette est utilisée afin d'éviter les problèmes de séparation de phases lors de la mesure avec la cellule cône-plan. En cellule cône-plan et pour une longueur moyenne des renforts supérieure à 500 µm, on observe une éjection de la matière à partir d'un gradient de vitesse d'environ 30 s^{-1} (figure III.B.8). Cet effet est réduit avec l'utilisation d'une cellule de Couette car les dimensions de l'entrefer sont plus importantes que dans le cas de la cellule cône-plan.

Pour des gradients de vitesse élevés, les fibres s'alignent suivant les lignes de courant et la longueur de celles-ci n'est plus un facteur déterminant pour l'écoulement. A forts gradients de vitesse, l'augmentation de la viscosité n'est plus très significative en fonction de la longueur des fibres (figure III.B.7).

La surface de l'hystérésis obtenu par un essai VGCGD augmente avec la longueur des fibres (figures III.B.9 et III.B.10). L'interaction fibre-fibre est donc fonction du rapport de forme des fibres. L'augmentation de l'interaction entre les fibres avec leur longueur explique la forte augmentation de la viscosité du mélange composite pour des gradients de vitesse tendant vers zéro (zéro-shear rate) (figure III.B.6).

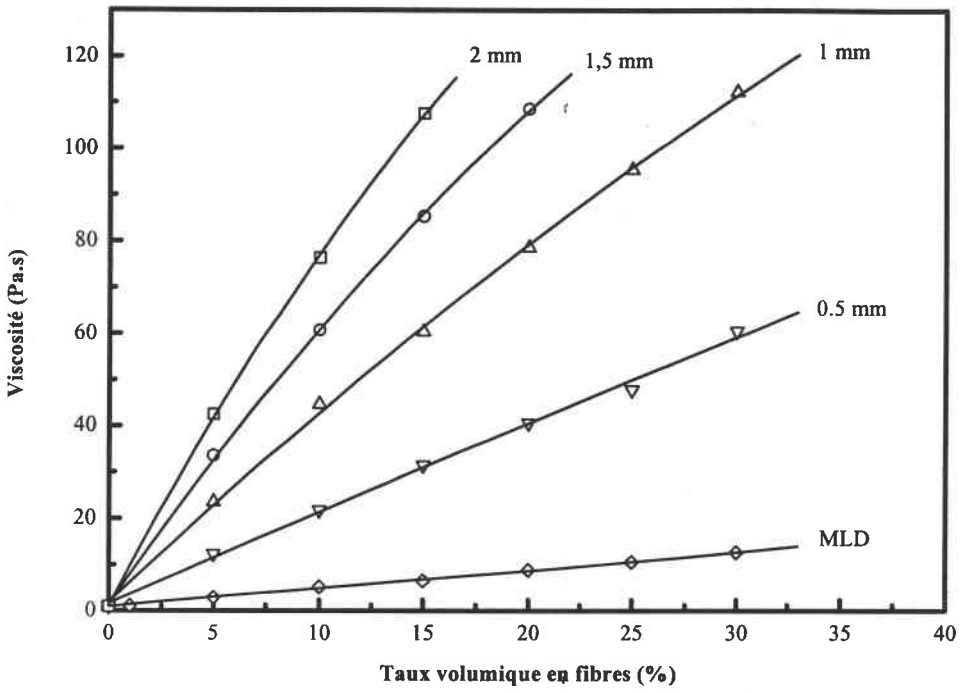


Figure III.B.5 : Influence de la longueur des fibres de carbone T300 sur la viscosité d'un mélange à base de la résine ARC-40/32 ($\dot{\gamma}$ = 100 s^{-1}) (cellule de couette S1/S)

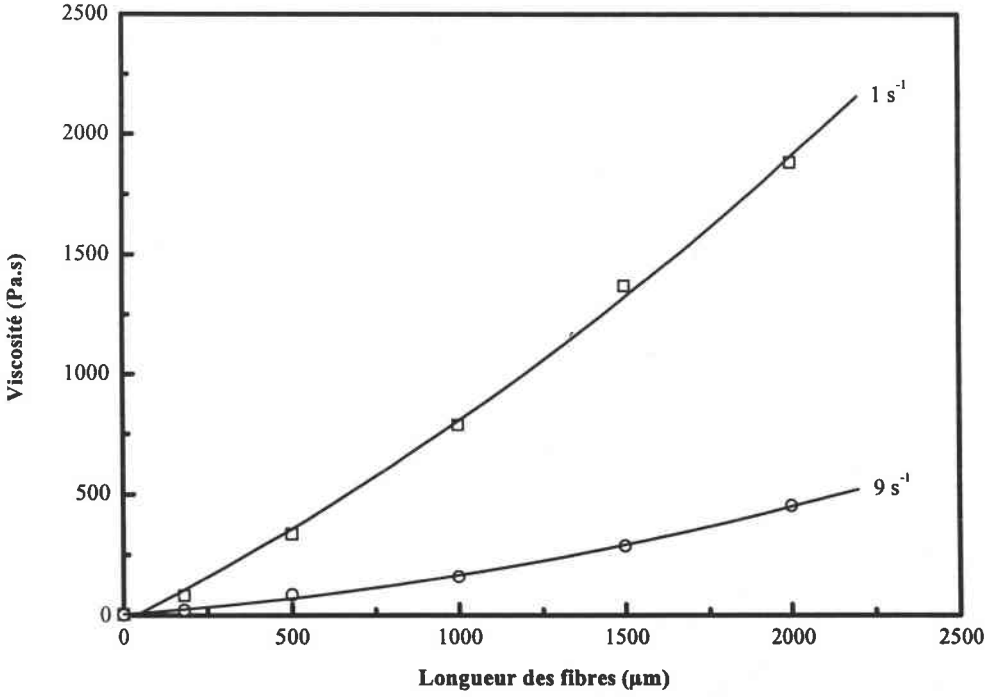


Figure III.B.6 : Influence de la longueur des fibres de carbone T300 sur la viscosité du composite ARC-40/32 chargé à 15 % en volume pour des gradients de vitesse de 1 s^{-1} (□) et 9 s^{-1}.(○) (cellule de Couette S1/S)

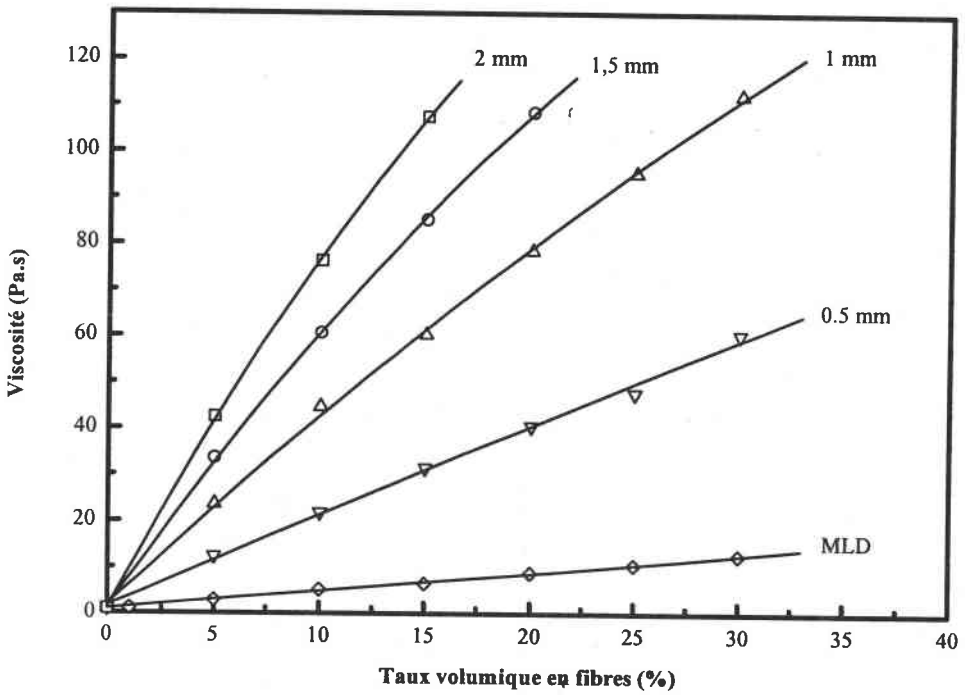


Figure III.B.5 : Influence de la longueur des fibres de carbone T300 sur la viscosité d'un mélange à base de la résine ARC-40/32 ($\dot{\gamma} = 100\ s^{-1}$) (cellule de couette S1/S)

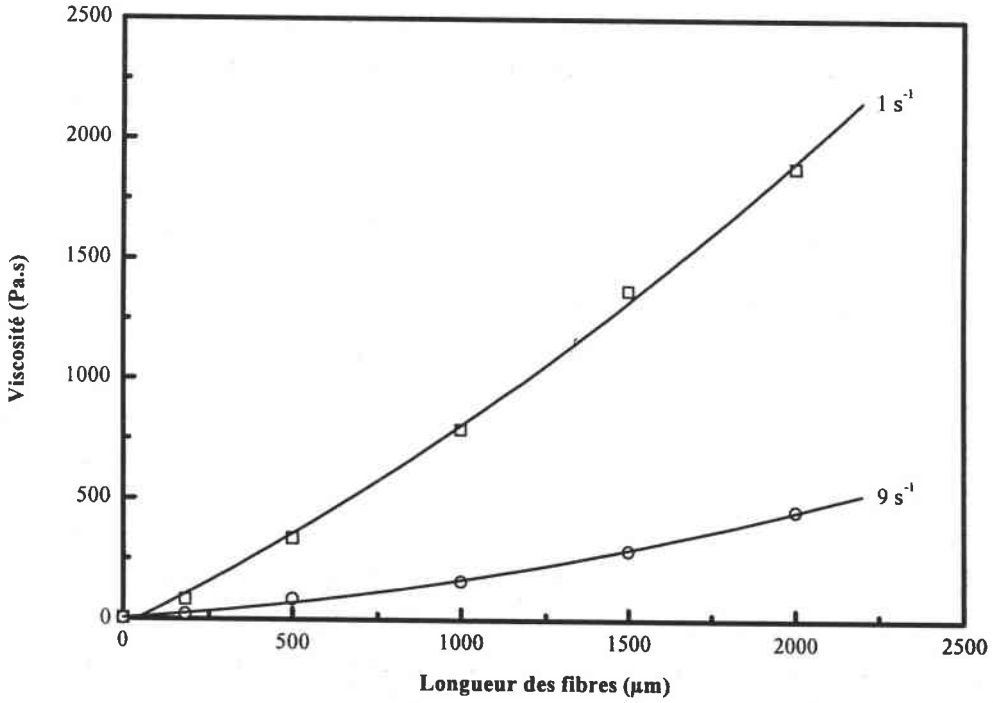


Figure III.B.6 : Influence de la longueur des fibres de carbone T300 sur la viscosité du composite ARC-40/32 chargé à 15 % en volume pour des gradients de vitesse de 1 s^{-1} (□) et 9 s^{-1}.(○) (cellule de Couette S1/S)

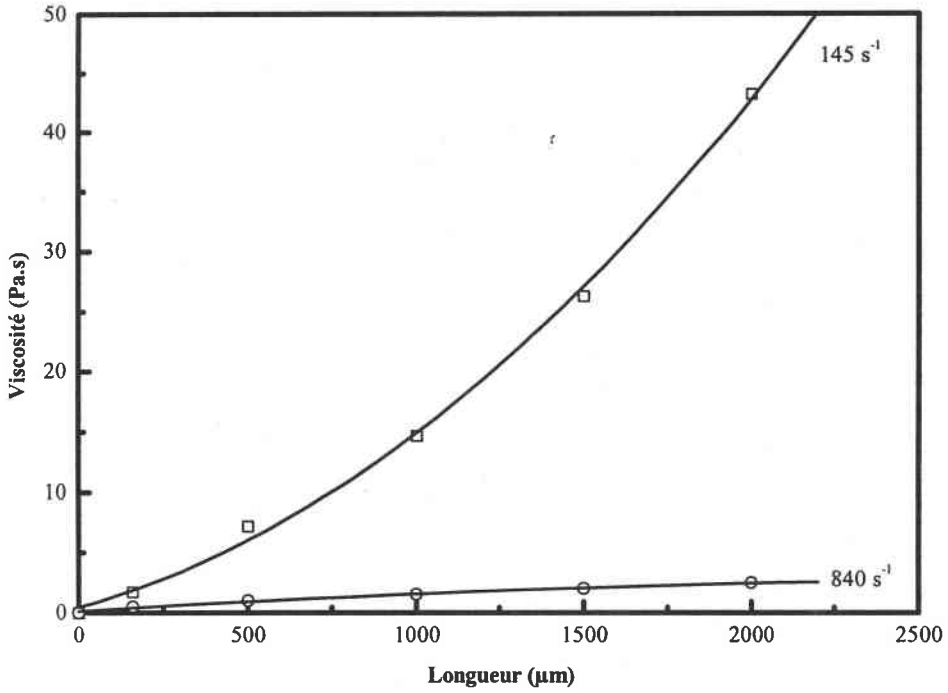


Figure III.B.7 : Influence de la longueur des fibres de carbone T300 sur la viscosité du composite ARC-40/32 chargé à 15 % en volume pour des gradients de vitesse de 145 s^{-1} (□) et 840 s^{-1}.(○) (cellule de Couette S1/S)

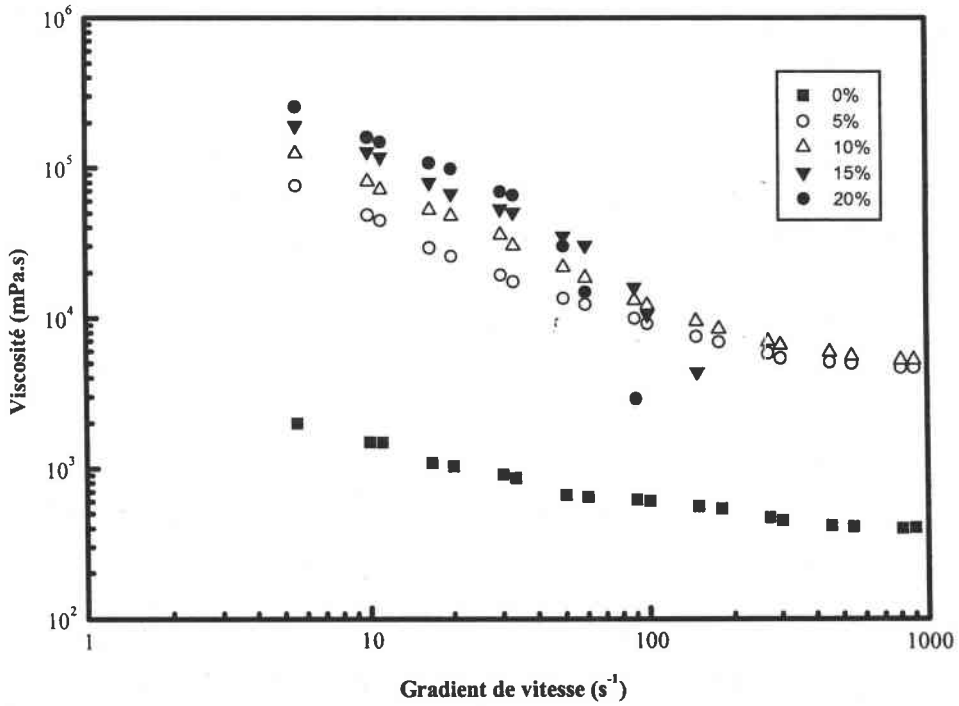


Figure III.B.8 : Problème d'éjection de la matière avec la cellule cône-plan pour des taux volumiques en fibres de carbone T300-500 supérieur à 10% (résine ARC-40/32)

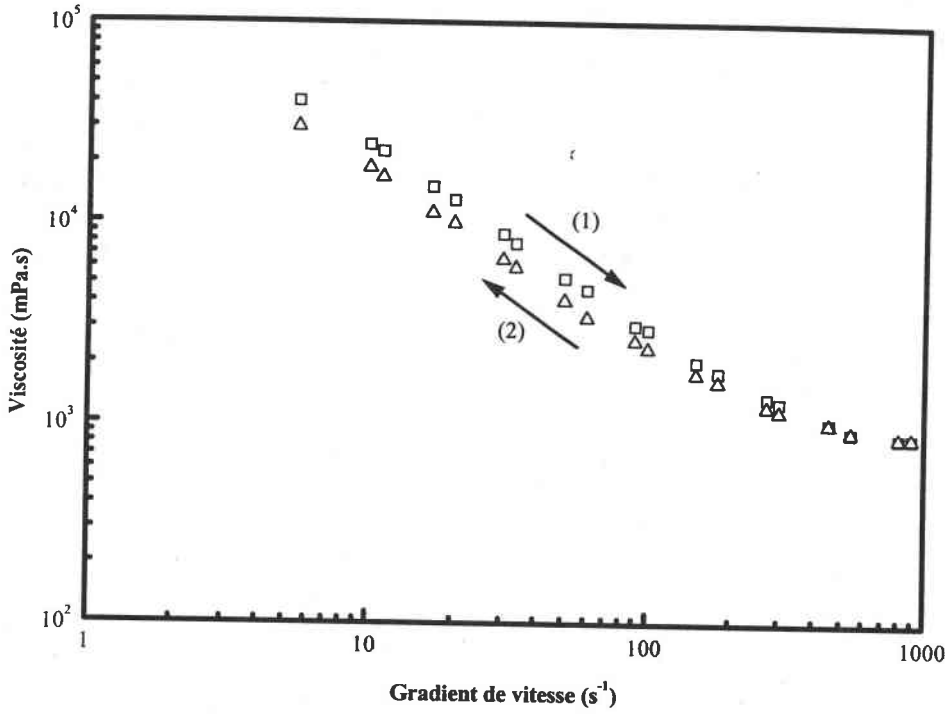


Figure III.B.9 : Mesure de la viscosité à gradient croissant (1) et à gradient décroissant (2) pour un mélange ARC-40/32 chargé à 20 % de fibres de carbone T300-mld (cellule de Couette S1/S)

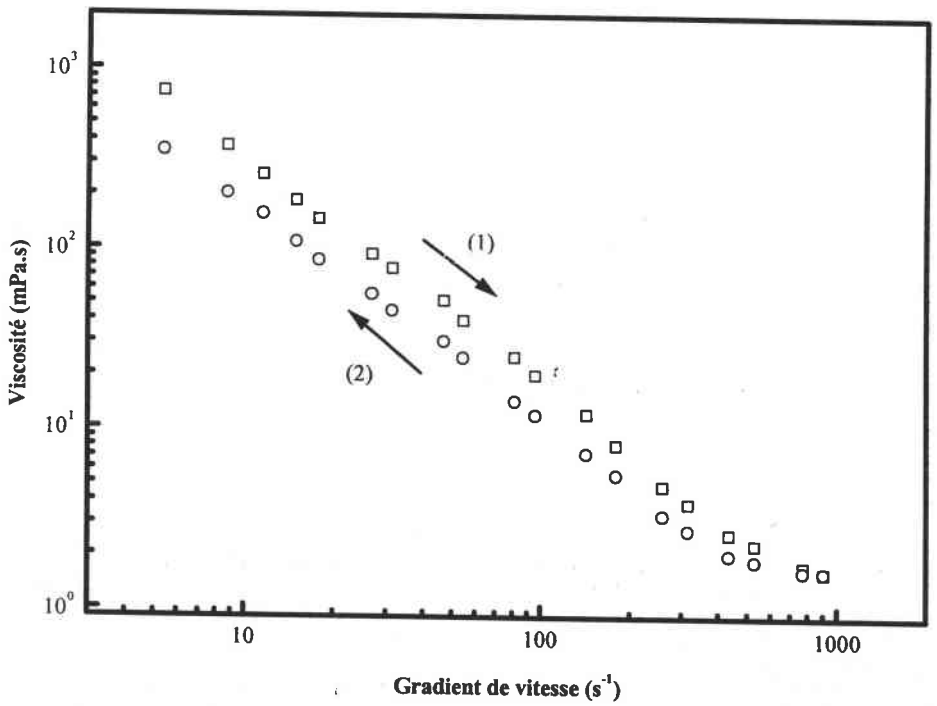


Figure III.B.10 : Mesure de la viscosité à gradient croissant (1) et à gradient décroissant (2) pour un mélange ARC-40/32 chargé à 20 % de fibres de carbone T300-1000. (cellule de Couette S1/S)

III.B.3 - Influence du traitement de surface

L'influence du traitement de surface du renfort sur le comportement rhéologique du mélange fibres/résines a été étudiée avec deux types de fibres de carbone :

- T300-200 : fibres ensimées avec une résine époxyde,
- T300-200NS : fibres non ensimées.

Lors d'un essai en cellule de type cône-plan, pour un taux de charge donné, l'ensimage induit une augmentation de la viscosité du mélange fibres/résine (figure III.B.11). Cette augmentation de la viscosité est due au fait que l'interaction entre les fibres est beaucoup plus importante avec l'ensimage. En effet, avant mélange, les fibres ensimées se présentent sous la forme de petite pelote. La formation de ces agrégats résulte d'interactions électrostatiques provoquées par l'ensimage (résine époxyde).

Dans le cas des fibres T300-200NS, on ne rencontre pas ce problème d'agrégation et les fibres sont relativement indépendantes les unes aux autres.

Cet effet est également mis en évidence pour les différents taux de fibres étudiés. La différence de viscosité entre les deux types de fibres augmente avec le taux de fibres (Figure III.B.12).

La figure III.B.13 montre que le réarrangement spatiale des fibres et la surface de l'hystérésis sont moins important dans le cas des fibres non ensimées. L'interaction entre les fibres est donc plus importante avec un traitement de surface.

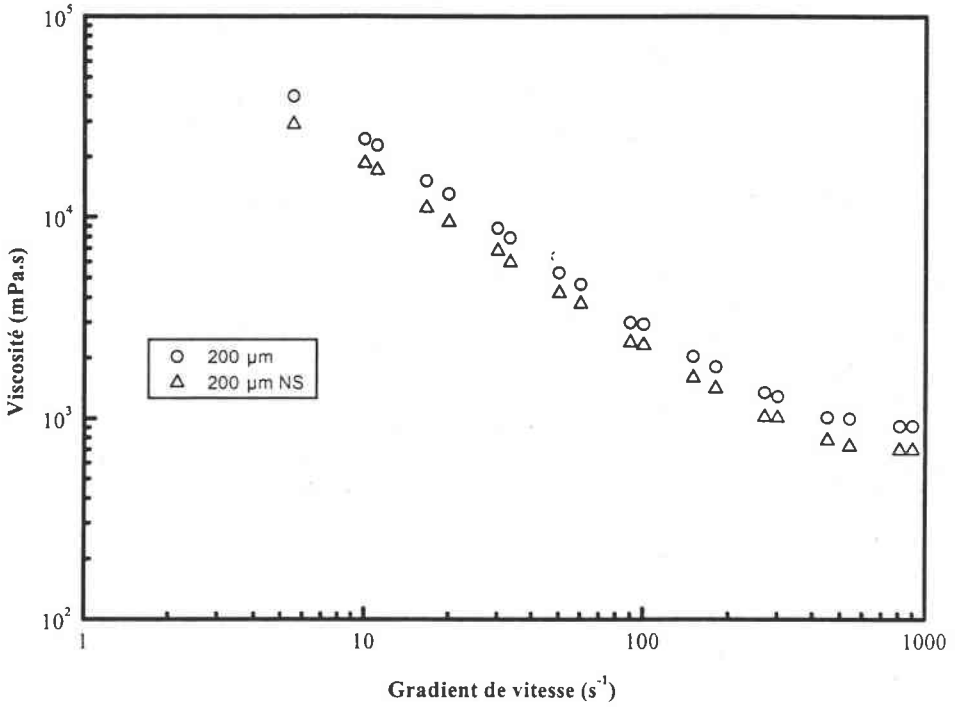


Figure III.B.11 : Influence de l'ensimage sur la viscosité de la résine époxyde chargé à 20% de fibres de carbone T300-200. (cellule cône-plan)

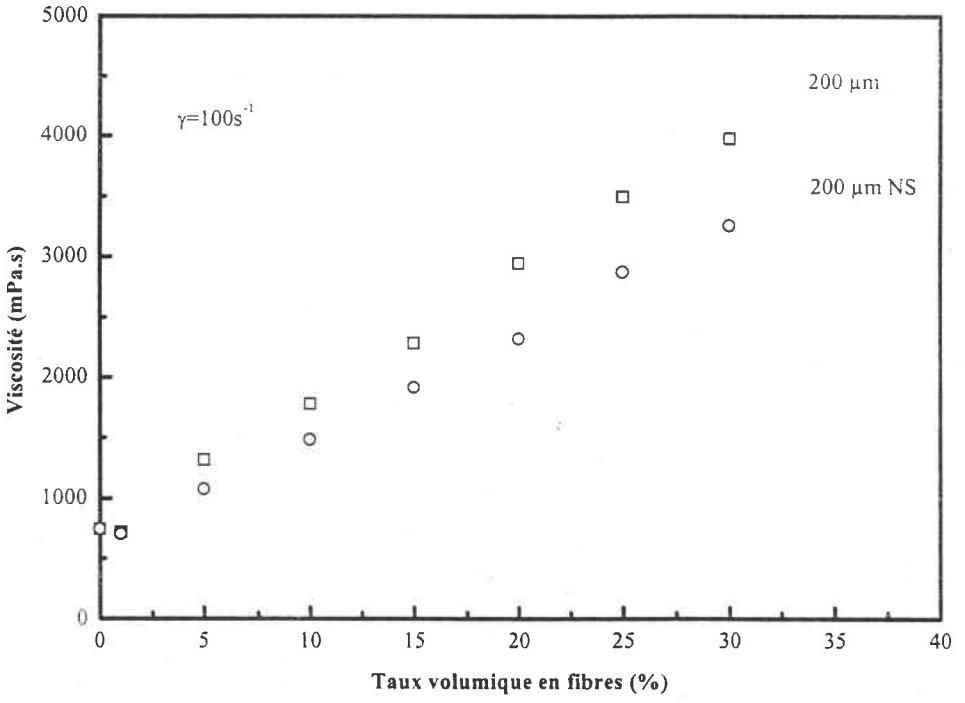


Figure III.B.12 : Influence de l'ensimage sur la viscosité d'un mélange à base de la résine époxyde ARC-40/32. (cellule de Couette S1/S)

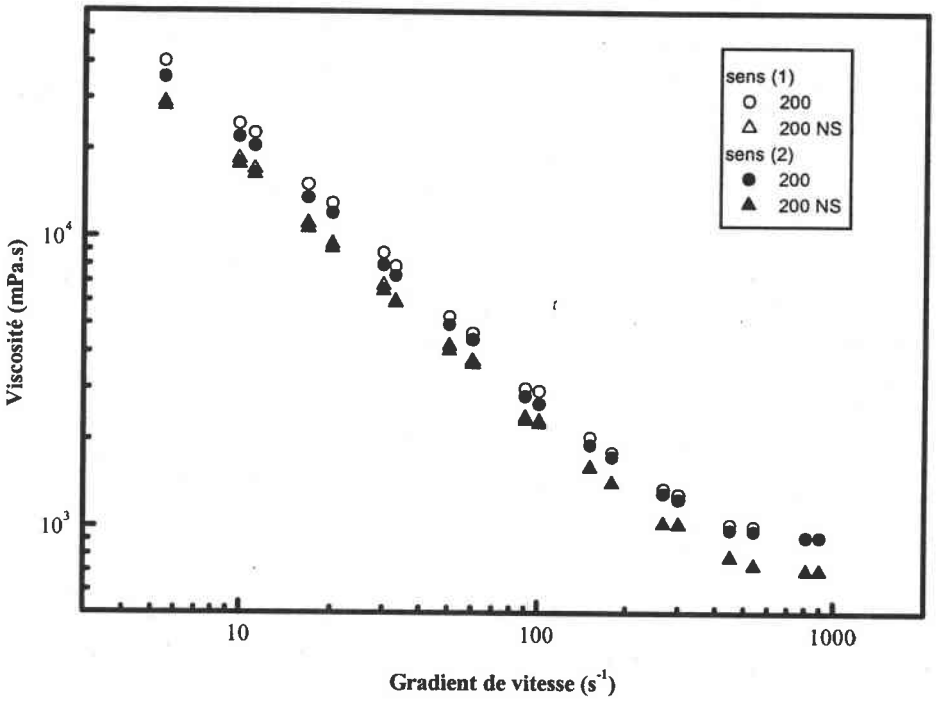


Figure III.B.13 : Mesure de la viscosité à gradient croissant (1) et à gradient décroissant (2) pour un mélange ARC-40/32 chargé à 20 % de fibres de carbone T300-200. (cellule de Couette S1/S)

III.B.4 - Influence de la nature des fibres

On entend par le mot "nature", la composition chimique des fibres. Pour étudier l'influence de la nature des fibres sur le comportement rhéologique du mélange fibres/résine, on compare la viscosité de mélanges à base de fibres de carbone et de fibres de verre.

La figure III.B.14 montre l'évolution de la viscosité d'un mélange à base de la résine époxyde ARC-40/32 en fonction du taux de charges en fibres de verre lors d'un essai en cellule de type cône-plan. On note une diminution de la viscosité avec une augmentation du gradient de vitesse. De même, l'augmentation du taux volumique en fibre se traduit par une augmentation de la viscosité du mélange. L'augmentation du taux de charge accroît également le caractère pseudoplastique du mélange. Le comportement rhéologique est

identique à celui des mélanges à base de fibres de carbone. La nature des fibres ne semble pas influencer le comportement général d'un fluide chargé en fibres.

La figure III.B.15 montre les courbes de viscosité pour des mélanges à base de la résine ARC-40/32 chargés à 20% en fibres de carbone et en fibres de verre. Les essais sont réalisés en cellule de type cône-plan. Les deux types de fibres ont un rapport de forme sensiblement égal (fibres de carbone r = 22.8 ; fibres de verre r = 21.8). Pour des gradients de vitesse tendant vers zéro, la viscosité du mélange contenant les fibres de carbone T300-mld est supérieure à celle du mélange avec les fibres de verre. A partir d'un gradient de vitesse de 3 s^{-1}, la tendance s'inverse.

Pour les faibles gradients de vitesse, la viscosité plus élevée du mélange à base de fibres de carbone provient de l'existence de plus fortes interactions entre les fibres de carbone qu'entre les fibres de verre. L'essai VGCGD avec les fibres de verre montre que la surface de l'hystérésis est beaucoup plus faible que dans le cas des fibres de carbone (figure III.B.16).

Aux gradients de vitesse élevés, le diamètre plus petit des fibres de carbone explique la viscosité inférieure du mélange par rapport à celle du mélange à base de fibres de verre. En effet, les fibres de verre ayant un diamètre supérieur à celui des fibres de carbone, offrent une surface beaucoup plus importante à la direction d'écoulement lorsqu'elles sont alignées suivant les lignes de courant. Il s'ensuit donc une viscosité supérieure.

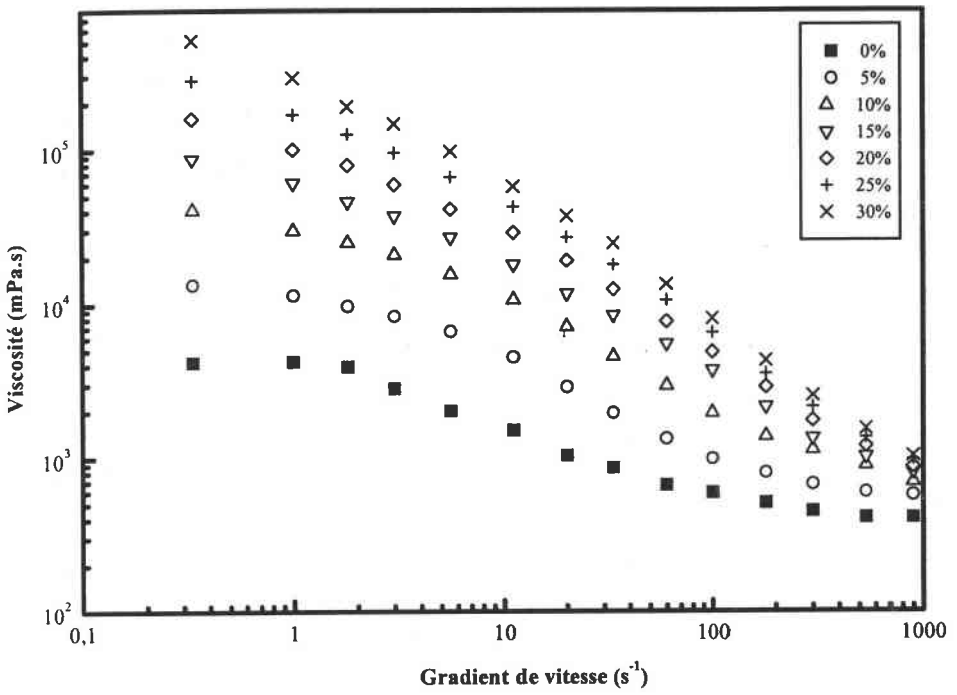


Figure III.B.14 : Viscosité de la résine ARC-40/32 en fonction du taux de charges en fibres de verre (essais en cellule cône-plan)

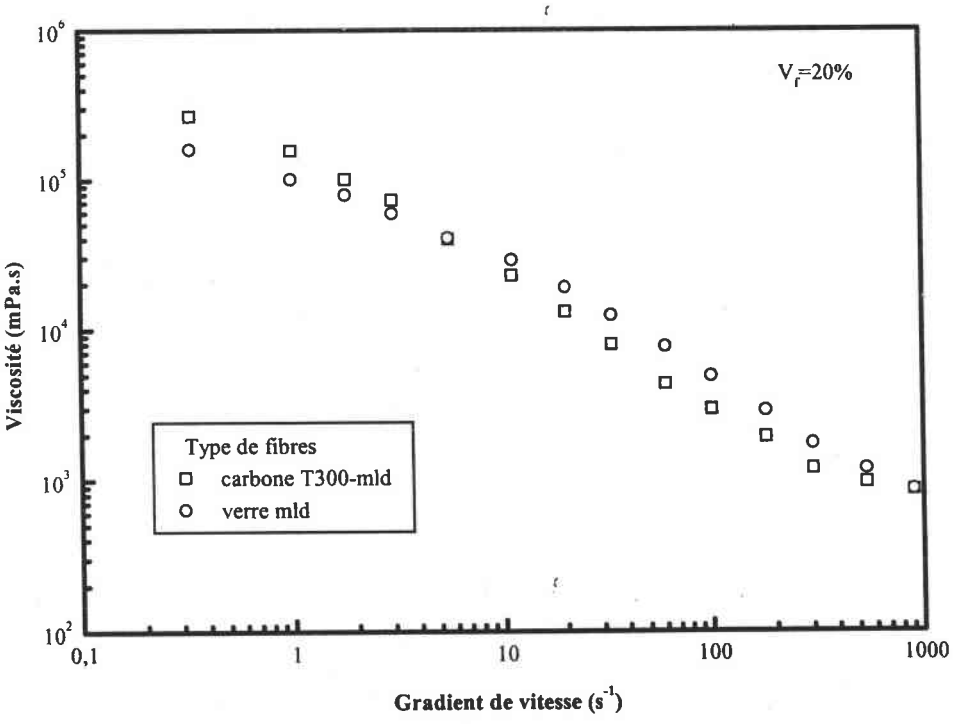


Figure III.B.15 : Comparaison du comportement rhéologique entre un mélange à base de fibres de carbone T300-mld et un mélange à base de fibres de verre (résine ARC-40/32, taux de charges de 20%, cellule cône plan)

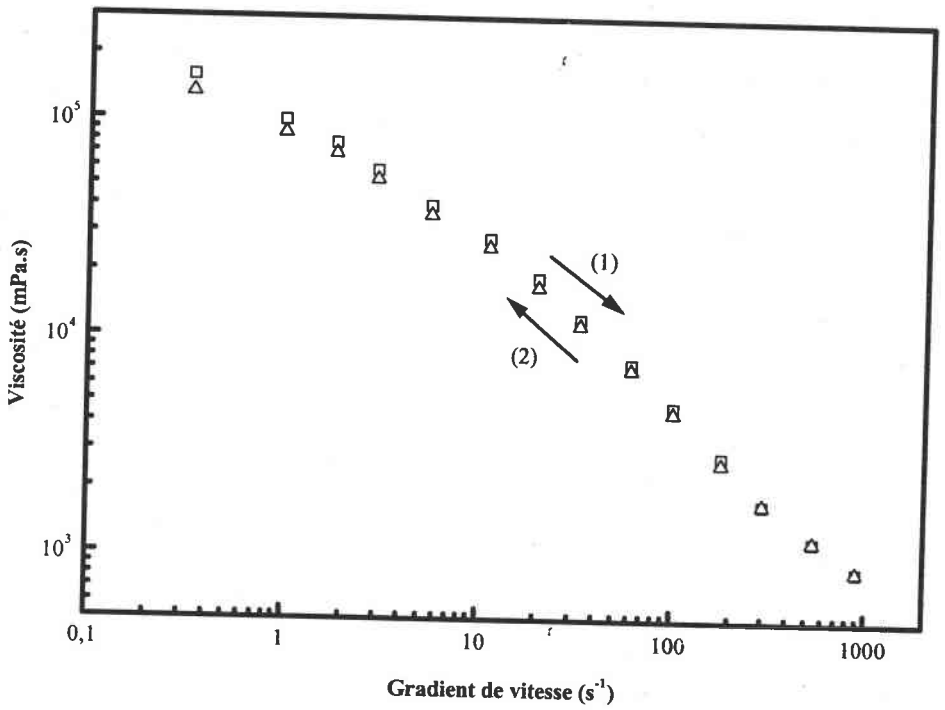


Figure III.B.16 : Mesure de la viscosité à gradient croissant (1) et à gradient décroissant (2) pour un mélange ARC-40/32 chargé à 20 % de fibres de verre.
(cellule de Couette S1/S)

III.B.5 - Influence de la matrice

Pour des taux volumiques en fibres fixés, il est aussi intéressant de vérifier l'influence de la matrice sur le comportement rhéologique du mélange composite. Pour ceci, des résines époxydes de viscosité différentes sont retenues. La gamme des viscosités apparentes des différentes résines est comprise entre 300 et 3000 mPa.s. Toutes ces résines ont un comportement rhéofluidifiant bien que les deux composants de la résine époxyde pris séparément aient un comportement newtonien. Les mélanges composites sont réalisés avec des fibres de carbone T300-mld et avec des fibres de verre.

La figure III.B.17 reproduit, pour un gradient de vitesse égal à 100 s^{-1}, l'évolution de la viscosité en fonction du taux volumique en fibres de carbone T300-mld et ceci pour différentes matrices époxydes. La viscosité du mélange composite augmente avec la

viscosité de la matrice. Un comportement identique est obtenu avec les fibres de verre (figure III.B.18).

La figure III.B.19 montre l'évolution de la viscosité du mélange composite en fonction de la viscosité apparente de la matrice époxyde. On remarque deux régimes bien distincts. Le premier régime concerne les matrices de viscosité supérieure à 1 Pa.s. La décroissance de la viscosité du mélange est importante avec celle de la matrice. Le deuxième régime montre un plateau de viscosité. A partir d'une viscosité de 0,6 Pa.s, la diminution de la viscosité de la matrice ne permet plus de gain en fluidité. La valeur limite et la longueur de ce plateau de viscosité sont fonction de la fraction volumique en renforts. L'interaction fibre-fibre est prédominante sur la viscosité de la matrice.

Les effets dûs à l'augmentation de la concentration volumique en renforts sont d'autant plus remarquables que la viscosité de la matrice est élevée. La viscosité du mélange composite augmente plus rapidement en fonction du taux de fibres dès que la viscosité de la matrice devient importante(1 Pa.s). Une augmentation de la température du mélange permet de diminuer la viscosité (point 10, 11, 12 sur la courbe III.B.19) au détriment du temps d'utilisation (potlife).

Un essai VGCGD (figure III.B.20) avec un mélange composite à base d'une résine ayant une viscosité relativement élevé (ARC-12/15 : 1,2 Pa.s) montre une surface d'hystérésis beaucoup plus élevée que dans le cas d'une résine de faible viscosité (ARC-40/32 : 0,4 Pa.s). Ceci s'explique par le fait que les fibres ont plus de difficulté à s'orienter suivant les lignes de courant dès que la viscosité dé la matrice devient importante.

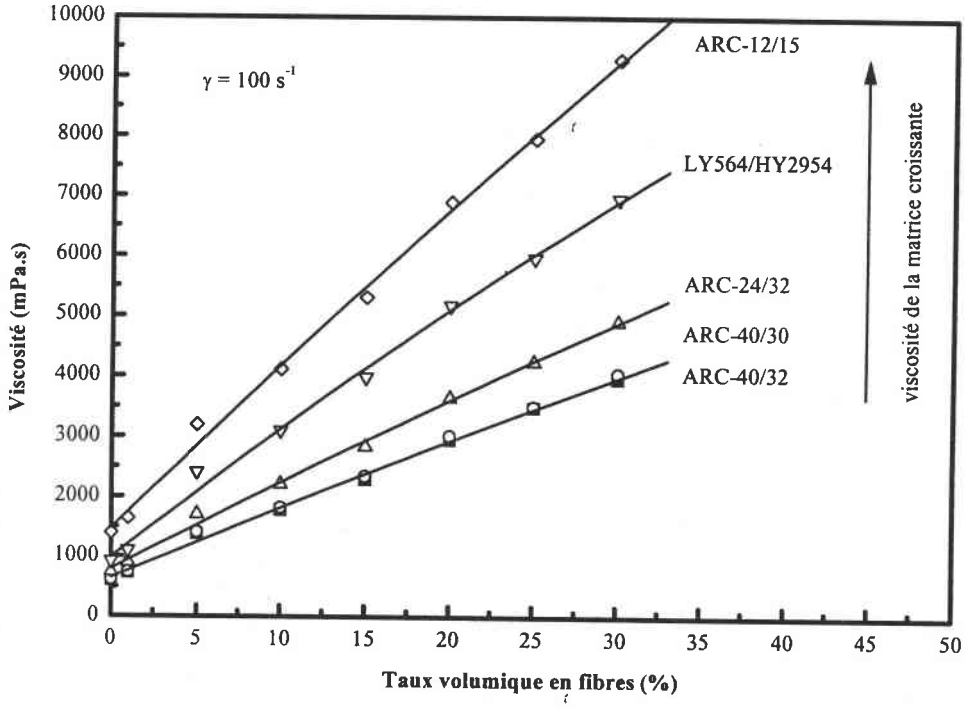


Figure III.B.17 : Viscosité mélange du composite en fonction du taux volumique en fibres de carbone T300-mld pour différentes matrices époxydes.
(gradient de vitesse de 100 s^{-1}, cellule cône-plan)

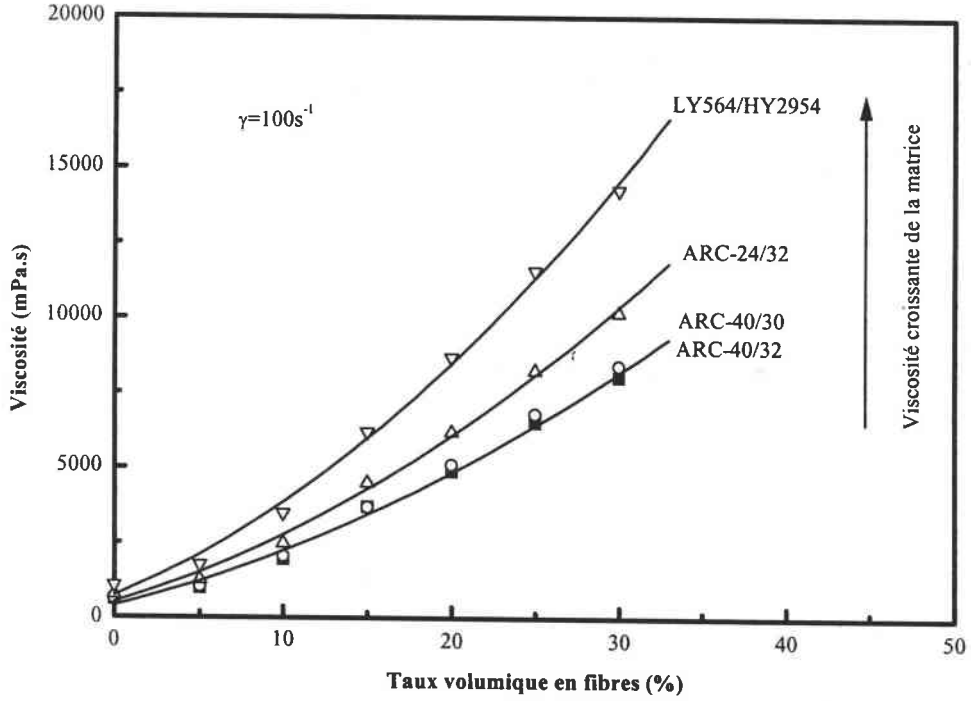


Figure III.B.18 : Viscosité du mélange composite en fonction du taux volumique en fibres de verre pour différentes matrices époxydes.
(gradient de vitesse de 100 s^{-1}, cellule cône-plan)

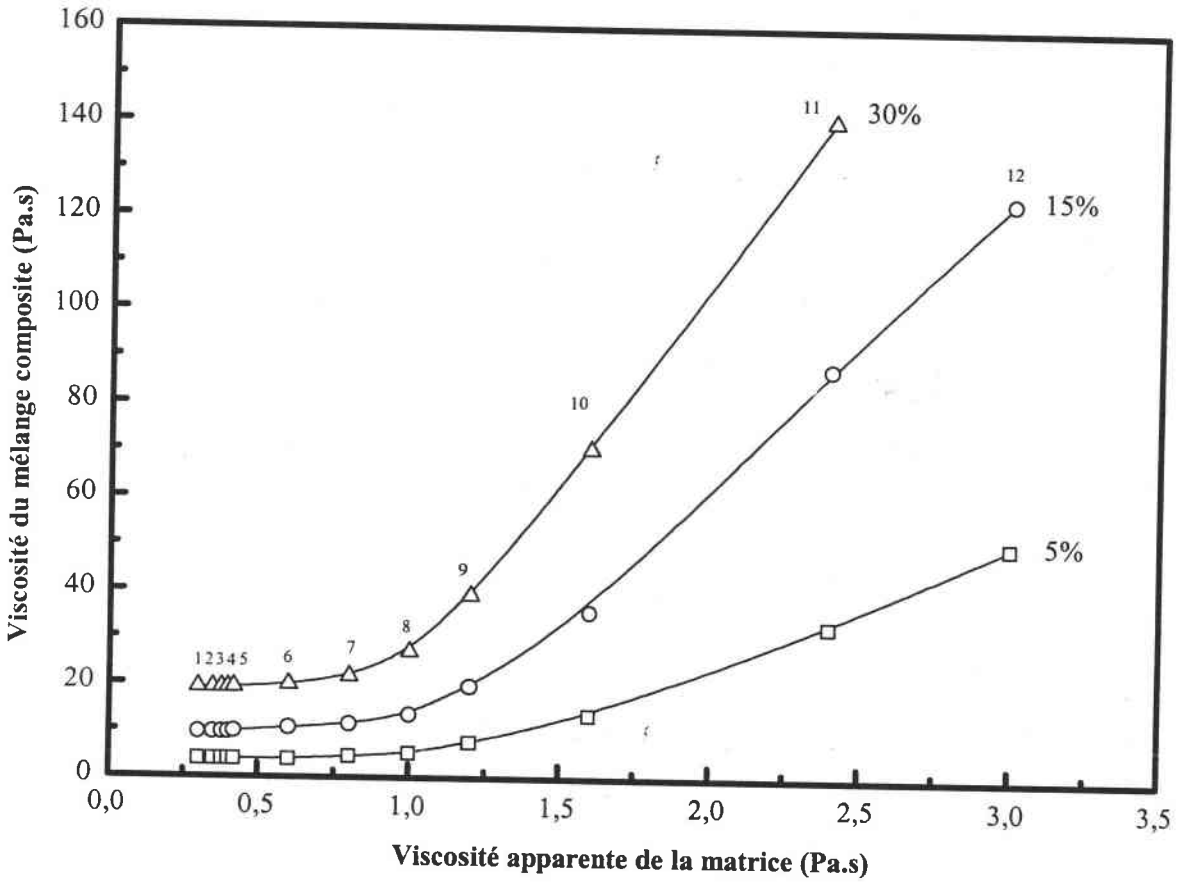


Figure III.B.19 : Viscosité du mélange composite à base de fibres de carbone T300-mld en fonction de la viscosité apparente de la matrice pour différents taux volumique. (gradient de vitesse de 20 s^{-1}, cellule cône-plan)

n°	Références	Fabricant	Température
1	ARC-40/38	21 Composites	20°C
2	ARC-40/33		20°C
3	ARC-40/39		20°C
4	ARC-40/32		20°C
5	ARC-40/30		20°C
6	ARC-24/32		20°C
7	RE1820/DE1825	MYDRIN LAMBIOTTE	20°C
8	LY564/HY2954	CIBA-GEIGY	20°C
9	ARC-12/15	21 Composites	20°C
10	AY103/HY991	CIBA-GEIGY	45°C
11	AY103/HY991		30°C
12	AY103/HY991		20°C

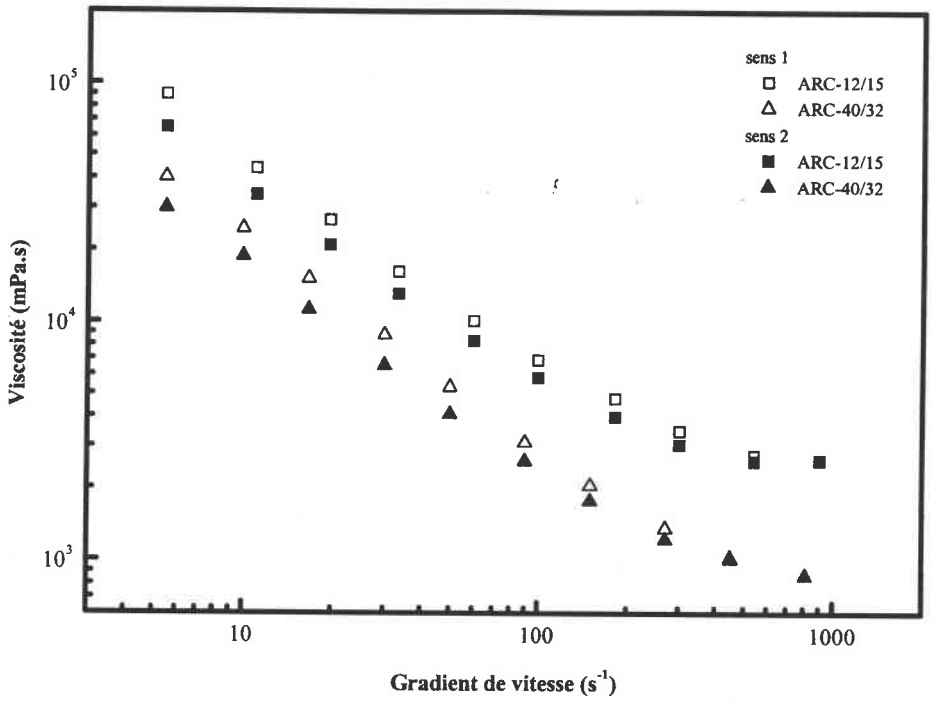


Figure III.B.20 : Mesure de la viscosité à gradient croissant (1) et à gradient décroissant (2) pour un mélange ARC-12/15 chargé à 20 % de fibres de carbone T300-mld et un mélange ARC-40/32 chargé à 20% de fibres de carbone T300-mld. (cellule de Couette S1/S)

III.B.6 - Pic de viscosité

L'évolution de la viscosité du mélange composite est mesurée en fonction du temps pour un gradient de vitesse fixé. Pour les différents mélanges composites étudiés, on observe, comme KAMAL et MUTEL (1986), des pics de viscosité au début de l'essai de rhéométrie.

La figure III.B.21 indique l'évolution de la viscosité au début d'un essai en cellule cône-plan avec la résine ARC-40/32. Les taux de charges sont de 20% et 30% en volume et les gradients de vitesse utilisés de 20 s^{-1} et 60 s^{-1}. Le gradient de vitesse est imposé et on mesure l'évolution de la contrainte, donc de la viscosité, en fonction du temps.

Au début de l'essai, les fibres de l'échantillon initial sont distribuées de manière aléatoire(figure III.B.22). Pour un échantillon ayant subit un cisaillement relativement

long, les fibres de l'échantillon prennent un état d'orientation privilégié qui est fonction du gradient de vitesse imposé. Les fibres passent d'un état d'orientation initial aléatoire à un état d'orientation parallèle à l'écoulement.

La persistance du pic de viscosité, ainsi que son amplitude diminuent avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Avec la vitesse de cisaillement, l'état d'orientation final est de plus en plus parallèle à la direction d'écoulement (figure III.B.23).

L'amplitude du pic augmente également avec la fraction volumique et le rapport de forme des fibres (figure III.B.24).

L'augmentation de la viscosité de la matrice et l'ensimage des fibres provoquent également une augmentation de l'amplitude et de la durée du pic de viscosité (figure III.B.25 et III.B.26).

Si l'échantillon a été pré-cisaillé à un gradient de cisaillement fixé, on ne constate plus l'apparition du pic de viscosité au début de l'essai de rhéométrie (figure III.B.27). Les fibres ont été pré-orientées par le premier cisaillement et le pic de viscosité a disparu car les fibres ont déjà pris leur orientation préférentielle.

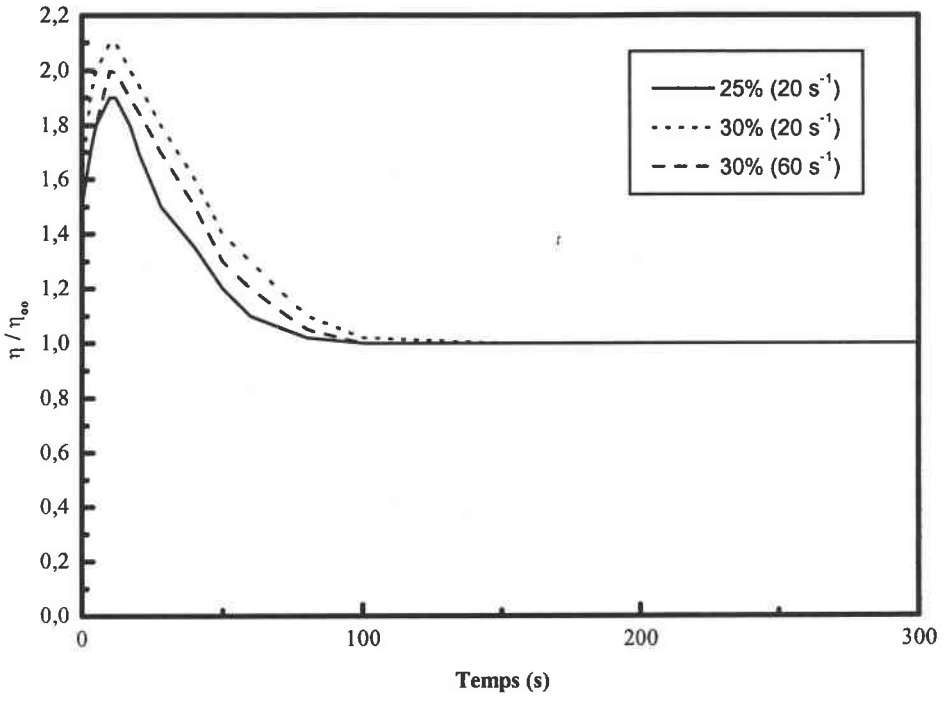


Figure III.B.21 : Mesure du pic de viscosité pour un mélange composite à base de la résine ARC-40/32 chargées à 25% et 30% en fibres de carbone T300-mld (cellule cône-plan, gradient de vitesse : 20 s^{-1} et 60 s^{-1})

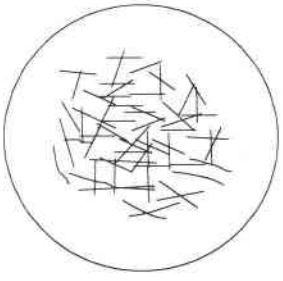
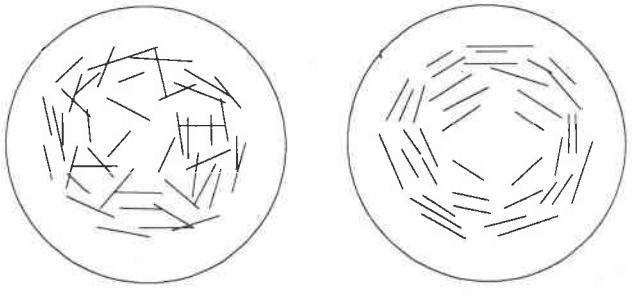


Figure III.B.22 : Etat d'orientation au début d'un essai rhéométrique



20 s^{-1} 900 s^{-1}

Figure III.B.23 : Etat d'orientation à la fin d'un essai rhéométrique

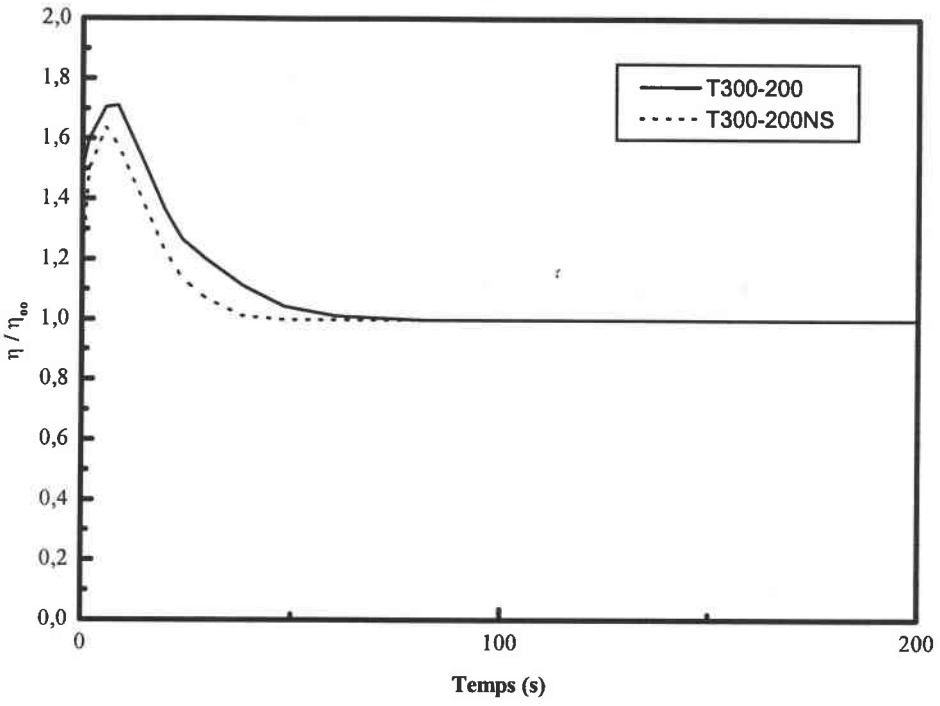


Figure III.B.24 : Influence du rapport de forme sur le pic de viscosité pour un mélange ARC-40/32 chargé à 25% avec les fibres T300-mld et T300-500 (cellule cône-plan, gradient de vitesse : 20 s^{-1})

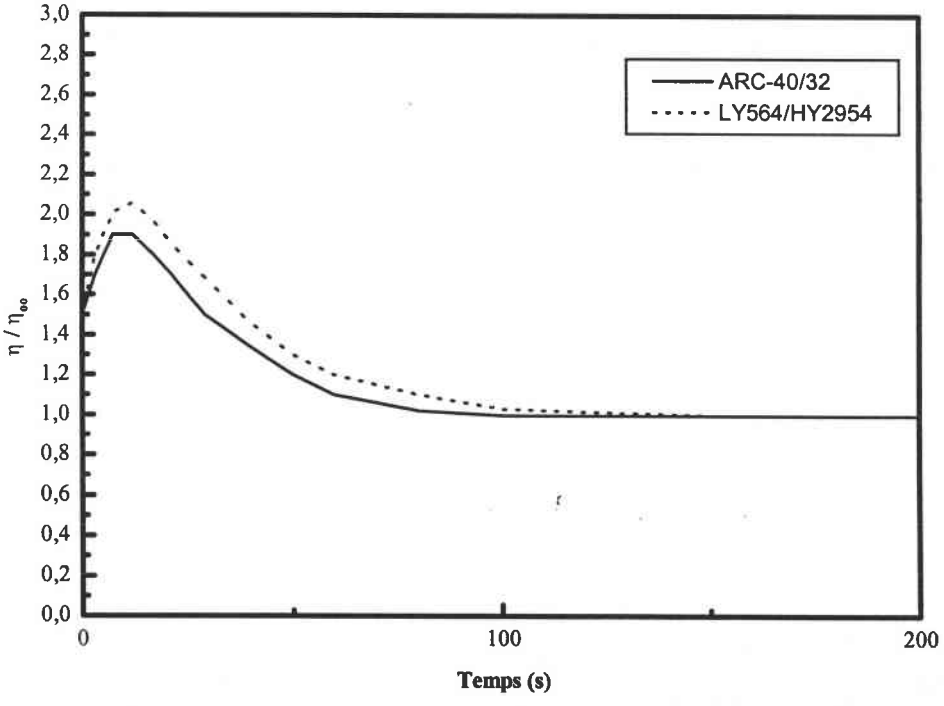


Figure III.B.25 : Influence de la matrice sur le pic de viscosité. ARC-40/32 et LY564/HY2954 chargées à 25% de fibres T300-mld. (cellule cône-plan, gradient de vitesse : 20 s^{-1})

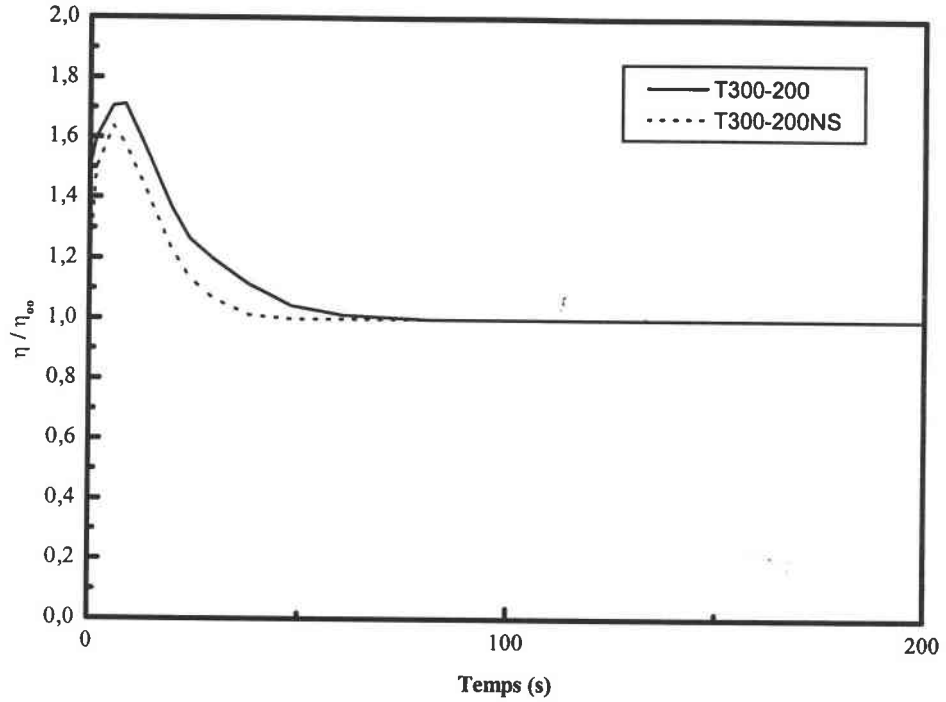


Figure III.B.26 : Influence de l'ensimage sur le pic de viscosité.
ARC-40/32 chargée à 25% de fibres T300-200 et T300-200NS
(cellule cône-plan, gradient de vitesse : 20 s^{-1})

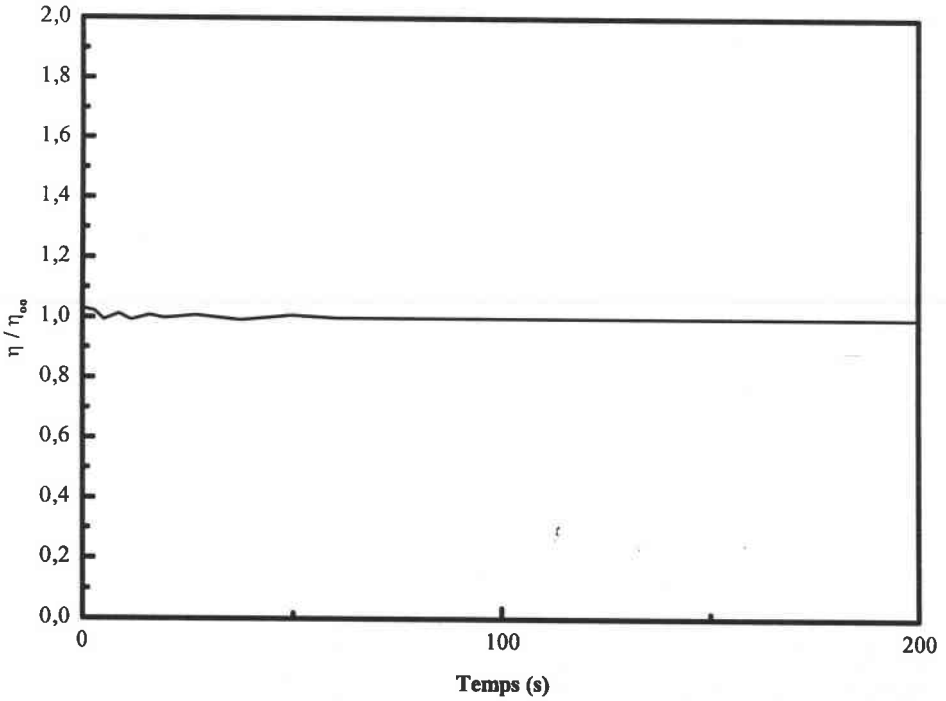


Figure III.B.27 : Mesure du pic de viscosité sur un échantillon précisaillé.
ARC-40/32 chargée à 25% de fibres T300-mld
(cellule cône-plan, gradient de vitesse : 20 s^{-1})

III.C - Influence des techniques de mélanges

Le but de ce paragraphe est d'aboutir à un mélange fibres/résine ayant la viscosité la plus faible possible et permettant d'obtenir des matériaux composites à fibres courtes possédant des propriétés mécaniques élevées.

Dans les procédés de fabrication de matériaux composites chargés en fibres, la viscosité du mélange intervient de manière importante. Les techniques traditionnelles les plus couramment utilisées pour réduire la viscosité des mélanges composites sont :

- l'ajout de diluants, souvent au détriment des propriétés mécaniques [Lumley, 1969]. Dans le cas des résines époxydes, l'ajout de diluant tels que le xylène, l'alcool benzénique vont réduire la densité de réticulation.
- l'élévation de la température du mélange [Chen, 1997]. Dans le cas des résines époxydes, l'augmentation de la température diminue le temps de vie en pot (potlife), ce qui est un inconvénient majeur lors de la phase de mise en forme.
- l'enrobage des particules avec des huiles silicones ou minérales [Chaffey, 1981]. Ce type d'enrobage réduit l'adhésion à l'interface renfort/matrice et par là-même les propriétés mécaniques du matériau composite final.

Rappelons qu'au chapitre III.B, l'étude du comportement rhéologique a permis de mettre en évidence que la viscosité du mélange composite diminue avec le rapport de forme, le taux volumique en fibres et la viscosité de la matrice jusqu'à une valeur limite.

La viscosité finale du mélange composite va aussi être influencée par la technique d'homogénéisation du mélange. La phase de mélange intervient sur la répartition des fibres dans la phase liquide. Les techniques de mélanges développées couplent l'action des ultrasons à des actions mécaniques. Les effets induits par un ajout d'un faible taux de microbilles de verre induit des effets remarquables sur le comportement rhéologique des résines et des mélanges composites. Le savoir-faire mis au point et quelques matériaux ainsi élaborés ont fait l'objet d'un dépôt de brevet.

L'analyse rhéologique des différentes techniques de préparation va permettre de caractériser l'importance des différents paramètres influençant la viscosité d'un mélange fibres/résine.

III.C.1 - Influence du vide

L'application d'un vide adéquat lors de la phase de mélange des fibres avec la résine époxyde permet de dégazer le mélange. Au niveau des propriétés rhéologiques, l'influence de cette action est relativement faible. On constate seulement une plus grande stabilité des mesures pour des taux de charges relativement élevés. En effet, plus le taux de charges est important, plus la probabilité de créer des bulles d'air lors du mélange mécanique est grande. Les fibres peuvent former des agrégats contenant des poches d'air.

III.C.2 - Influence des ultrasons

Lors de la phase de mélange, on superpose à l'action mécanique et au vide, les effets induits par l'application d'ultrasons.

La technique par ultrasons permet de détruire les agrégats de fibres existant dans la phase liquide. L'influence des ultrasons se remarque essentiellement au début de l'essai de rhéométrie. La destruction des agrégats de fibres permet de diminuer la viscosité du mélange composite pour de faibles gradients de vitesse. Le fait que les fibres soient indépendantes les une des autres permet de les orienter plus facilement dans la direction de l'écoulement et de diminuer ainsi la viscosité de l'ensemble. Lorsque les fibres sont sous forme d'agrégats, il est beaucoup plus difficile de les orienter car elles sont enchevêtrées les une dans les autres.

Cet effet est moins remarquable aux forts gradients de vitesse car le cisaillement permet aussi de détruire certains agrégats et donc d'orienter les fibres parallèlement à l'écoulement.

Sur les différentes courbes montrées ci-après, on entend par viscosité relative, le rapport entre la viscosité η du mélange obtenu avec le traitement aux ultrasons et la viscosité η_v obtenue avec le traitement sous vide.

La figure III.C.1 montre l'évolution de la viscosité relative du mélange composite ARC-40/32 chargé à 20% de fibres de carbone T300-mld en fonction du gradient de vitesse pour différents temps d'application des ultrasons. Pour des temps d'application compris entre 0 et 2 minutes, on ne constate aucun effet sur la viscosité du mélange. A partir de 2 minutes, l'effet devient de plus en plus important. Il devient maximum et se stabilise ensuite pour des temps d'application supérieurs à 6 minutes.
Cette limite supérieure du temps d'application peut s'expliquer par le fait que les agrégats soient tous détruits où que la puissance délivrée par la cuve à ultrasons ne puisse pas nous permettre de dépasser cette limite. Une observation du mélange au microscope optique permet d'observer qu'il ne subsiste aucun agrégat après la phase de mélange(figure III.C.2).

Le domaine d'efficacité des ultrasons est définie :

- par une limite inférieure qui correspond au temps minimum d'application nécessaire pour observer un effet,
- par une limite supérieure qui détermine le temps d'application à partir duquel plus aucun effet n'est observé.

Les intervalles de temps d'application des ultrasons varient en fonction de la longueur des fibres, du taux de charges et de la viscosité de la matrice. Plus la longueur des fibres augmente, plus le temps d'application devient important (figure III.C.3). Pour les faibles longueurs de fibres (T300-200 et T300-mld), la limite supérieure correspond à un état où il n'existe plus d'agrégats dans la phase liquide. Par contre, au fur et à mesure que la longueur des fibres augmente, il subsiste des agrégats dans la phase liquide. La limite inférieure augmente légèrement avec la longueur des fibres.

De même, un accroissement de la fraction volumique en fibres se traduit par une augmentation du temps de traitement (Figure III.C.4). La limite supérieure correspond à un état où il n'existe plus d'agrégats lorsque le taux de fibres est faible (inférieure à 20%). La variation de la limite inférieure est faible en fonction de la fraction volumique en fibres.
On constate également que le temps d'application doit augmenter avec la viscosité de la matrice car la difficulté de séparer les fibres croît avec la viscosité de la matrice (figure III.C.5). Pour les résines de forte viscosité, la borne supérieure ne correspond pas à un état exempts d'agrégats. La limite inférieure augmente sensiblement en fonction de la viscosité

de la matrice. Il faut une action plus longue des ultrasons pour observer un effet dès que la viscosité de la matrice devient importante. Dans le cas de viscosités importantes de la phase liquide, le déplacements des fibres devient plus difficile.

La figure III.C.6 reproduit l'influence de la longueur des fibres de carbone T300-mld sur le traitement par ultrasons. Les courbes correspondent pour chaque longueur de fibres, à un temps de traitement égal à celui de la valeur limite. On prendra 3 et 10 minutes respectivement pour les fibres T300-mld et T300-1000. On remarque que le traitement est d'autant plus influent que la longueur des fibres est grande. Ceci s'explique par le fait que la probabilité de former des agrégats est directement liée à la longueur des fibres. En effet, la probabilité de contact entre deux fibres est d'autant plus importante que leur longueur est grande.

L'influence du traitement par ultrasons en fonction de la fraction volumique en fibres est décrit sur la figure III.C.7. Pour chaque taux de fibres, le temps de traitement est maximal. On constate également que l'effet devient d'autant plus important que la fraction volumique en fibres augmente. La probabilité de former des agrégats de fibres augmente avec le taux volumique. La courbe III.C.8 indique un comportement similaire pour les fibres de verre.

La figure III.C.9 représente l'évolution de la viscosité relative en fonction de la viscosité de la matrice. Pour chaque résine, le temps de traitement est à nouveau maximal. L'effet des ultrasons est d'autant plus accentué que la viscosité de la matrice est faible. Plus la viscosité de la matrice est importante, plus il est difficile de séparer les fibres donc de détruire les agrégats.

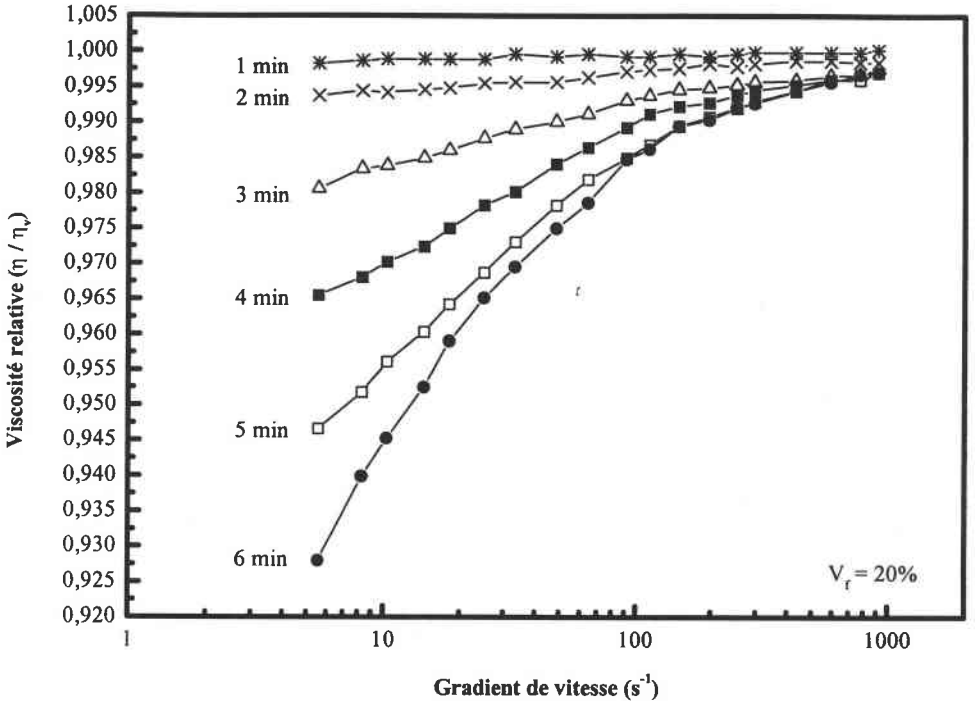


Figure III.C.1 : Evolution de la viscosité relative en fonction du temps d'application des ultrasons dans le cas de la résine époxyde ARC-40/32 chargée à 20% de fibres de carbone T300-mld (cellule de Couette S1/S)

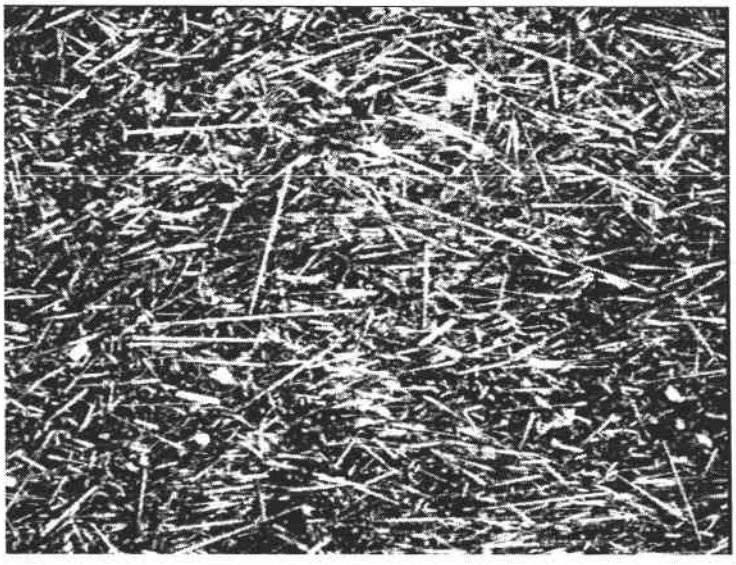


Figure III.C.2 : Observation au microscope optique du mélange ARC-40/32 chargé à 20% de fibres de carbone T300-mld après un traitement de 6 minutes aux ultrasons

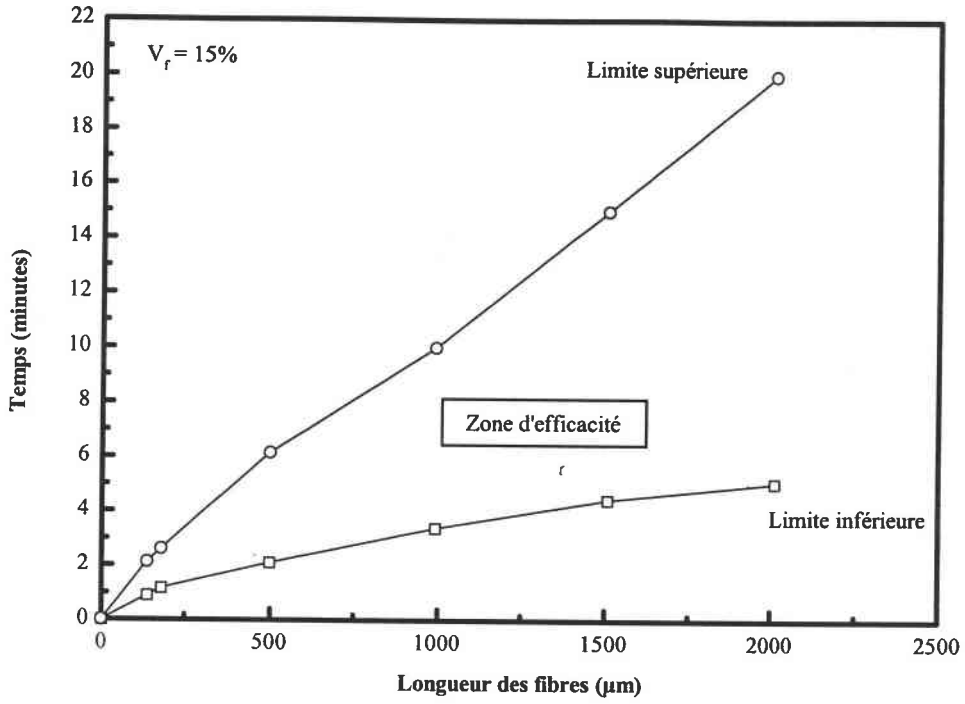


Figure III.C.3 : Influence de la longueur des fibres de carbone T300 sur le domaine d'efficacité des ultrasons (résine ARC-40/32, V_f = 15 %)

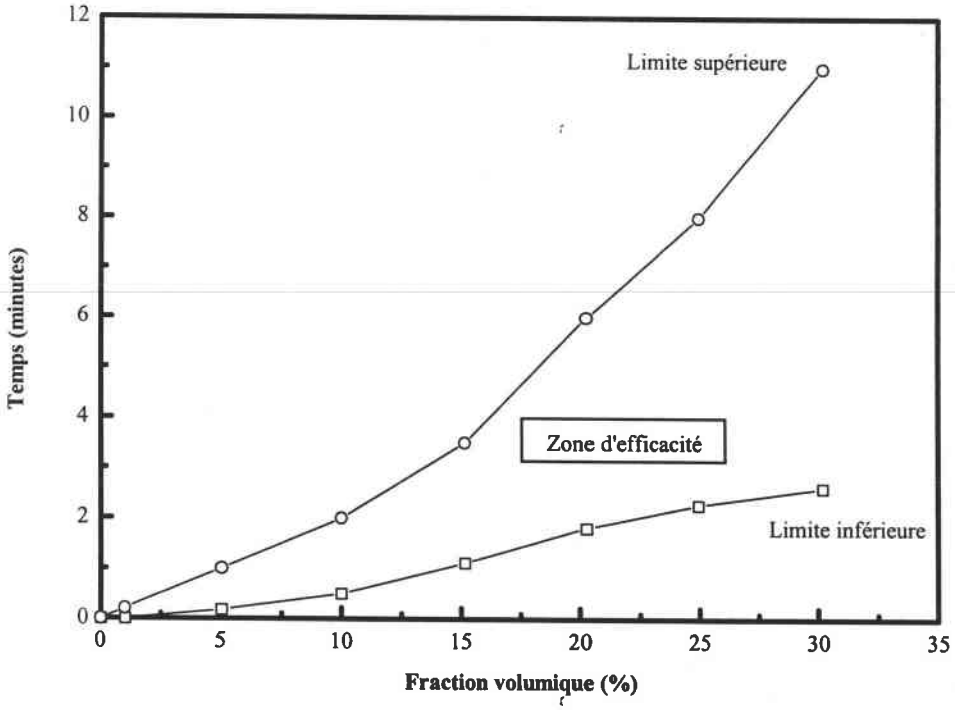


Figure III.C.4 : Influence de la fraction volumique en fibres de carbone T300-mld sur le domaine d'efficacité des ultrasons (résine ARC-40/32)

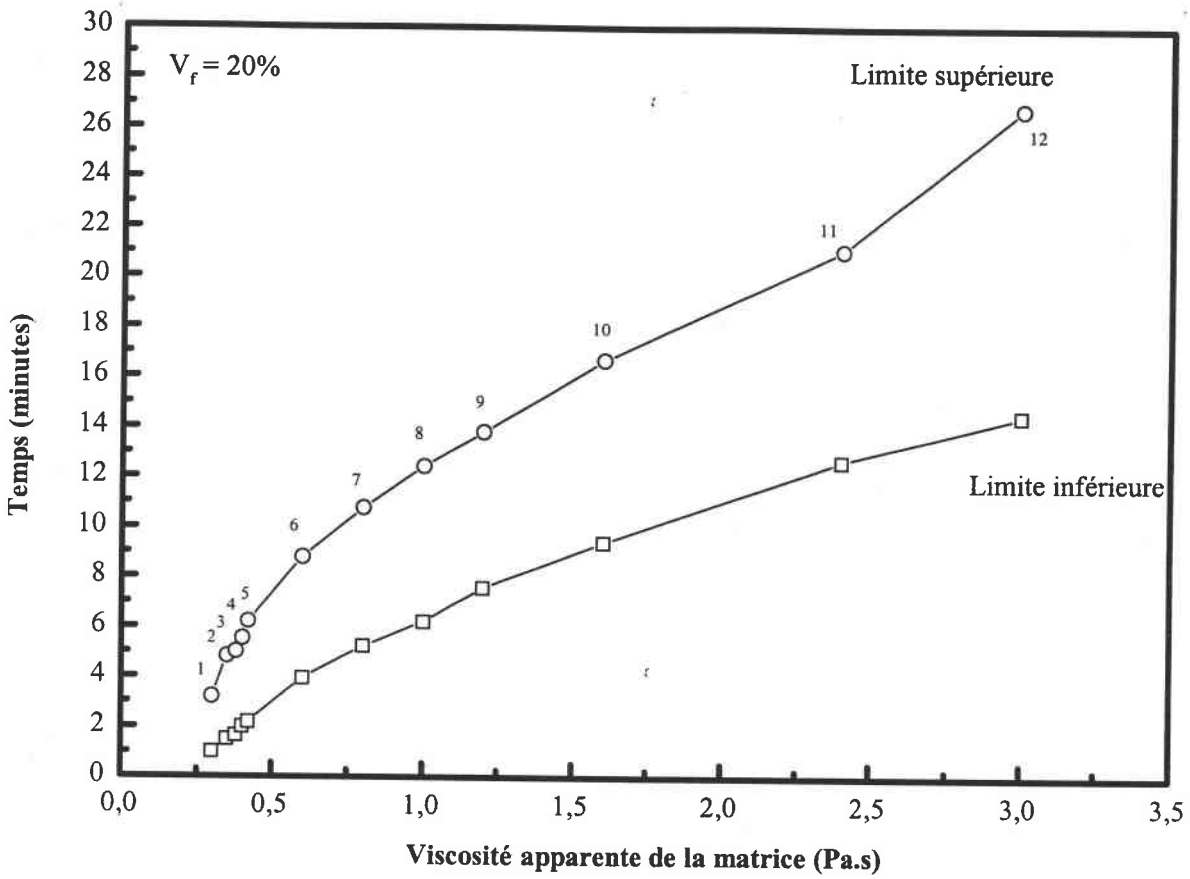


Figure III.C.5 : Influence de la viscosité de la matrice sur le domaine d'efficacité des ultrasons (fibres de carbone T300-mld)

n°	Références	Fabricant	Température
1	ARC-40/38	21 Composites	20°C
2	ARC-40/33		20°C
3	ARC-40/39		20°C
4	ARC-40/32		20°C
5	ARC-40/30		20°C
6	ARC-24/32		20°C
7	RE1820/DE1825	MYDRIN LAMBIOTTE	20°C
8	LY564/HY2954	CIBA-GEIGY	20°C
9	ARC-12/15	21 Composites	20°C
10	AY103/HY991	CIBA-GEIGY	45°C
11	AY103/HY991		30°C
12	AY103/HY991		20°C

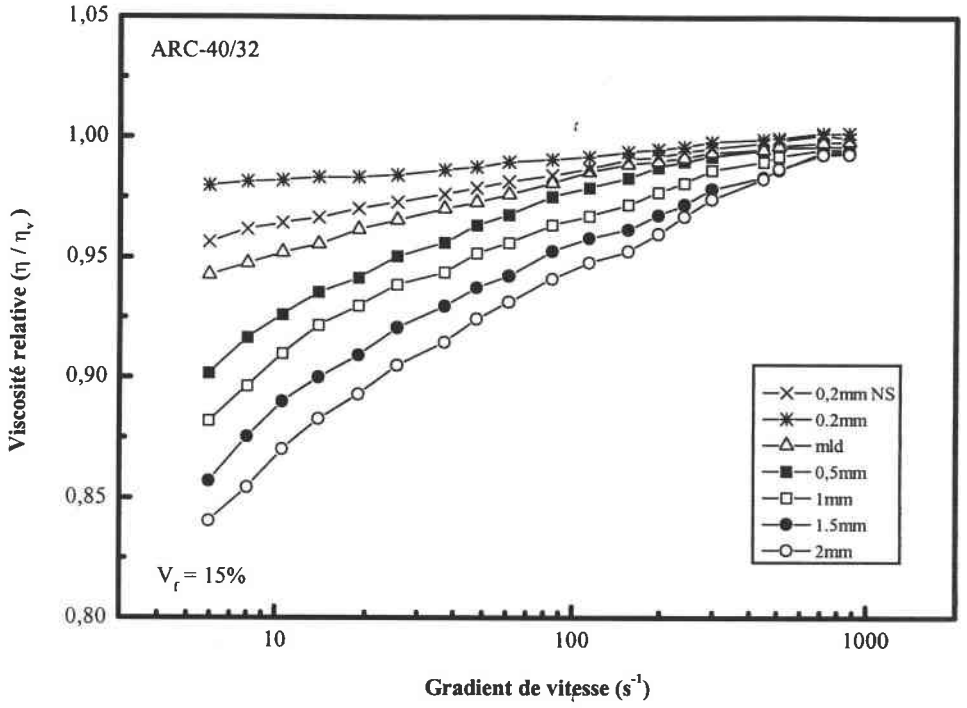


Figure III.C.6 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la longueur des fibres de carbone T300 (cellule de Couette S1/S, résine ARC-40/32, $V_f = 15\%$))

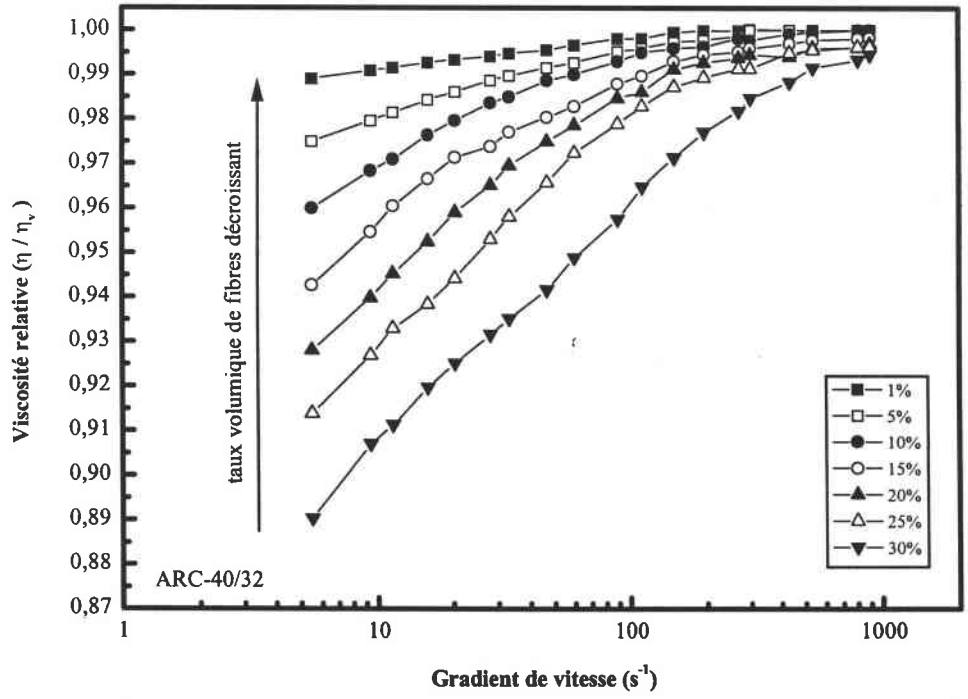


Figure III.C.7 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique en fibres de carbone T300-mld.
(cellule de Couette S1/S, résine ARC-40/32)

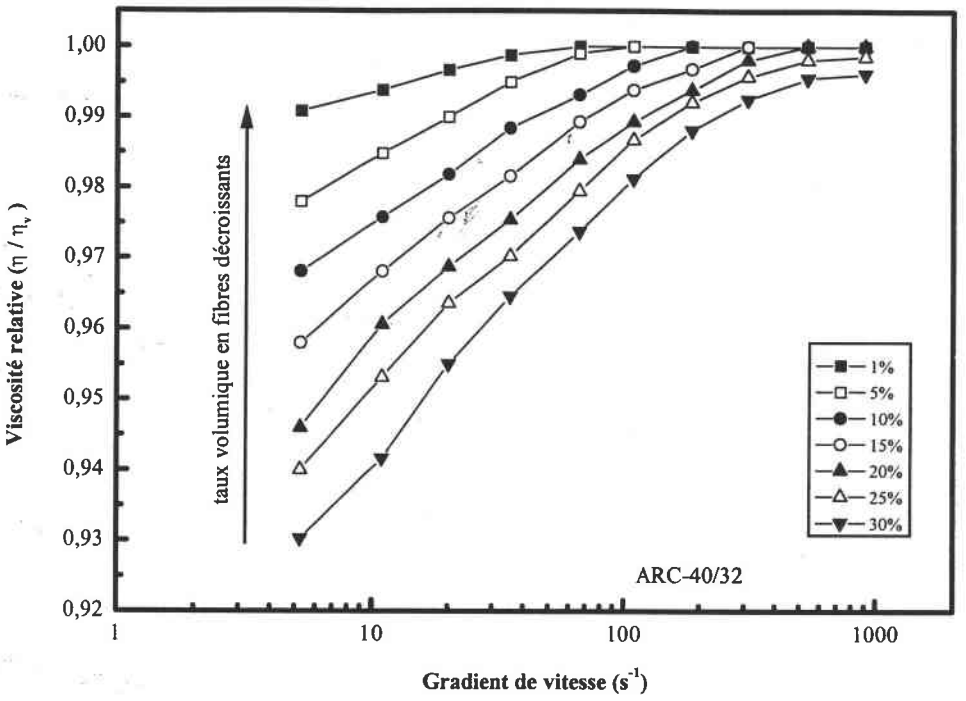


Figure III.C.8 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique en fibres de verre (cellule de Couette S1/S, résine ARC-40/32)

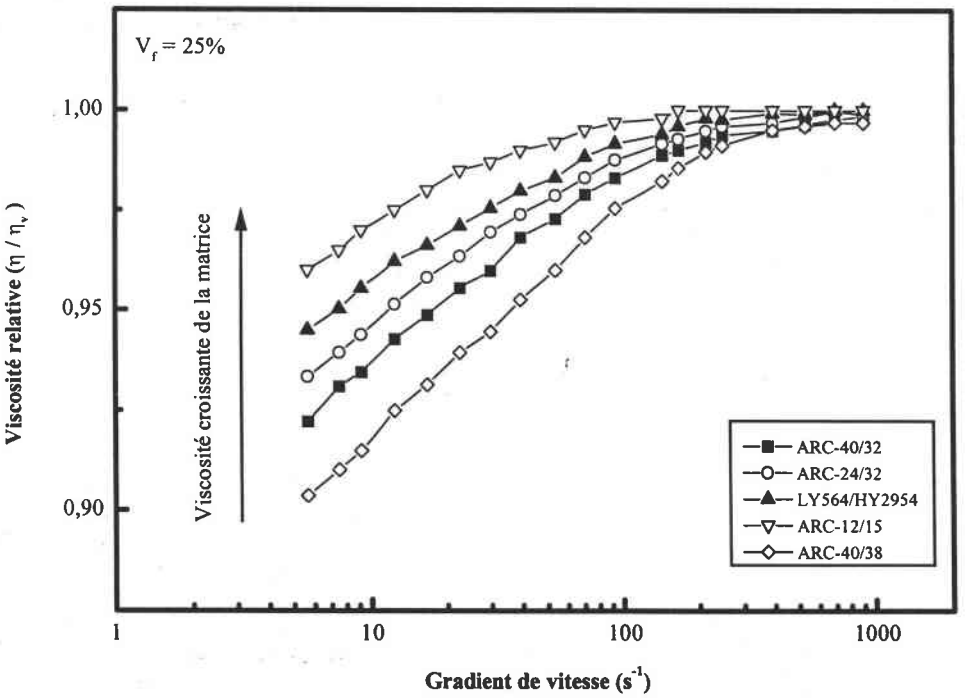


Figure III.C.9 : Evolution de la viscosité relative en fonction de la viscosité de la matrice (Cellule de Couette S1/S, fibres de carbone T300-mld, $V_f = 25\%$)

III.C.3 - Influence de l'ajout de microbilles de verre

La technique faisant appel aux ultrasons ne nous permettant pas de diminuer la viscosité en dessous d'une certaine valeur seuil qui dépend de la longueur des fibres, de leur fraction volumique et de la viscosité de la matrice, l'ajout de particules sphériques dans la matrice polymère a été retenu comme axe de recherche. La question était donc de voir si l'ajout d'une faible fraction volumique de microbilles de verre permet d'agir sur la viscosité des mélanges composites.

Dans une première phase, le comportement rhéologique des matrices polymères chargées d'un faible taux en microbilles de verre pleines où creuses est analysé. Une deuxième phase va consister à examiner des mélanges composites fibres/microbilles de verre/résines époxydes.

III.C.3.1 - Influence de l'ajout d'un faible taux de microbilles sur le comportement rhéologique de la matrice polymère

Par faible taux volumique, on envisage des taux de charges en microbilles compris entre 0 et 2%.

La première étude a porté sur le comportement rhéologique de la résine ARC-40/32 chargée avec 1% en volume de microbilles de verre K1 (3M). Ce sont des microbilles creuses de diamètre compris entre 20 et 140 µm. L'essai rhéomètrique est réalisé en cellule cône-plan et en cellule de Couette.

Cette étude permet de mettre en évidence un gain (diminution) en viscosité par rapport à celle de la matrice sans charges dans le domaine pseudoplastique de la courbe de viscosité en fonction du gradient de vitesse (figure III.C.10). Le gain maximum en viscosité est d'environ 20 % pour un gradient de 27 s^{-1}. Par contre, dans le domaine newtonien, on constate une augmentation de la viscosité lorsque l'on ajoute les microbilles de verre. Cette augmentation est conforme aux différents travaux référencés dans le domaine [Roscoe, 1952 ; Einstein, 1956 ; Kim, 1985].

Cet effet est uniquement remarqué pour des fluides ayant un comportement rhéofluidifiant. Une étude similaire n'a cependant pas permis d'observer cet effet avec une huile de paraffine et une huile étalon (figure III.C.11). Ces deux fluides ont en effet un comportement newtonien. La viscosité du mélange microbilles/résines augmente proportionnellement avec le taux de microbilles.

La géométrie des particules intervient aussi sur le comportement rhéologique des mélanges obtenus avec la matrice ARC-40/32 chargée à 1% en volume avec les différentes particules (figure III.C.12).
La taille des particules a été calibrée dans la gamme de diamètre 63-56µm par tamisage pendant 24 heures. Pour les fibres de carbone T300-mld, la distribution en taille est moins bien définie car il est très difficile de les calibrer par tamisage (rapport de forme trop important). Les plaquettes d'alumine (AL_2O_3) sont sous la forme de disques d'épaisseur 7µm (Annexe 1). Les sphères microperl sont des billes de verre pleines.

Dans le cas des fibres de carbone T300-mld, la viscosité du mélange reste toujours supérieure à celle de la matrice sans charges, conformément aux travaux antérieurs [Tucker, 1991 ; Vaxman, 1988 ; Shaqfeh, 1990]. Pour les plaquettes d'alumine, l'augmentation est beaucoup moins importante que dans le cas des fibres, mais on ne constate aucun gain en viscosité par rapport à la matrice non chargée. La moindre augmentation de la viscosité dans le cas des plaquettes d'alumine s'explique par le rapport de forme des particules et l'interaction entre les particules. Par contre dans le cas des microbilles de verre, la viscosité du mélange est inférieure à celle de la matrice seule dans le domaine pseudoplastique. Dans le domaine newtonien, l'ajout de 1% de microbilles se traduit par une augmentation de la viscosité par rapport à celle de la matrice.

On peut donc affirmer que le gain en viscosité est dû à la forme des particules qui doivent être sphériques pour être efficaces. La densité des particules n'intervient pas car l'effet est identique que l'on utilise des billes pleines ou creuses.

La figure III.C.13 illustre l'influence de la fraction volumique en microbilles de verre K1 sur la viscosité relative. Cette viscosité relative est égale au rapport entre la viscosité du mélange microbilles/matrice η_b et la viscosité de la matrice sans charge η_0.

Le gain en viscosité varie avec la concentration en microbilles et le gradient de vitesse. Dans le cas de la résine ARC-40/32, le gain maximum est obtenu pour un taux volumique de 1,1% et un gradient de vitesse de 27 s^{-1}. Quelque soit le gradient de vitesse, la viscosité minimale est toujours atteinte pour ce taux de charges de 1.1%.

Les valeurs du taux de microbilles K1 et du gradient de vitesse permettant d'obtenir le gain en viscosité maximum pour les différentes résines époxydes étudiées sont regroupées dans le tableau III.C.1. Le taux en microbilles est toujours compris entre 1% et 1.5%. De même, l'effet est toujours obtenu pour un gradient de vitesse proche de 30 s^{-1}. La viscosité de la matrice n'a aucune influence sur l'effet observé.

résines	gradient de vitesse (s^{-1})	Taux de microbilles (%)
ARC-12/15	30	1,2
ARC-24/32	27	1,15
ARC-40/32	27	1,1
ARC-40/30	27	1,1
ARC-40/33	27	1
ARC-40/38	27	1
AY103/HY991	30	1,3
LY564/HY2954	30	1,3
RE1820S/DE1825	27	1,2

Tableau III.C.1 : Taux de microbilles et gradient de vitesse permettant d'obtenir le gain maximum en viscosité.

Le gain en viscosité dépend fortement du diamètre des particules (figure III.C.14) et du gradient de vitesse imposé. L'effet n'est observable que pour des microbilles ayant un diamètre inférieur à 112 µm. La gamme K1 permet un gain en viscosité sur tout l'éventail de gradients correspondant au domaine pseudoplastique. Pour une gamme en diamètre bien précise, l'effet a lieu dans un domaine de gradient qui dépend du diamètre des microbilles. Pour la gamme [112-90], l'effet apparaît pour des gradients de vitesse compris entre 5 et 50 s^{-1}. Alors que pour la gamme [40-0], l'effet apparaît pour des gradients de vitesse supérieur à 80 s^{-1}.

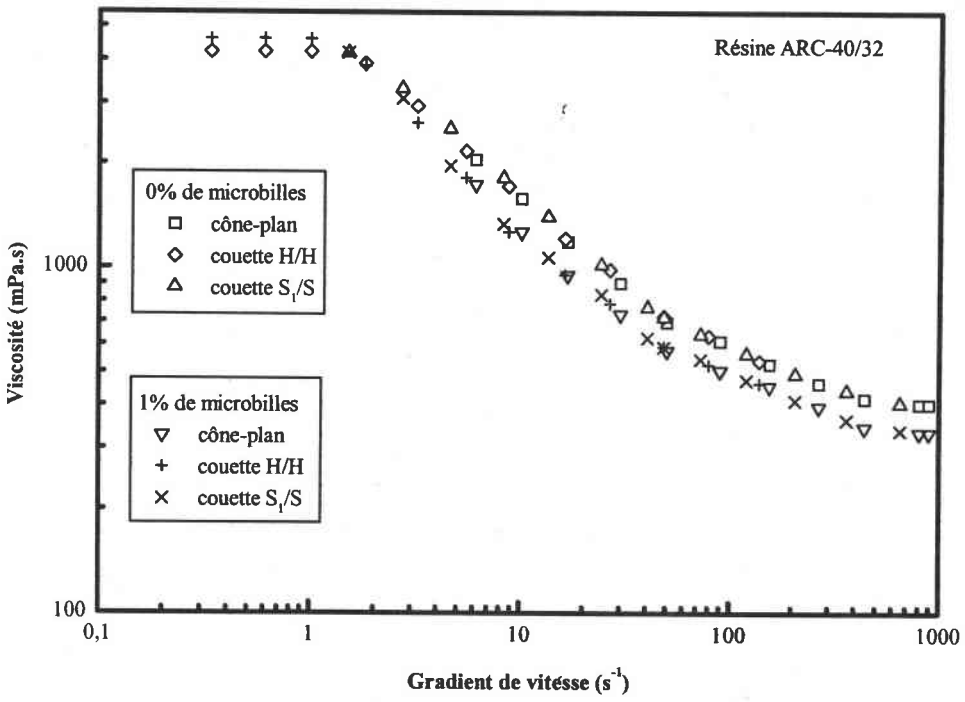


Figure III.C.10 : Effet induit par l'ajout de 1% en volume de microbilles K1 dans la matrice époxyde ARC-40/32 (cellule cône-plan)

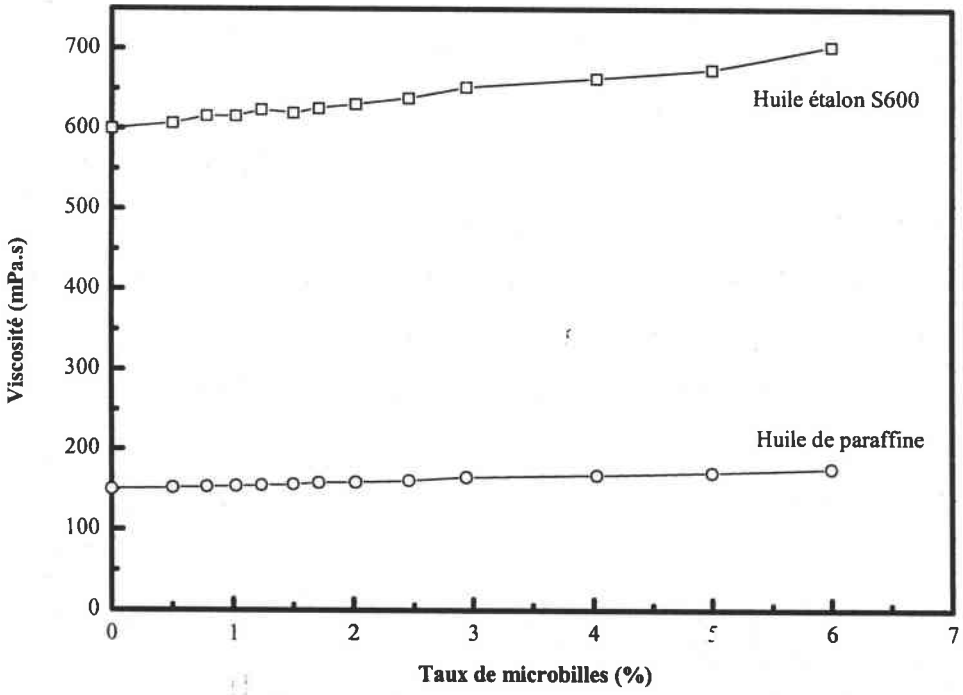


Figure III.C.11 : Evolution de la viscosité d'un fluide newtonien en fonction du taux de microbilles K1 (cellule cône-plan)

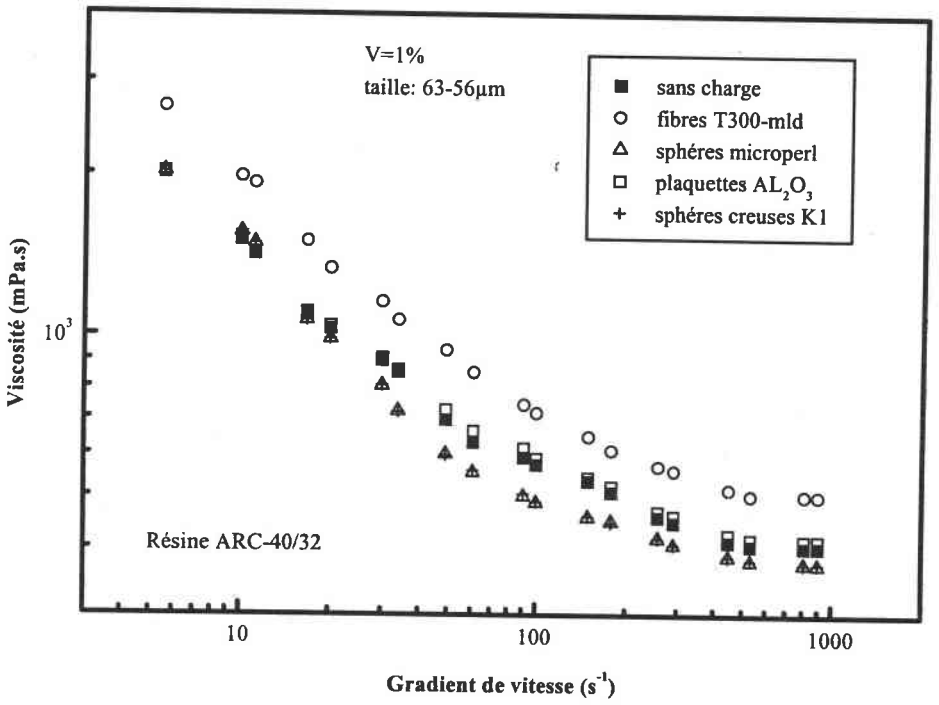


Figure III.C.12 : Influence du rapport de forme des particules sur la viscosité (résine ARC-40/32, taux volumique de 1%) (cellule cône-plan)

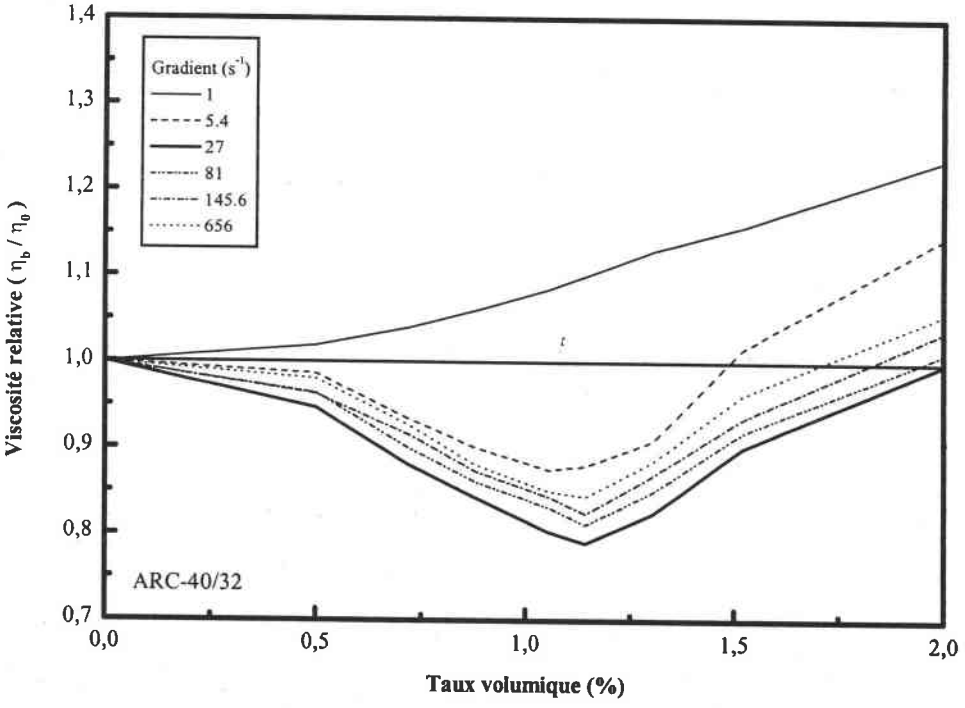


Figure III.C.13 : Influence de la fraction volumique en microbilles de verre K1 sur la viscosité relative de la résine ARC-40/32 (cellule cône-plan)

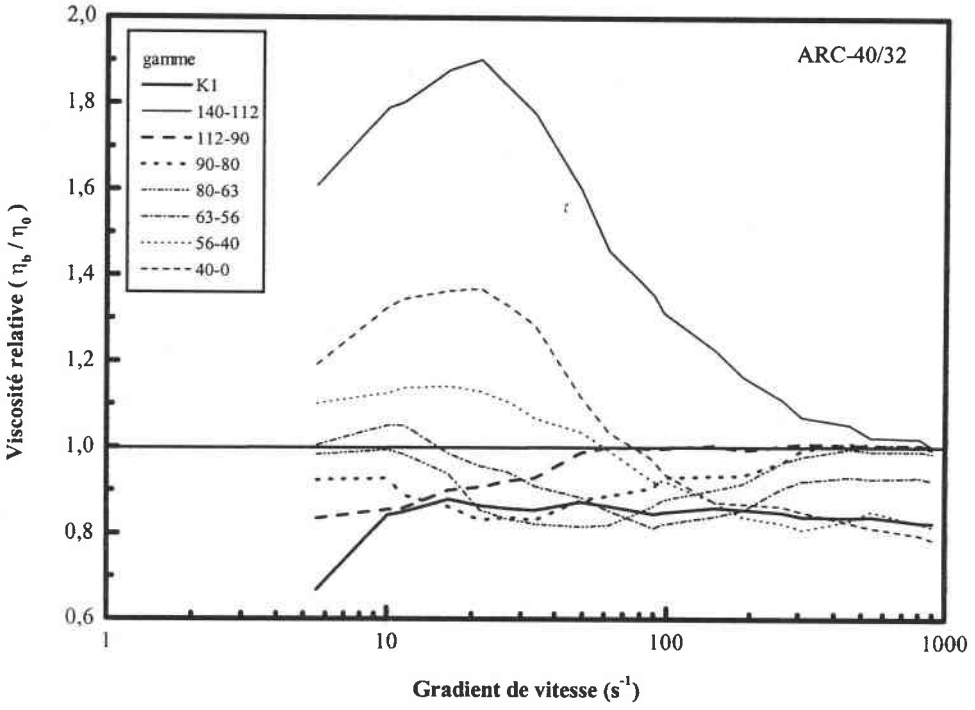


Figure III.C.14 : Influence du diamètre des microbilles de verre K1 sur la viscosité relative de la résine ARC-40/32
(cellule cône-plan, taux volumique de 1%)

III.C.3.2 - Influence de l'ajout d'un faible taux de microbilles sur le comportement rhéologique du mélange composite.

De part, l'effet de l'ajout d'un faible taux de microbilles de verre sur le comportement rhéologique de la résine époxyde, nous en avons étudié les effets induits sur les mélanges composites.

Les mélanges composites seront composés de fibres courtes et d'une matrice époxyde chargé à 1% en volume de microbilles de verre K1. Le taux en microbilles est déterminé par rapport à la matrice.

L'évolution de la viscosité du mélange composite en fonction du taux volumique en fibres de carbone T300-mld est indiqué sur la figure III.C.15. Le fait d'ajouter 1% de microbilles de verre à la matrice polymère permet un gain en viscosité correspondant à une différence de 5% en taux de charges en fibres de carbone. Un mélange chargé avec 30% de

fibres et 1% de microbilles a une viscosité similaire à celle d'un mélange composite chargé avec 25% de fibres. Ce gain en viscosité est observable quelque soit le taux de charges et la viscosité de la matrice. Pour des rapport de forme des fibres plus grands, l'effet est moins important et tant à diminuer pour des fibres de longueur supérieure à 1mm. Le taux de microbilles doit être adapté en fonction de la longueur des fibres.

La viscosité relative d'un mélange composite [30% en fibres de carbone T300-mld ; 1% en microbilles] varie en fonction du gradient de cisaillement comme indiqué sur la figure III.C.16. La viscosité relative est définie par le rapport entre la viscosité du mélange composite avec des microbilles η_{cb} et la viscosité du mélange composite sans microbilles η_v.

Le gain maximum en viscosité est d'environ de 20% pour un gradient de vitesse de 60 s^{-1}. Ce gain peut s'expliquer soit par la diminution de la viscosité de la matrice engendrée par l'ajout de microbilles, soit par un alignement beaucoup plus facile des fibres dans la direction de l'écoulement du fait de la présence des microbilles de verre.

On peut également remarquer que l'ajout d'un faible taux de microbilles engendre un gain en viscosité quelque soit le gradient de vitesse imposé.

Une évolution comparable est observée dans le cas des fibres de verre (figure III.C.17). Le gain en viscosité est moins important que dans le cas des fibres de carbone (15% contre 20%).

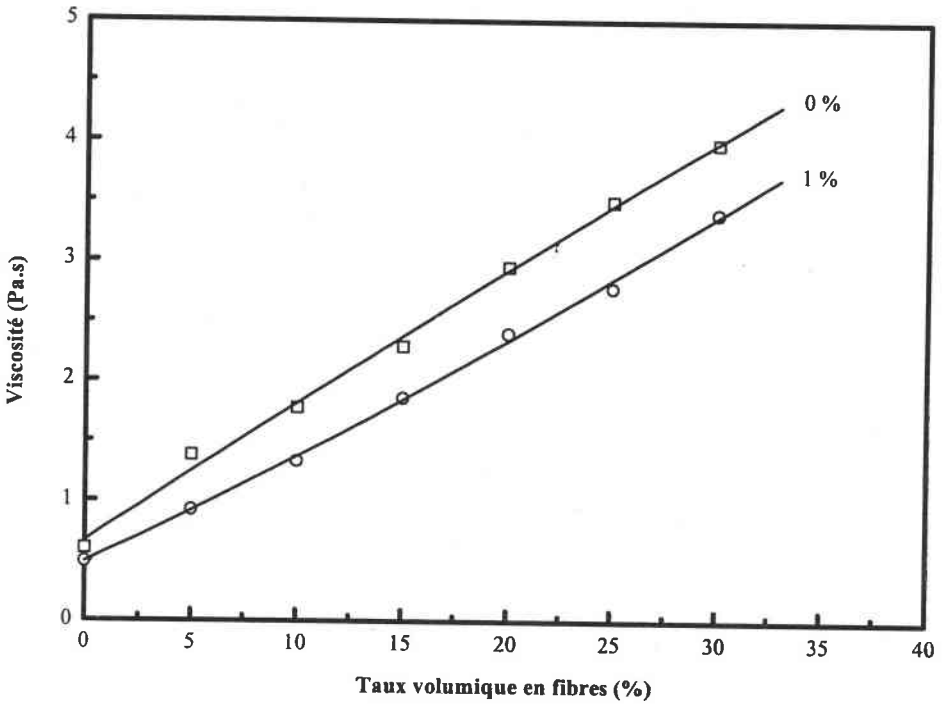


Figure III.C.15 : Influence de l'ajout d'un faible taux de microbilles (1%) sur l'évolution de la viscosité d'un mélange composite à base de la résine ARC-40/32. (cellule de Couette S1/S, $\dot{\gamma} = 100\ s^{-1}$)

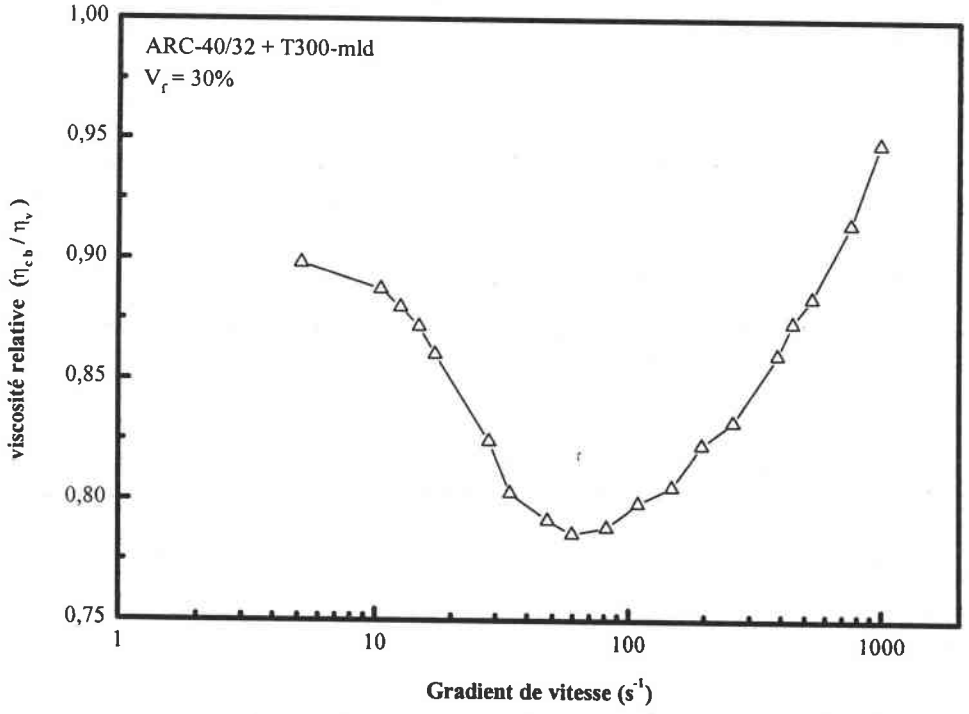


Figure III.C.16 : Evolution de la viscosité relative lors de l'ajout d'un faible taux de microbilles (1%) dans la résine ARC-40/32 chargée avec 30% de fibres de carbone T300-mld (cellule de Couette S1/S)

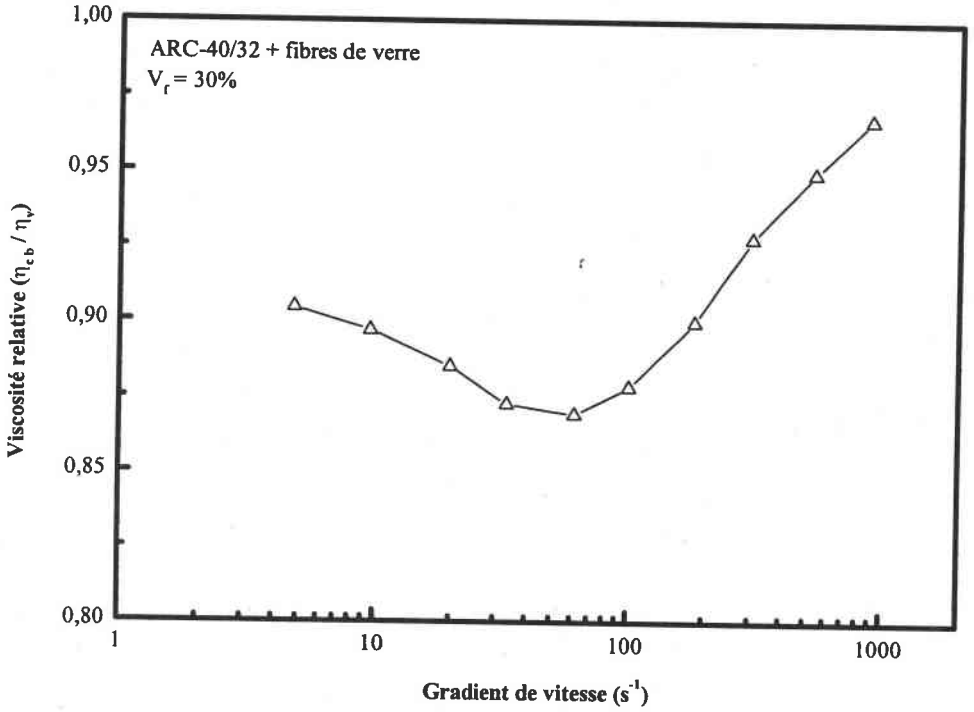


Figure III.C.17 : Evolution de la viscosité relative lors de l'ajout d'un faible taux de microbilles (1%) dans la résine ARC-40/32 chargée avec 30% de fibres de verre (cellule de Couette S1/S)

III.C.4 - Influence des ultrasons et des microbilles de verre

L'application des deux techniques précédentes lors de la phase d'élaboration des mélanges composites permet de diminuer la viscosité des mélanges par rapport aux mélanges identiques élaborés sous vide.

Par rapport au traitement sous vide, la technique des ultrasons permet un gain en viscosité au début de l'essai de rhéométrie (figure III.C.18). Cette technique permet de détruire les agrégats présents dans la phase liquide, d'où diminution de la viscosité pour les faibles gradients de vitesse.

L'ajout de microbilles (1%) permet un gain en viscosité quelque soit le gradient de vitesse imposé par rapport au traitement sous vide. En dessous d'un gradient de 5 s^{-1}, le traitement

par ultrasons permet un gain supérieur à celui obtenu par l'ajout de microbilles. Le traitement par ultrasons est donc plus efficace pour désagréger les amas de fibres.

La superposition des deux techniques se traduit essentiellement par un gain en viscosité aux faibles gradients de vitesse par rapport aux mélanges traités uniquement avec des microbilles de verre.

Les microbilles ne permettent pas de détruire les agrégats de fibres présents dans la phase liquide constituée par la matrice polymère. Cela veut donc dire que la diminution de la viscosité due à l'ajout d'un faible taux de microbilles est essentiellement le fait d'une diminution de la viscosité de la phase liquide. En effet, on a vu que l'ajout de 1% en microbilles permet une diminution de 20% de la viscosité de la matrice. Les microbilles interviennent donc très peu dans le processus d'orientation des fibres lors du cisaillement de l'échantillon.

Le comportement de la viscosité relative d'un mélange composite chargé à 30% de fibres de verre est reporté sur la figure III.C.19. On constate un effet similaire à celui des fibres de carbone. Avec les fibres de verre, l'action des ultrasons est moins importante que dans le cas des fibres de carbone. Les interactions fibre-fibre sont en effet plus grandes avec les fibres de carbone.

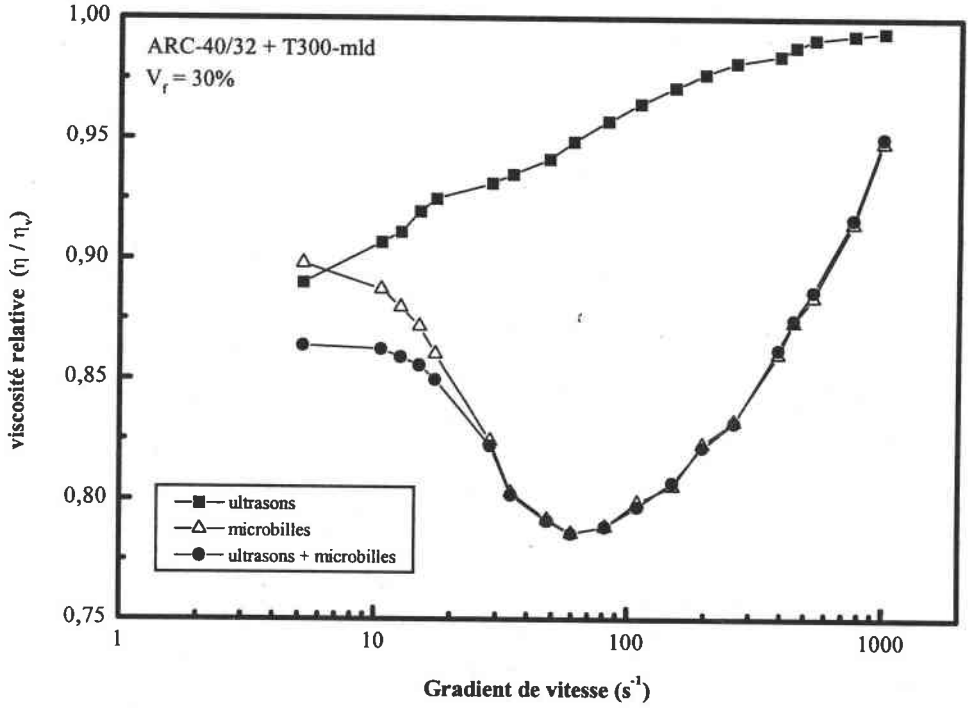


Figure III.C.18 : Influence du traitement sur la viscosité relative d'un mélange composite à base de la résine ARC-40/32 chargée à 30% en fibres de carbone T300-mld (cellule de Couette S1/S)

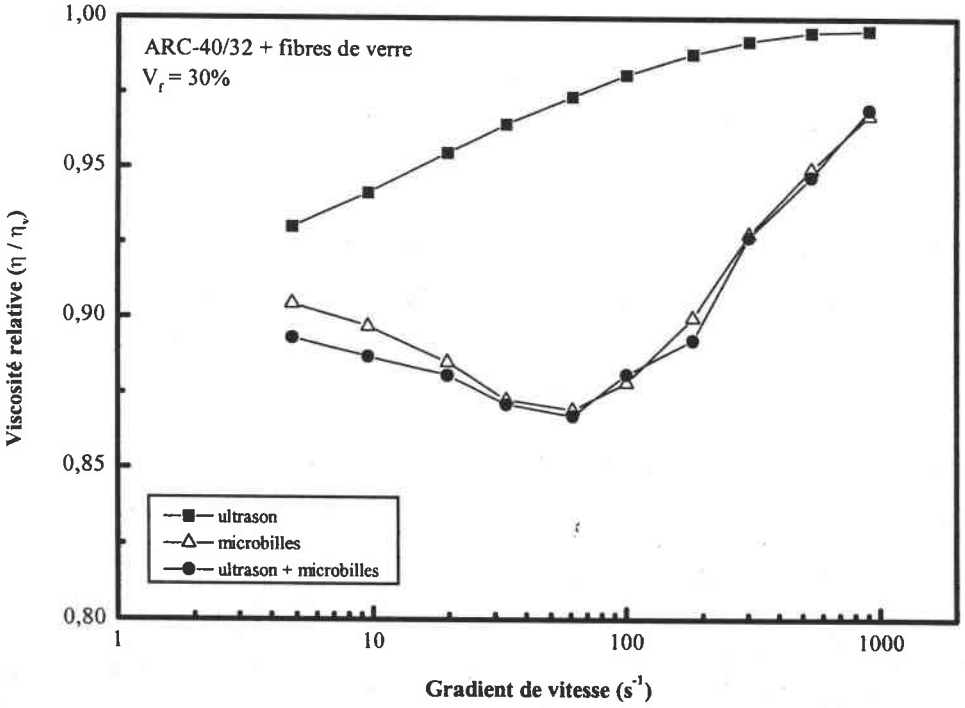


Figure III.C.19 : Influence du traitement sur la viscosité relative d'un mélange composite à base de la résine ARC-40/32 chargée à 30% en fibres de verre (cellule de Couette S1/S)

III.D - Conclusions

L'étude du comportement rhéologique des matériaux composites à fibres courtes permet de comprendre les actions des différents paramètres influençants la viscosité et de mettre en évidence plusieurs phénomènes remarquables et importants.

Dans un premier temps, les résultats des divers travaux existants dans ce domaine sont confirmés. A savoir :

- la viscosité du mélange fibres/résines augmente avec la fraction volumique en fibres,

- la viscosité du mélange composite augmente fortement avec la longueur des fibres (ou avec leur rapport de forme),

- l'augmentation de la fraction volumique en fibres accentue le caractère pseudoplastique du mélange composite. L'indice de pseudoplasticité m augmente avec le taux de fibres. Pour les forts taux de fibres, le plateau newtonien est quasi - inexistant,

- le traitement de surface des fibres (ensimage) qui favorise l'adhésion fibre/matrice lors de la phase de polymérisation a un effet néfaste sur la viscosité en l'augmentant de manière importante par rapport aux fibres non - traitées,

- La nature chimique des fibres intervient peu sur le comportement rhéologique. Ce sont plutôt leur rapport de forme et leur traitement de surface qui sont des facteurs déterminants.

La viscosité de la matrice polymère influence énormément le comportement rhéologique des matériaux composites. La viscosité du mélange composite varie de manière identique à celle de la matrice.

Pour un taux de fibres donné, on constate qu'à partir d'une certaine valeur de la viscosité de la matrice, on ne peut plus diminuer la viscosité du mélange composite. Cette viscosité atteint une valeur seuil fonction de la fraction volumique en fibres et du rapport de forme.

La viscosité du mélange est également fonction de l'état d'orientation des fibres. En effet, le cisaillement imposé lors de l'essai de rhéométrie modifie l'état d'orientation des fibres en les alignants selon la direction de l'écoulement. L'état d'orientation final est fonction du cisaillement imposé au cours de l'essai. Pendant l'écoulement du polymère, le fluide impose aux fibres des contraintes : elles sont transportées et elles s'orientent. L'orientation des fibres et l'écoulement sont donc couplés.

Selon l'orientation des fibres, l'écoulement sera modifié. Ce phénomène est mis en évidence par des mesures rhéologiques faîtes en rhéométrie cône-plan. Les essais VALRE ont permis de mettre en évidence un hystérésis sur la courbe de viscosité en fonction du gradient de cisaillement. Cet hystérésis est dû au fait que l'application d'un gradient de vitesse croissant favorise un alignement des fibres dans la direction de l'écoulement. La viscosité du mélange décroît avec l'augmentation du cisaillement. Lorsqu'on diminue le gradient de vitesse, la viscosité du mélange devient inférieure à celle mesurée à gradient croissant.

Les essais de rhéométrie en fonction du temps mettent en évidence l'existence d'un pic de viscosité au début de l'essai. La présence de ce pic traduit une réorganisation spatiale des fibres. Au début de l'essai, la distribution des fibres est parfaitement isotrope. Au fur et à mesure que l'on cisaille l'échantillon, les fibres vont s'aligner suivant la direction d'écoulement du fluide. L'état d'orientation final est fonction du gradient de vitesse imposé. Ceci explique la valeur limite de la viscosité atteinte pour des temps suffisamment grands.
Si le cisaillement est important, l'orientation des fibres se fait plus facilement et la viscosité atteint sa valeur limite beaucoup plus rapidement. La durée de persistance du pic ainsi que son amplitude diminuent lors d'une augmentation du gradient de vitesse.
De même, une augmentation de la fraction volumique en fibres va faire que l'espace libre de chaque fibre va être réduit et l'orientation suivant les lignes d'écoulement en sera d'autant plus difficile. L'amplitude du pic de viscosité ainsi que sa durée de persistance augmentent avec la fraction volumique en fibres.

Dans le cas de mélanges à base de fibres courtes, il est donc primordial de fixer un temps de mesure par gradient de vitesse imposé afin de pouvoir comparer l'influence des différents paramètres sur le comportement rhéologique des matériaux composites. A défaut, il est très difficile de pouvoir comparer les résultats expérimentaux entre eux. Pour les particules ayant un rapport de forme r proche à 1, ce problème ne se pose pas.

Le comportement rhéologique des matériaux composites est également influencé par la technique d'élaboration des mélanges. On a pu constater que l'utilisation du vide n'a pas une grande influence sur la viscosité du mélange.

L'utilisation d'une technique faisant appel aux ultrasons a permis un gain en viscosité de 10 à 20% au début de l'essai de rhéométrie en fonction du gradient de vitesse. Ce gain est essentiellement dû au fait que les ultrasons permettent la destruction des agrégats de fibres présents dans la phase liquide. La présence des ces agrégats augmente fortement avec la fraction volumique et le rapport de forme des fibres. Une viscosité relativement importante de la matrice ne permet pas une action très efficace des ultrasons, car elle ne permet pas un mouvement aisé des fibres et donc de désenchevêtrer les agrégats de fibres.

On peut également constater que l'intervalle d'efficacité des ultrasons dépend fortement de la géométrie des fibres, de leur fraction volumique, ainsi que de la viscosité de la matrice. Ce domaine temporel d'efficacité a une limite inférieure qui correspond au temps minimum d'application des ultrasons permettant d'observer un effet et une limite supérieure qui correspond au temps d'application à partir duquel, on n'observe plus de variation de la viscosité du mélange.

La limite inférieure montre qu'il faut un certains temps avant que les vibrations induites par les ultrasons au niveau des fibres permettent le mouvement de celles-ci. Cette limité inférieure correspond en quelque sorte à un temps nécessaire d'excitation.

Pour la limite supérieure, on peut distinguer deux cas :

- il n'existe plus d'agrégats dans la phase liquide. La borne supérieure n'a plus de sens (cas des faibles taux volumique en fibres).

- des agrégats dans la phase liquide existent toujours et la puissance fournie par les ultrasons ne permet pas de les détruire (cas des forts taux volumique et de la viscosité importante de la matrice).

En étudiant les effets induits par l'ajout d'un faible taux de microbilles de verre sur le comportement rhéologique des matrices polymère et des mélanges composites, on a pu mettre en évidence un nouveau comportement remarquable et bénéfique pour la viscosité.
Ce nouvel effet consiste, pour une matrice chargée à 1% en volume de microbilles de verre, en une viscosité inférieure à celle du polymère sans charge dans le domaine pseudoplastique de la courbe de viscosité en fonction du gradient de vitesse.

Pour le plateau newtonien, l'augmentation de la viscosité est en accord avec les différents travaux existants dans la littérature. Dans le cas d'un fluide newtonien, l'ajout de microbilles de verre se traduit par une augmentation de la viscosité proche de celle prédite par la relation d'Einstein ($\eta = \eta_0(1 + 2{,}5V_b)$).

Pour observer cet effet, il faut que le polymère est un comportement rhéofluidifiant. Cet effet est uniquement dû à la forme sphérique des microbilles. Une étude avec des fibres et des plaquettes d'alumine (disque) ne nous a pas permis de mettre en évidence cet effet. On peut également affirmer qu'il n'est pas dû à la densité relativement faible des microbilles creuses K1 (3M, 0,125 g/cm^3). Les essais réalisés avec des microbilles pleines microperl (Sovitec, 2.5 g/cm^3) conduisent au même effet avec des gains en viscosité tout à fait comparables.

Par contre, quelque soit la matrice époxyde (comportement rhéofluidifiant nécessaire), on constate uniquement cet effet pour des taux de microbilles compris entre 0,5 et 2%. Le gain en viscosité est maximum pour un taux en microbilles proche de 1% (gain d'environ 20%). A partir d'un taux de 2% en volume, la viscosité du mélange devient supérieure à celle du polymère sans charges.
Cet effet est également fonction du diamètre des microbilles de verre. Le domaine de gradient de vitesse où l'effet est observable est fonction du diamètre des microbilles. Plus

le diamètre diminue, plus le domaine va correspondre aux forts gradients de vitesse, et inversement.

Afin d'expliquer cet effet, on peut émettre l'hypothèse qui consiste à supposer que les microbilles permettent de superposer un gradient de cisaillement $\dot{\gamma}_b$ au gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ imposé par le viscosimètre. L'échantillon présent dans l'entrefer est donc soumis à un gradient de cisaillement global $\dot{\gamma}_g$ donné par la relation :

$$\dot{\gamma}_g = \dot{\gamma} + \dot{\gamma}_b \qquad \text{(III.D.1)}$$

Cette hypothèse explique relativement bien l'influence du diamètre des particules sur le gain en viscosité et sur le domaine de gradient où l'effet est observable.

Pour justifier, l'influence de la fraction volumique en microbilles, on émet l'hypothèse de l'existence autour de chaque microbille d'un volume élémentaire sphérique (VES) dans lequel la microbille produit un gradient de vitesse supplémentaire $\dot{\gamma}_b$. Le modèle consiste ensuite a reconstruire le volume de l'échantillon à l'aide de ces VES. Le taux de 1% correspond alors au taux optimal de remplissage du volume.
Pour les taux inférieurs à 1%, le remplissage à l'aide des VES laisse des "lacunes" dans le volume et le gradient de cisaillement introduit par les microbilles est moins efficace.
Pour les taux supérieurs à 1,5%, les VES s'interpénétrent et les perturbations produites neutralisent les gradients de vitesse créés par les microbilles.

Pour les mélanges composites, l'ajout de 1% de microbilles par rapport à la matrice permet d'obtenir un gain en viscosité équivalent à une différence de 5% en taux de charges en fibres. Un mélange chargé à 30% en fibres et à 1% en microbilles a une viscosité comparable à celle d'un mélange chargé à 25% en fibres. Le taux de microbilles est donné par rapport à la matrice sans aucune charge.

Par la superposition des deux techniques précédentes (ultrasons et microbilles), on peut constater que les microbilles de verre ne permettent pas de détruire les agrégats de fibres si l'interaction fibre-fibre est importante. Pour optimiser les effets induits par les microbilles

de verre, il faut également appliquer un traitement aux ultrasons pour réduire la taille des agrégats de fibres.

En conclusion, on peut dire que la rhéologie des composites présente des phénomènes particuliers (comportement rhéofluidifiant, pic de viscosité). Le comportement rhéofluidifiant est expliqué par la modification de l'état d'orientation des fibres lorsque le mélange est soumis à un cisaillement. Un couplage existe entre l'écoulement et l'état d'orientation des fibres dans le fluide. Il est donc nécessaire de bien connaître l'état d'orientation initial des fibres pour pouvoir comparer les différentes mesures rhéologiques.

En étudiant l'influence des différentes techniques de mélange aux faibles gradients de vitesse, on a pu réduire la viscosité d'environ 15% par rapport au mélange élaboré sous vide. Ce domaine de gradient de vitesse correspond à ceux appliqués par la technique de moulage utilisée pour la mise en forme des matériaux composites.

III.E - Bibliographie

ADVANI S.G., TUCKER C.L. (1987). "The use of tensors to discribe and predict fiber orientation in short fiber composites". Journal of Rheology, vol.31,n°8 , p.751.

ADVANI S.G., TUCKER C.L. (1990). "Closure approximations for three-dimensional structure tensors". Journal of Rheology, vol.34, n°3 , p.367.

AGASSANT J.F., AVENAS P., SERGENT J.P. (1986). "La mise en forme des matières plastiques". Tec&Doc, Edition Lavoisier.

ALTAN M.C., ADVANI S.G., GUCERI S.I., PIPES R.B. (1989). "On the description of the orientation state for fiber suspensions in homogeneous flows". Journal of Rheology, vol.33, n°7, p.1129.

BATCHELOR G.K. (1970). "The stress system in a suspension of force-free particules". Journal of Fluid Mechanics, vol.41, n°3, p.545.

BATCHELOR G.K. (1971). "The stress generated in non-dilute suspension of elongated particles by pure straining motion". Journal of Fluid Mechanics, vol.46, n°4, p.813.

BATCHELOR G.K., GREEN J.T. (1972). "The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c^2". Journal of Fluid Mechanics, vol.56, n°3, p.401.

BATCHELOR G.K. (1974). "Transport properties of two-phase materials with random structure". Annual Review of Fluid Mechanics, vol.6, p.227.

BIBBO M.A., DINH S.M., ARMSTRONG R.C. (1985). "Shear flow properties of semiconcentrated fiber suspensions". Journal of Rheology, vol.29, p.905.

BOEDER P. (1932). "Uber Stromungsdoppelbrechung". Zeitung of Physik, vol.75, p.258.

BRADY J.F., BOSSIS G. (1985). "The rheology of concentrated suspensions of spheres in simple shear flow by numerical simulation". Journal of Fluid Mechanics, vol.155, p.105.

BRETHERTON F.P. (1962). "The motion of rigid particules in a shear flow at low Reynolds numbers". Journal of Fluid Mechanics, vol.14, p.284.

BYRON PIPES R., HEARLE J.W.S., BEAUSSART A.J., SASTRY A.M. (1991). "A constitutive relation for the viscous flow of an oriented fiber assembly". Journal of Composite Materials, vol.25, p.1204.

BYRON PIPES R., HEARLE J.W.S., BEAUSSART A.J., OKINE R.K. (1991). "Influence of the fiber length on the viscous flow of an oriented assembly". Journal of Composite Materials, vol.25, p.1379.

CHAFFEY C.E. (1981). "Factors determining the processing rheology of filled polymers". Proc. 2nd World Congress Of Chemical Engineering, vol.6, p.301.

CHEN K.F., CHEN S.M. (1997). "Fluidization properties of high-Consistency fiber suspensions". Experimental Thermal and Fluid Science, vol.14, p.149.

COHEN C., CHUNG B., STASIACK W. (1987). "Orientation and rheology of rodlike particles with weak brownian diffusion in a second-order fluid under simple shear flow". Rheology Acta, vol.26, p.217.

CZARNECKI L., WHITE J.L. (1980). "Shear flow rheological properties, fiber damage and mastication characteristics of aramid-glass, and cellulose-fiber reinforced polystyrene melts". Journal of Applied Polymer Science, vol.25, p.1217.

DINH S.M., ARMSTRONG R.C. (1984). "A rheological equation of state for semiconcentrated fiber suspensions". Journal of Rheology, vol.28, p.207.

DOI M., EDWARDS S.F. (1978). "Dynamics of rod-like macromolecules in concentrated solution. Part 1".Journal of Chemical Society Faraday Trans.II, vol.74, p.560.

DOI M., EDWARDS S.F. (1978). "Dynamics of rod-like macromolecules in concentrated solution. Part 2".Journal of Chemical Society Faraday Trans.II, vol.74, p.918.

DOI M., EDWARDS S.F. (1978). "Dynamics of rod-like macromolecules in concentrated solution. Part 3".Journal of Chemical Society Faraday Trans.II, vol.74, p.1818.

DOI M., EDWARDS S.F. (1978). "Dynamics of rod-like macromolecules in concentrated solution. Part 4".Journal of Chemical Society Faraday Trans.II, vol.75, p.38.

DOI M., EDWARDS S.F. (1978). "Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1".Journal of Chemical Society Faraday Trans.II, vol.74, p.1789.

DOI M., EDWARDS S.F. (1978). "Dynamics of concentrated polymer systems. Part 2".Journal of Chemical Society Faraday Trans.II, vol.74, p.1802.

EINSTEIN A. (1956). "Investigation on the theory of the brownian movement". New York, Dover.

ERICKSEN J.L. (1960). "Transversely isotropic fluids". Kolloid Zeitung, vol.173, p.117.

ERICSSON K.A., TOLL S., MANSON J.-A. E. (1997). "The two way interaction between anisotropic flow and fiber orientation in queeze flow". Journal of Rheology, vol.41, n°3, p.491.

FOLGAR F.P., TUCKER C.L. (1984). "Orientation behavior of fibers in concentrated suspensions". Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol.3, p.98.

GIESEKUS H. (1962). "Elasto-Viskose flüssigkeiten, für die stationären schichtströmungen sämtliche normalspannungskmponenten verschieden grob sind". Rheology Acta, vol.2, p.50.

GRMELA M., CARREAU P.J. (1987). "Conformation tensor rheological model". Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol.23, p.271.

HAND G.L. (1961). "A theory of dilute suspensions". Archives of Rational Mechanics Anal, vol.7, p.81.

HAND G.L. (1962). "A theory of anisotropic fluids". Journal of Fluid Mechanics, vol.13, p.33.

HINCH E.J., LEAL L.G. (1976). "Constitutive équation in suspension mechanics. Part 2 - Approximate forms for a suspension of rigid particules affected by brownian rotations". Journal of Fluid Mechanics, vol.76, n°1, p.187.

JACKSON W.C., ADVANI S.G., TUCKER C.L. (1986). "Predicting of orientation of short fibers in thin compressing moldings". Journal of Composite Materials, vol.20, p.539.

JEFFERY G.B. (1922). "The motion of ellipsoidal particules immersed in a viscous fluid". Proc. Of Royal Society, A102, p.161.

JEFFERY D.J., ACRIVOS A. (1976). "The rheological properties of suspension of rigid particles". Aiche Journal, vol.22, n°3, p.417.

KAMAL M.R., MUTEL A.T. (1985). "Rheological properties of suspension in newtonian and non newtonian fluid". Journal of Polymer Engineering, vol.5, n°4, p.293.

KAMAL M.R., MUTEL A.T. (1989). "The prediction of flow and orientation behavior of short fiber reinforced melts in simple flow systems ". Polymer Composites, vol.10, p.343.

KIM S., MIFFLIN R.T. (1985). "The resistance and mobility functions of two equal spheres in low Reynolds number flow". Physic of Fluids, vol.28, n°7 , p.2033.

KOTORYNSKI W.P. (1995). "Viscous flow in axisymmetric pipes with slow variations". Computers and Fluids, vol.24, n°6, p.685.

KRIEGER I.M. (1972). "Rheology of monodisperse latices". Advanced in Colloid Interface Science, vol.3, p.111.

KRUIF C.G., VAN IERSEL E.M.F., VRIJ A. (1985). "Hard sphere colloidal dispersions : Viscosity as a function of shear rate and volume fraction". Journal of Chemical Physics, vol.83, n°9, p.4717.

LAUN H.M. (1984). "Orientation effects and rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics" Colloid Polymer Sciences, vol.262, p.257.

LEAL L.G. (1975). "The slow motion of slender rod-like particles in a second order fluid". Journal of Fluid Mechanics, vol.69, p.305.

LEE L.J., MARKER L.F., GRIFFITH R.M. (1981). "The rheology and mold flow of polyester sheet molding compound". Polymer Composites, vol.2, n°4, p.209.

LESLIE F.M. (1964). "The stability of Couette flow of certain anisotropic fluids". Proc Cambridge Philosophic Society, vol.60, p.949.

LIPSCOMB G.G., DENN M.M., HUR D.U., BOGER D.V. (1988). "The flow of fiber suspensions in complex géométrie". Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol.26, p.297.

LUMLEY J.L. (1969). "Drag reduction by additives". Annual Review of Fluid Mechanics, vol.1, p.367.

MUTEL A.T., KAMAL M.R. (1984). "The effect of glass fibers on the rheological behavior of prolypropylene melts between rotating parallel plates". Polymer Composites, vol.5, p.29.

MUTEL A.T., KAMAL M.R. (1991)."Rheological behavior and fiber orientation in slit flow of fiber reinforced thermoplastics". Polymer Composites, vol.12, n°3, p.137.

NAGEL F., BUGGISCH H. (1996). "Low Reynolds number flow fields in imperfect fibre arrangements". Powder Technology, vol.86, p.7.

OGADHO S.O., PAPATHANASIOU T.D. (1996). "Particle rearrangement during processing of glass-reinforced polystyrene by injection moulding". Composites Part A, vol.27A, p.57.

PAPANASTASIOU T.C., ALEXANDROU A.N. (1987). "Isothermal extrusion of non-dilute suspensions". Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol.25, p.313.

PAPANASTASIOU T.C., INGBER M.S., GUELL D.C. (1995). "Stiffness enhancement in aligned, short fibre composites: A computational and experimental investigation". Composite Science and Technology, vol.24, p.1.

PHILLIPS R.J., BRADY J.F., BOSSIS G. (1988). "Hydrodynamic transport properties of hard-sphere dispersion, I- Suspension of freely mobile particules". Physic of Fluids, vol.31, n°12, p.3462.

PRAGER S. (1957). "Stress-strain relation in a suspension of dumbells". Trans. Society of Rheology, vol.1, p.53.

RANGANATHAN S., ADVANI S.G. (1991). "Fiber-fiber interactions in homogeneous flows of non dilute suspensions". Journal of Rheology, vol.35, n°8, p.1499.

ROSCOE R. (1952). "The viscosity of suspensions of rigid spheres". British Journal of Applied Physics, vol.3, p.267.

SHAQFEH E.S.G., FREDICKSON G.H. (1990). "The hydrodynamic stress in a suspension of rods". Physic of Fluids A, vol.2, n°1, p.7.

STOVER CA, COHEN C. (1990). "The motion of rodlike particules in the pressure-driven flow between two flat plates". Rheology Acta, vol.29, p.192.

STOVER C.A., KOCH D.L., COHEN C. (1992). "Observations of fibre orientation in simple shear flow of semi-dilute suspensions". Journal of Fluid Mechanics, vol.238, p.277.

TANG L., ALTAN M.C. (1995). "Entry flow of fiber suspensions in a straight channel". Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol.56, p.183.

THEVENIN P., PERREUX D. (1996). "The use of homogeneization methods for estimating anisotropic viscosities of composite melts". Composite Science and Technology, vol.56, p.595.

THOMASSET J., GRMELA M., CARREAU P.J. (1996). "Microstructure and rheology of polymer melts reinforced by long glass fibers : direct simulations". Proc. XIIth International Congress on Rheology, p.592.

TUCKER III C.L. (1991). "Flow regimes for fiber suspensions in narrow gaps". Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol.39, p.239.

UTRACKI L.A. (1984). "The shear and elongational flow of polymer melts containing anisometric filler particules". Rubber Chemistry and Technology, vol.57, p.507.

VAXMAN A., NARKIS M., SIEGMANN A., KENIG S. (1988). "Fibre orientation and rheology in short reinforced thermoplastics". Journal of Material Science Letters, vol.7, p.25.

VINCENT M. (1996). "Mise en forme des composites à matrice polymère renforcées de fibres courtes". La mise en forme des matériaux, CEMEF, p.146.

VINCENT M., GERMAIN Y., AGASSANT J.F. (1988). "Numerical and experimental study of the fiber motion in reinforced thermoplastic flows". Progress and Trends in Rheology, p.144.

WU J., THOMPSON M.C. (1996). "Non-newtonian shear thinning flows past a flat plate". Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol.66, p.127.

WU S. (1979). "Order disorder transitions in the extrusion fiber-filled poly(ethyleneterephtalate) and blends", Polymer Engineering Sciences, vol.19, p.638.

IV.A - Introduction à la mécanique des matériaux composites.

En général, un matériau composite est un matériau polyphasique formé par l'assemblage de deux ou plusieurs produits élémentaires non miscibles de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont les performances sont généralement supérieures à celles des composants pris séparément.
La première phase, la matrice, est continue et enrobe la seconde phase souvent appelée phase dispersée. Cette dernière est qualifiée de renfort lorsqu'elle possède des propriétés mécaniques supérieures à celle de la matrice. Le principe sur lequel se fonde un tel type de matériau n'est pas récent, on le trouve depuis bien longtemps dans le monde naturel. Par exemple, le bois est constitué de fibres cellulosiques rigides enrobées dans un matériau plus souple composé essentiellement de lignine, les os combinent des particules dures de phosphate de calcium et des protéines souples de collagène.

La matrice conserve la distribution spatiale des renforts et leur transmet les sollicitations auxquelles est soumise la pièce. Les matériaux composites sont hétérogènes à l'échelle microscopique mais macroscopiquement, on peut les considérer comme homogènes [Berthelot, 1992 ; Gay, 1987].

Il existe différentes classes de composites qui diffèrent par la taille, la géométrie et l'arrangement du renfort au sein de la matrice (figure IV.A.1). On peut distinguer trois grandes familles : Les composites à renforts particulaires (les particules les plus employées sont : les microbilles de verre, le mica, le graphite, la silice), les composites à renforts fibreux (long ou cours) et les composites stratifiés composés de plusieurs couches de matériaux différents. Pour tous ces composites, le renfort constitue la phase dure et la matrice la phase souple. Cette dernière transfère la contrainte appliquée vers les renforts qui supportent ainsi une grande part de la charge appliquée. Le degré de renforcement et l'amélioration des propriétés mécaniques dépendent principalement de la qualité de l'interface matrice-renfort [Nardin, 1990 ,1996 ; Chen, 1995] et de la morphologie des particules renforçantes [Termonia, 1994]. Dans le cas des composites à renforts fibreux, le facteur de forme (défini comme le rapport de la longueur sur le diamètre de la fibre) et la

qualité de la dispersion des fibres au sein de la matrice sont des paramètres particulièrement importants.

Le choix du matériau composite est donc complexe. Il faut déterminer la nature du renfort et sa géométrie, la matrice et les techniques de mise en œuvre en fonction de l'utilisation finale du matériau composite. De plus ces différentes options ne sont pas indépendantes.

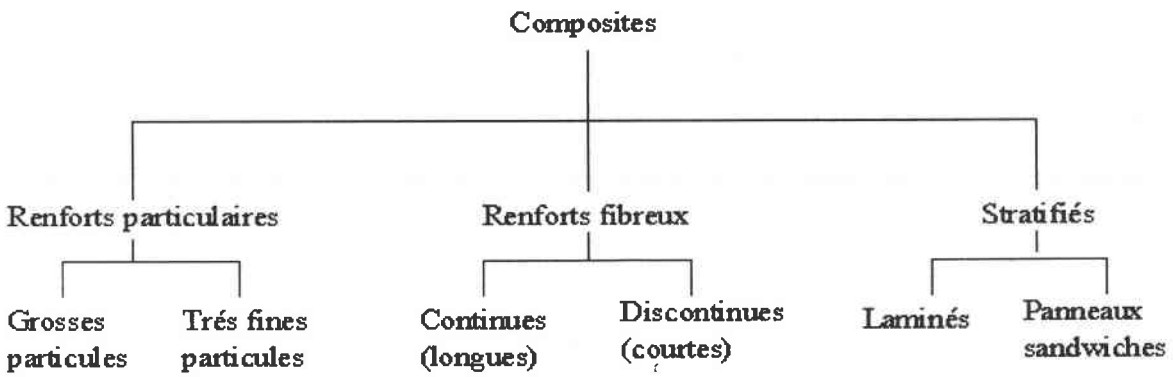


Figure IV.A.1 : Classification des composites [Callister, 1994]

Dans la suite de ce chapitre sont présentés un nombre limité de models de comportement :

- pour leur intérêt comme models de références,
- parce qu'ils ont été développés spécifiquement pour des composites à fibres courtes,
- pour leur caractère novateur.

On retiendra :

- Les modèles de VOIGT [1889] et REUSS [1929] et celui de HASHIN-SHTRICKMAN [1963] qui fournissent des encadrements des caractéristiques des matériaux hétérogènes en fonction de celles de leur constituants.

- les approches phénoménologiques qui résultent des différentes combinaisons des modèles de VOIGT et REUSS. Elles ont l'avantage d'être simples et donnent souvent une très bonne description mais à l'aide de paramètre ajustables.

- les méthodes d'homogénéisation basées sur les travaux d'ESHELBY [1957] telles que le modèle de l'inclusion d'ESHELBY [1961], le modèle de MORY-TANAKA [1973] et le modèle du "cluster".

- les modèles plus spécifiques aux composites à fibres courtes comme l'approche de COX [1952] basée sur le transfert de charges de la matrice vers les fibres et les modèles issus des équations d'HALPIN-TSAÏ [1969].

VI.A.1 - Notions d'interface et d'interphase.

Le rôle essentiel des zones interfaciales est d'assurer le transfert de charges de la matrice vers le renfort. C'est dans l'*interface* et dans l'*interphase* que les contraintes internes sont générées lors de la cuisson [Lauke, 1990 ; Flechter, 1994].

IV.A.1.1 - Interface

L'interface renfort-matrice est souvent considérée comme une surface de contact d'épaisseur quasi nulle mais en réalité, celle-ci n'est pas à l'échelle macroscopique une surface au sens géométrique du terme. En effet, au cœur de la matrice, un segment de chaîne polymère a un environnement homogène et en moyenne, il occupe dans le système une position d'équilibre qui sera déterminée par les interactions avec ses voisins, et notamment ces voisins les plus immédiats. Par contre à l'interface, le voisinage du même segment de chaîne n'est plus le même. En conséquence, près de l'interface et sur une certaine distance, la structure de la matrice sera différente de celle du cœur. L'interface doit donc être considérée comme une zone d'interactions et non pas comme une simple surface de contact.

IV.A.1.2 - Transfert de charge de la matrice vers le renfort.

Les travaux relatifs au transfert de charge renfort-matrice sont très nombreux tant au point de vue expérimental que théorique [Lauke, 1990, Nardin, 1990, 1996 ; Cinquin, 1989 ; Krawczak, 1994 ; Joly, 1994 ; Vautey, 1990 ; Hoecker, 1995]. Les performances mécaniques des matériaux composites sont fortement dépendantes de la capacité de l'interface renfort-matrice à transférer les contraintes de la matrice vers la fibre. Cette capacité de transfert est étroitement liée à la force des interactions physico-chimiques existantes entre la fibre et la matrice. Cette force est caractérisée par une énergie d'adhésion W qui dépend des interactions chimiques existantes entre les deux matériaux. La capacité à transférer la charge dépend de la résistance au cisaillement τ de l'interface fibre-matrice.
NARDIN [1990] donne une relation linéaire liant la contrainte de cisaillement τ à l'énergie d'adhésion W :

$$\tau = \alpha W \qquad \text{(IV.A.1)}$$

α est un coefficient de proportionnalité qui dépend du système considéré et plus particulièrement de la racine carré du rapport des modules élastiques de la matrice E_m et de la fibre E_f :

$$\alpha \propto \sqrt{\frac{E_m}{E_f}} \qquad \text{(IV.A.2)}$$

Le transfert de charge dépend également de la géométrie du renfort (sphérique, cylindrique,...), du facteur de forme, du traitement de surface et de la fraction volumique en fibres [Chen, 1995 ; Bogoeva-Gaceva, 1995].

Une charge appliquée selon l'axe de la fibre, est transmise de la matrice vers la fibre qui se casse en fragments de plus en plus courts jusqu'à ce qu'une longueur limite appelée longueur critique l_c soit atteinte. Si la fibre a une longueur L inférieure à la longueur critique, il y aura rupture de l'interface fibre/matrice et déchaussement de la fibre.
L'interface est étudiée soit par une technique de microindentation (technique de la goutte) [Toumi, 1994 ; Vautey, 1990], par spectrométrie Raman [Huang, 1994] ou par une

technique faisant appel aux ultrasons [Gosz, 1993].

Toutefois une forte adhésion fibre/matrice n'est pas forcément nécessaire pour obtenir des propriétés optimales du matériau composite. Le critère déterminant est plutôt le type de sollicitations auxquelles le composite est soumis.

IV.A.1.3 - Contraintes résiduelles internes

L'introduction de renfort, dont le coefficient d'expansion thermique et les propriétés élastiques différent de ceux de la matrice, engendre des concentrations de contraintes localisées à l'interface lors de la mise en œuvre des matériaux composites.

Les contraintes thermiques proviennent d'une part du retrait de la matrice lors de la polymérisation (et/ou du refroidissement), d'autre part de la différence des coefficients d'expansion thermique durant la phase de refroidissement après cuisson [Flechter, 1994]. Ainsi dans le cas d'une particule sphérique noyée dans une matrice infinie, la particule se trouve en état de tension triaxiale après cuisson si son coefficient d'expansion thermique α_p est supérieur à celui de la matrice α_m. Elle sera au contraire en état de compression triaxiale si $\alpha_p < \alpha_m$. Les contraintes thermiques dans la matrice sont :

- des contraintes de tension dans la direction tangentielle,
- de compression dans la direction radiale pour $\alpha_p < \alpha_m$ (cas d'une bille de verre, des fibres de carbone)

et inversement pour $\alpha_p > \alpha_m$.

Dans le cas d'une particule sphérique noyée dans une matrice infinie, ces contraintes son données par la relation suivante [Ragahva, 1987] :

$$\sigma_r = -2\sigma_\theta = \frac{(\alpha_m - \alpha_p)\Delta T}{\left[\frac{1+\nu_m}{2E_m} + \frac{1-2\nu_p}{E_p}\right]} \qquad \text{(IV.A.3)}$$

où les indices m et p représentent respectivement la matrice et la particule et avec :

σ_r et σ_θ : contraintes radiales et tangentielles dans la matrice

α_p et α_m : coefficients de dilatation

E_m et E_p : modules d'Young

ν_m et ν_p : coefficients de Poisson

ΔT : différence entre la température de cuisson et la température en fin de refroidissement.

IV.A.1.4 - Interphase

L'interphase est la zone où s'effectue précisément le transfert de charge de la matrice vers le renfort. C'est également dans celle-ci qu'il y a concentration des contraintes générées lors de la cuisson. Au cours de ces dernières années, il y a de nombreux travaux ont porté sur l'analyse de l'interphase pour la modifier de manière spécifique dans le but d'améliorer le transfert de charge de la matrice vers le renfort et de réduire les contraintes internes à l'interphase.

IV.A.2 - Modélisation mécanique

L'objectif de la modélisation est de prédire le comportement mécanique d'un matériau composite en reliant sa microstructure aux propriétés mécaniques. Il existe aujourd'hui de nombreux modèles cherchant à décrire le comportement élastique linéaire de systèmes hétérogènes. Les composites particulaires, plus simples à modéliser (isotropie de forme des charges) ont tout d'abord suscité un grand intérêt. HASHIN [1983], CHRISTENSEN [1990], AHMED [1990] ont comparé différents modèles. Les renforts sont représentés par des sphères et les structures étudiées sont isotropes. L'élasticité du composite peut être alors décrite par les seuls modules de compressibilité K et de cisaillement G. Le modèle des sphères composites de HASHIN [1962] fournit une expression exacte de K et permet de donner un encadrement de G. L'approche de KERNER [1956] donne une formulation simple du module de cisaillement mais elle n'est pas totalement rigoureuse. CHRISTENSEN [1979] a développé un modèle à trois phases, basé sur le modèle de KERNER et a établi une [illegible] des deux modules. Dans le

cas du module K, il retrouve la valeur donné par HASHIN [1962]. Le modèle à trois phases et le modèle des sphères composites peuvent relativement facilement être transposé au cas de structures isotropes transverses (cinq composantes élastiques indépendantes) composées alors de cylindres continus alignés [Berthelot, 1982, 1993, 1994 ; Hashin, 1964].

Pour les composites à fibres courtes, la micrographie suivante (figure IV.A.2) présente un matériau difficile à modéliser. Outre la longueur des fibres qui va donner naissance à des variations rapides des champs de contraintes et des déformations élastiques, on note une forte inhomogénéité dans l'aspect géométrique des fibres ainsi que dans leur orientation. La morphologie du composite dépend aussi du processus de mise en œuvre retenu. Il est évident que la prise en compte de tous ces paramètres est délicate à réaliser dans un modèle de comportement.

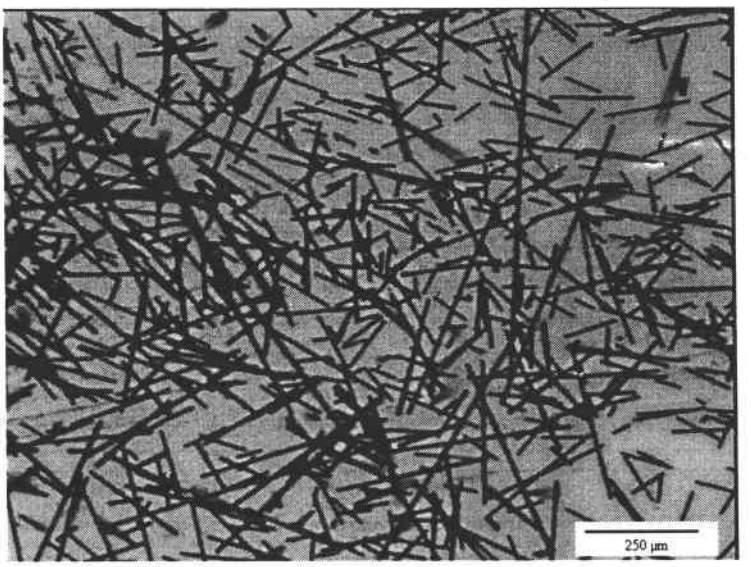


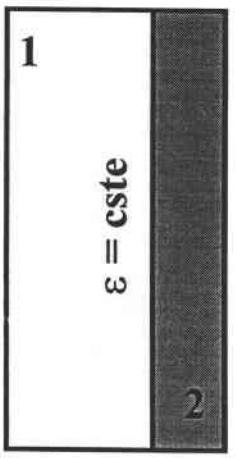
Figure IV.A.2 : Illustration de la distribution en taille et en orientation de fibres courtes dans un matériau composite.

Il est important de souligner que la majorité des modèles de comportement mécanique des composites suppose que les phases sont parfaitement liées entre elles impliquant une continuité des déplacements à l'interface. Cette hypothèse est justifiée par le fait qu'il est généralement admis qu'aux très petites déformations (domaine élastique

linéaire), cette dernière est très peu sollicitée. En revanche, lorsque l'on s'intéresse à l'augmentation de la contrainte et de la résistance du matériau, la qualité de l'interface devient prépondérante [Nardin, 1990 ; Wenig, 1991 ; Hsueh 1992]. Des modèles, intégrant et étudiant les caractéristiques de l'interface, se sont récemment développés [Hashin, 1991; Termonia, 1994, 1995].

IV.A.3 - Les bornes de la mécanique des composites

Tout système biphasique a un module E compris entre deux limites : la borne supérieure de VOIGT [1889] qui résulte d'une association parallèle des phases et la borne inférieure de REUSS [1929] qui résulte d'une association en série des phases (figure IV.A.3) (Equation (IV.A.4)). Dans la première, hypothèse est faite d'une déformation ε constante dans tout le composite (continuité des déformations). Dans la deuxième, hypothèse est faite d'une contrainte σ homogène dans les deux phases (continuité des contraintes).



Modèle de VOIGT

$E = V_1E_1+V_2E_2$

Modèle de REUSS

$1/E = V_1/E_1+V_2/E_2$ (IV.A.4)

Figure IV.A.3 : Représentation des modèles de REUSS et de VOIGT

Les termes E_i et V_i correspondent respectivement au module et à la fraction volumique de la phase i.

Ces deux modèles traduisent de manière simple que le comportement mécanique d'un composite dépend, non seulement des propriétés mécaniques de chaque phase et de leur fraction volumique respective, mais aussi de leur arrangement. Le module du composite se rapproche d'autant plus de la valeur prévue par le modèle de REUSS que les fibres sont courtes. Ces deux modèles ne sont cependant que d'un intérêt limité par le fait qu'ils manquent de précision dès lors que l'écart des caractéristiques mécaniques des deux phases est important.

HASHIN et SHTRICKMAN [1963] ont proposé l'expression d'une borne inférieure et d'une borne supérieure des modules élastiques plus resserrées que celles de VOIGT et REUSS. Alors que les estimations de VOIGT et REUSS ne font aucune hypothèse sur la géométrie des renforts, HASHIN et SHTRICKMAN prennent en compte le fait qu'il y ait une phase continue et une autre phase discontinue. Le principe utilisé est identique à celui de la méthode autocohérente (paragraphe IV.A.5.4). Les différents constituants sont noyés dans un matériau dit de comparaison. Si le matériau de comparaison est "plus ductile", ou au contraire "plus fragile", que toutes les phases du matériau composite, on obtiendra une borne inférieure, ou supérieure pour les modules du matériau composite. Dans le cas de renforts sphériques, les premières expressions du module ont été obtenues en prenant le tenseur d'ESHELBY correspondant à une sphère. Les expressions restent cependant valables dans le cas d'un composite contenant des renforts non sphériques identiques aléatoirement orientés dans l'espace. Les propriétés effectives de ce composite isotrope sont comprises entre les bornes calculées à partir du tenseur d'ESHELBY de la sphère.

Dans le cas d'un matériau composite constitué de fibres longues alignées, les bornes de HASHIN et SHTRICKMAN existent aussi : elles sont obtenues en prenant le tenseur d'ESHELBY calculé dans le cas d'une fibre de longueur infinie [Walpole, 1969]. Des bornes pour les cinq constantes d'élasticité peuvent ainsi être obtenues. Dans le cas de fibres courtes alignées, bien que le matériau soit globalement isotrope transverse comme pour les fibres longues, les bornes ne sont plus valables.

En fait, on ne connaît les bornes d'HASHIN-SHTRIKMAN que dans trois cas :

- renforts sphériques ($l/d = 1$),
- fibres continues ($l/d = \infty$),

- disques très aplatis (l/d # 0)

[Hashin, 1963, 1964 ; Walpole, 1966, 1969, 1972 ; WENG, 1984, 1990].

IV.A.4 - Les approches phénoménologiques

Dans les cas des modèles de VOIGT et de REUSS, les phases sont respectivement dans un état de déformation uniforme ou de contrainte uniforme. Dans la réalité, la répartition des états de contrainte et de déformation n'est plus uniforme entre les phases et entre les particules dispersées dans la matrice. Pour prendre en compte cette distribution des états de contraintes, des modèles résultant de différentes combinaisons des deux expressions du module de VOIGT et de REUSS et faisant appel à un paramètre ajustable ont été développés [Hirsch, 1962 ; Wu, 1965, 1966 ; Takayanagi, 1964]. Bien que donnant une bonne description phénoménologique du système, ces modèles ne fournissent aucun renseignement sur sa morphologie.

IV.A.5 - Les méthodes d'homogénéisation

IV.A.5.1 - Principe de l'homogénéisation

Une méthode d'homogénéisation permet d'estimer les propriétés macroscopiques d'un matériau hétérogène à partir des propriétés des différentes phases qui le constituent et de certains paramètres caractérisant leurs répartitions spatiales. La réalité microhétérogène complexe est remplacée par un fiction homogène, mécaniquement équivalente. Pour que l'homogénéisation soit possible, il faut pouvoir définir un volume élémentaire représentatif (V.E.R.) du matériau. C'est sur ce volume que sera calculé le comportement du matériau homogène équivalent, résultat de l'homogénéisation.

Le V.E.R. doit répondre à plusieurs conditions :

- être suffisamment grand par rapport à la taille des hétérogénéités pour être représentatif du matériau et être statistiquement équivalent d'une zone à l'autre,

- être suffisamment petit par rapport aux dimensions de la structure considérée pour qu'il puisse être considéré comme étant sollicité par une contrainte uniforme ou soumis à une déformation uniforme.

Le terme macroscopique se réfère alors aux régions de taille supérieure à celle du V.E.R. et le terme microscopique aux régions de taille inférieure. Les modèles mécaniques basés sur des méthodes d'homogénéisation sont souvent qualifiés de micromécaniques car ils relient les propriétés microscopiques (des phases) aux propriétés macroscopiques.

Lorsque l'on cherche à obtenir les caractéristiques élastiques d'un matériau hétérogène, on applique classiquement un chargement correspondant à des conditions aux limites dites homogènes, de type déformations E ou contraintes Σ macroscopiquement imposées.

Généralement, les méthodes d'homogénéisation passent par les trois étapes suivantes.

Etape1 : description du V.E.R.

Lors de cette étape, on recueille l'ensemble des informations qui concernent le comportement mécanique des phases et la géométrie de la microstructure. Une détermination expérimentale du comportement des phases in situ étant impossible, le comportement microscopique de chacune des phases est donc généralement supposé identique au comportement macroscopique de ces mêmes phases prises isolément.

Pour chaque phase r et pour tout point y_r de cette phase, la loi de comportement s'écrit :

$$\begin{aligned} \sigma(y_r) &= \mathbf{L}_r \varepsilon(y_r) \\ \varepsilon(y_r) &= \mathbf{M}_r \sigma(y_r) \end{aligned} \qquad \text{(IV.A.5)}$$

avec $\mathbf{L}_r = \mathbf{M}_r^{-1}$

où σ et ε représentent les contraintes et déformations locales, $\mathbf{L}_r$ et $\mathbf{M}_r$ les tenseurs des modules et des complaisances de la phase r, respectivement.

Pour une représentation exacte du comportement effectif du matériau composite, il serait nécessaire de connaître de manière précise la répartition spatiale des phases. En pratique, la géométrie des phases est représentée par un nombre de paramètres très réduit. La fraction volumique de renfort est le paramètre commun à tous les modèles. Ensuite, quand les renforts sont assimilés à des ellipsoïdes, on introduit des paramètres géométriques tels que le facteur de forme et l'orientation. Des hypothèses de répartition spatiale des renforts sont également introduites de manière explicite ou implicite. Les modèles n'utilisant pas une répartition périodique supposent généralement une répartition aléatoire.

Etape 2 : localisation

Cette étape consiste à rechercher les relations entre déformations locales $\varepsilon(y)$ et déformations macroscopiques imposées E ou entre contraintes locales $\sigma(y)$ et contraintes macroscopiques Σ. On parle de relations de "localisation" pour les déformations et de "concentrations" pour les contraintes. Dans le cas d'un comportement linéaire, ces relations s'écrivent :

$$\begin{aligned} \sigma(y_r) &= \mathbf{B}(y_r)\Sigma \\ \varepsilon(y_r) &= \mathbf{A}(y_r)E \end{aligned} \qquad \text{(IV.A.6)}$$

Elles peuvent également s'écrire à partir des grandeurs moyennes calculées sur le volume de la phase r :

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \mathbf{B}_r\Sigma \\ \varepsilon_r &= \mathbf{A}_r E \end{aligned} \qquad \text{(IV.A.7)}$$

avec

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \langle \sigma(y_r) \rangle \\ \varepsilon_r &= \langle \varepsilon(y_r) \rangle \end{aligned}$$

$\mathbf{A}_r$ et $\mathbf{B}_r$ sont respectivement les tenseurs de localisation des déformations et de concentration des contraintes. Ces tenseurs sont caractéristiques des modules et de la géométrie des phases.

Etape 3 : homogénéisation

A partir des conditions aux limites (Σ ou E), on peut montrer que la valeur des contraintes et des déformations locales moyennées (< >) sur tout le volume du V.E.R. doivent vérifier les relations suivantes [Hill, 1965] :

$$\Sigma = \langle \sigma_r \rangle$$
$$E = \langle \varepsilon_r \rangle \qquad \text{(IV.A.8)}$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$E = \sum_{r=0}^{r=N} V_r \varepsilon_r \qquad \text{(IV.A.9)}$$

$$\Sigma = \sum_{r=0}^{r=N} V_r \sigma_r = \sum_{r=0}^{r=N} V_r \mathbf{L}_r \varepsilon_r \qquad \text{(IIV.A.10)}$$

avec N le nombre de phase dans le V.E.R. et V_r la fraction volumique de la phase r.

En particularisant le rôle de la phase 0 (la matrice dans un composite) et en éliminant ε_0 entre les deux équations précédentes, il vient :

$$E = V_0 \varepsilon_0 + \sum_{r=1}^{r=N} V_r \varepsilon_r \qquad \text{et} \qquad \Sigma = V_0 \mathbf{L}_0 \varepsilon_0 + \sum_{r=1}^{r=N} V_r \mathbf{L}_r \varepsilon_r$$

d'où
$$\Sigma = \mathbf{L}_0 E + \sum_{r=1}^{r=N} V_r (\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0) \varepsilon_r \qquad \text{(IV.A.11)}$$

De la même manière , on obtient :

$$E = \mathbf{M}_0 \Sigma + \sum_{r=1}^{r=N} V_r (\mathbf{M}_r - \mathbf{M}_0) \sigma_r \qquad \text{(IV.A.12)}$$

Finalement, en utilisant les équations (IV.A.6), on peut déduire le tenseur des modules **L** et

le tenseur des complaisances **M** du composite :

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_0 + \sum_{r=1}^{r=N} V_r(\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0)\mathbf{A}_r$$

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 + \sum_{r=1}^{r=N} V_r(\mathbf{M}_r - \mathbf{M}_0)\mathbf{B}_r \qquad \text{(IV.A.13)}$$

Les tenseurs **A** et **B** ont les propriétés suivantes :

$$\sum_{r=0}^{r=N} V_r\mathbf{B}_r = \mathbf{I} \qquad \text{et} \qquad \sum_{r=0}^{r=N} V_r\mathbf{A}_r = \mathbf{I} \qquad \text{(IV.A.14)}$$

Dans le cas d'un matériau composite, il suffit de connaître les tenseurs $\mathbf{A}_r$ et $\mathbf{B}_r$ pour les N phases constituant le renfort pour avoir accès aux estimations des tenseurs des modules ou des complaisances. C'est l'estimation des tenseurs $\mathbf{A}_r$ et $\mathbf{B}_r$ qui différencient les modèles mécaniques entre eux.

Au lieu d'exprimer ε_r et σ_r en fonction de E et Σ, on peut chercher à les obtenir en fonction des moyennes des déformations ε_0 et des contraintes σ_0 dans la phase 0 (matrice) sous la forme :

$$\sigma_r = \mathbf{W}_r\sigma_0 \qquad \text{et} \qquad \varepsilon_r = \mathbf{T}_r\varepsilon_0 \qquad \text{(IV.A.15)}$$

On utilise ensuite les relations de moyenne (Eq (IV.A.8) et Eq (IV.A.9)) pour obtenir :

$$E = \left[V_0\mathbf{I} + \sum_{r=1}^{r=N} V_r\mathbf{T}_r\right]\varepsilon_0 \text{ d'où} \qquad \varepsilon_0 = \left[V_0\mathbf{I} + \sum_{r=1}^{r=N} V_r\mathbf{T}_r\right]^{-1} E$$

$$\varepsilon_r = \mathbf{T}_r\left[V_0\mathbf{I} + \sum_{r=1}^{r=N} V_r\mathbf{T}_r\right]^{-1} E \qquad \text{(IV.A.16)}$$

Puisque $\varepsilon_r = \mathbf{A}_r E$, on en déduit la relation entre le tenseur de localisation $\mathbf{A}_r$ et $\mathbf{T}_r$

$$\mathbf{A}_r = \mathbf{T}_r \left[V_0 \mathbf{I} + \sum_{r=1}^{r=N} V_r \mathbf{T}_r \right]^{-1} \qquad \text{(IV.A.17)}$$

Le même raisonnement appliqué aux contraintes conduit à $\mathbf{B}_r$:

$$\mathbf{B}_r = \mathbf{W}_r \left[V_0 \mathbf{I} + \sum_{r=1}^{r=N} V_r \mathbf{W}_r \right]^{-1} \qquad \text{(IV.A.18)}$$

Les équations (IV.A.12) s'écrivent maintenant de cette manière :

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_0 + \left[\sum_{r=1}^{r=N} V_r (\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0) \mathbf{T}_r \right] \left[V_0 \mathbf{I} + \sum_{r=1}^{r=N} V_r \mathbf{T}_r \right]^{-1}$$

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_0 + \left[\sum_{r=1}^{r=N} V_r (\mathbf{M}_r - \mathbf{M}_0) \mathbf{W}_r \right] \left[V_0 \mathbf{I} + \sum_{r=1}^{r=N} V_r \mathbf{W}_r \right]^{-1} \qquad \text{(IV.A.19)}$$

Ce résultat est à la base de la méthode de MORI-TANAKA.

IV.A.5.2 - Détermination du tenseur de localisation

IV.A.5.2.1 - Problème de l'inclusion - Méthode d'ESHELBY

Le problème fondamental est le suivant : on considère un solide homogène D supposé infini, dans lequel on distingue deux domaines, Ω appelé inclusion et [D-Ω] la matrice. On cherche à déterminer la déformation de l'inclusion en fonction de la déformation macroscopique imposée. La figure IV.A.4, présentée par FRANÇOIS [1992], représente parfaitement la résolution du problème de l'inclusion d'ESHELBY, telle qu'il l'a décrite dans son article [Eshelby, 1957].

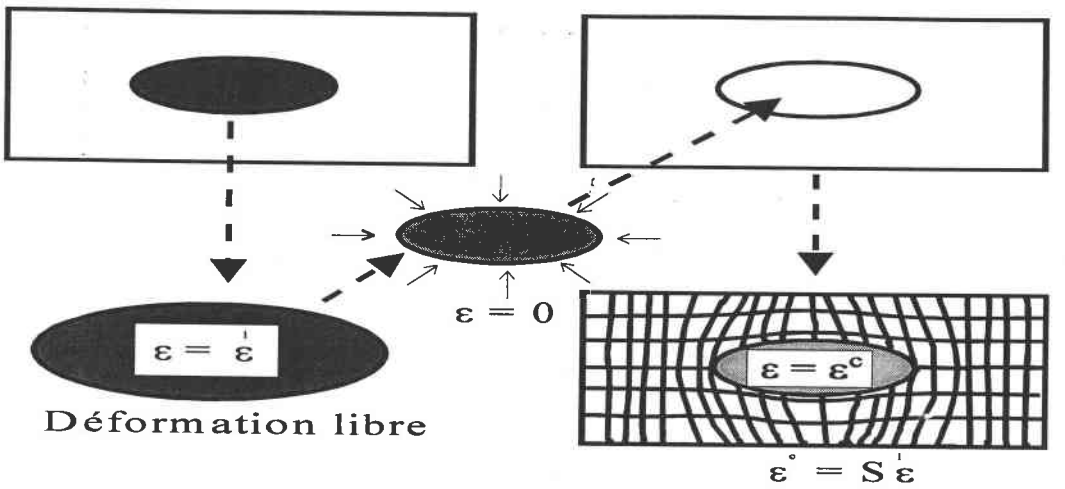


Figure IV.A.4 : Résolution du problème de l'inclusion soumise à une déformation libre ε^l [François, 1992]

L'inclusion Ω est découpée et soumise à une déformation libre de contrainte ε^l. Cette déformation peut par exemple être liée à une élévation de température qui induit une dilatation thermique. Si l'inclusion était isolée, il n'y aurait pas apparition de contrainte dans le domaine Ω. Ceci est représenté par le fait que la maille du réseau quadrillé dans l'inclusion n'est pas déformée. L'inclusion change simplement de volume. Pour replacer l'inclusion dans le trou qu'elle occupait, il est nécessaire de la soumettre à une certaine densité surfacique de forces qui la ramène à sa taille initiale et de la déformer de $-\varepsilon^l$. La matière située autour de Ω va gêner la déformation libre de l'inclusion et ainsi créer, dans l'ensemble des deux domaines, des champs de contraintes et de déformations élastiques que l'on cherche à déterminer. Dans ce cas, il n'y a pas d'hétérogénéité élastique du matériau mais une hétérogénéité de prédéformation d'un milieu homogène. Dans le cas d'une inclusion ellipsoïdale et lorsque le milieu D est isotrope, ESHELBY a montré que la déformation ε^c ("c" comme contraint) dans l'inclusion est uniforme et est reliée à la déformation libre ε^l par la relation :

$$\varepsilon^c = \mathbf{S}\,\varepsilon^l \qquad \text{(IV.A.20)}$$

S appelé tenseur d'ESHELBY est un tenseur du quatrième ordre ne dépendant que du coefficient de Poisson du milieu D et des facteurs géométriques de l'inclusion. La contrainte dans l'inclusion, uniquement due à la déformation élastique ε^e, vaut dans ce cas :

$$\sigma = \mathbf{L}\,\varepsilon^e$$

or $$\varepsilon^c = \varepsilon^e + \varepsilon^l$$

$$\sigma = \mathbf{L}\,(\varepsilon^c - \varepsilon^l) = \mathbf{L}(\mathbf{S}-\mathbf{I})\varepsilon^l \qquad \text{(IV.A.21)}$$

C'est la résolution de ce problème élémentaire qui est à la base de tous les calculs postérieurs sur le matériaux comportant des inclusions ou des hétérogénéités élastiques.

IV.A.5.2.2 - Méthode de l'inclusion équivalente

Le paragraphe précédent concerne le cas où l'inclusion Ω a les mêmes propriétés élastiques que le milieu infini mais qui, contrairement à celui-ci, subit une déformation libre de contrainte. Nous allons maintenant considérer le cas d'un milieu infini de modules $\mathbf{L}$ contenant un domaine ellipsoïdal Ω de modules d'élasticité $\mathbf{L}_\Omega$. Ω est alors appelé hétérogénéité élastique [Eshelby, 1961]. On cherche à connaître la perturbation de la contrainte appliquée provoquée par la présence de cette hétérogénéité.

Σ est la contrainte imposée à l'infini et E la déformation qui lui correspond. La présence d'une hétérogénéité engendre des perturbations des contraintes σ^p et des déformations ε^p. Les contraintes et les déformations totales dans chacun des domaines peuvent s'écrire $\Sigma + \sigma^p$ et $E + \varepsilon^p$. La loi de Hooke dans chacun des domaines s'écrit :

$$\Sigma + \sigma^p = \mathbf{L}_\Omega\,(E + \varepsilon^p) \quad \text{dans } \Omega \qquad \text{(IV.A.22)}$$

$$\Sigma + \sigma^p = \mathbf{L}\,(E + \varepsilon^p) \quad \text{dans D-}\Omega \qquad \text{(IV.A.23)}$$

La méthode de l'inclusion équivalente a pour but de se ramener au cas de l'inclusion précédemment résolu. Elle simule la perturbation des contraintes liées à l'hétérogénéité élastique par celle provoquée par une inclusion, occupant Ω, avec une déformation libre. Dans le cas d'un milieu homogène infini, de modules d'élasticité $\mathbf{L}$ en tout point et contenant le domaine avec une déformation libre de contrainte ε^l, ε^l s'appelle la déformation de transformation. Les lois de comportement s'expriment par :

$$\Sigma + \sigma^p = \mathbf{L}\,(E + \varepsilon^p - \varepsilon^l) \qquad \text{dans } \Omega \qquad \text{(IV.A.24)}$$

$$\Sigma + \sigma^p = \mathbf{L}\,(E + \varepsilon^p) \qquad \text{dans D-}\Omega \qquad \text{(IV.A.25)}$$

La condition nécessaire est suffisante pour que les deux problèmes soient équivalents, c'est à dire que les états de contraintes et de déformations soient identiques dans les deux configurations, est :

$$\mathbf{L}_\Omega\,(E + \varepsilon^p) = \mathbf{L}\,(E + \varepsilon^p - \varepsilon^l) \qquad \text{dans } \Omega \qquad \text{(IV.A.26)}$$

Le problème de l'inclusion avec une déformation libre de contrainte a été résolu au paragraphe précédent. Si la contrainte imposée est uniforme alors ε^l est aussi uniforme dans Ω. ε^p dans Ω est reliée à la déformation de transformation ε^l par le tenseur d'ESHELBY :

$$\varepsilon^p = \mathbf{S}\,\varepsilon^l \qquad \text{dans } \Omega \qquad \text{(IV.A.27)}$$

Le remplacement de l'équation (IV.A.27) dans l'équation (IV.A.26) aboutit à :

$$\varepsilon^l = [(\mathbf{L} - \mathbf{L}_\Omega)\mathbf{S} - \mathbf{L}]^{-1}(\mathbf{L}_\Omega - \mathbf{L})E \qquad \text{(IV.A.28)}$$

Finalement les contraintes et les déformations dans l'hétérogénéité élastique se calculent à partir de l'équation :

$$\sigma(\Omega) = \mathbf{L}_\Omega\,\varepsilon(\Omega)$$

$$\sigma(\Omega) = \Sigma + \sigma^p = \mathbf{L}_\Omega\,\varepsilon(\Omega) = \mathbf{L}_\Omega\,(E + \varepsilon^p) = \mathbf{L}_\Omega(E + \mathbf{S}\varepsilon^l) \qquad \text{(IV.A.29)}$$

On peut, après quelques calculs, établir la relation entre la déformation dans l'hétérogénéité $\varepsilon(\Omega)$ et la déformation macroscopique E :

$$\varepsilon(\Omega) = [\mathbf{I} + \mathbf{S}\mathbf{L}^{-1}(\mathbf{L}_\Omega - \mathbf{L})]^{-1}E \qquad \text{(IV.A.30)}$$

Une relation similaire existe entre les deux contraintes :

$$\sigma(\Omega) = \mathbf{L}_\Omega[\mathbf{I} + \mathbf{S}\mathbf{L}^{-1}(\mathbf{L}_\Omega - \mathbf{L})]^{-1}\mathbf{L}^{-1}\Sigma \qquad \text{(IV.A.31)}$$

IV.A.5.3 - Homogénéisation en solution diluée

La première méthode d'homogénéisation basée sur la théorie d'ESHELBY [1957, 1961] consiste à faire l'hypothèse que la déformation dans chacun des renforts est donnée par l'équation (IV.A.30). Chaque renfort est considéré comme noyé dans un milieu infini ayant les propriétés de la matrice $\mathbf{L}_0$. Ceci reste valable si les renforts sont suffisamment éloignés les uns des autres pour considérer qu'il n'y a aucune interaction entre eux. C'est pourquoi ce modèle ne s'applique qu'aux matériaux composites avec une faible fraction volumique de renforts, d'où le nom de solution diluée. Le tenseur des modules effectifs est obtenu directement à partir de l'équation (IV.A.13) :

$$\mathbf{L}^E = \mathbf{L}_0 + \sum_{r=1}^{r=N} V_r (\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0)\mathbf{A}_r^E$$

$$\mathbf{A}_r^E = \left[\mathbf{I} + \mathbf{S}_r \mathbf{L}_0^{-1}(\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0)\right]^{-1} \qquad \text{(IV.A.32)}$$

Dans les paragraphes suivants, le mot phase désignera un ensemble de renforts ayant même géométrie, même orientation et mêmes propriétés mécaniques. Tous les renforts de cet phase possèdent alors le même tenseur d'ESHELBY.

IV.A.5.4 - Méthode autocohérente

Pour augmenter la concentration de renforts, il faut faire appel à d'autres techniques. La méthode autocohérente ou "self-consistent", introduite par HILL [1963], consiste à noyer successivement toutes les phases de renforts dans un milieu dit homogène équivalent, ayant les propriétés effectives du matériau composite que l'on cherche à déterminer (Figure IV.A.5). Le milieu homogène équivalent est soumis à l'infini à une contrainte ou à une déformation imposée. [Budanski, 1965 ; Chou, 1980 ; Dunn, 1996 ; Mc Laughlin, 1977 ; Willis, 1976 ; Richard, 1975 ; Sayers, 1992]

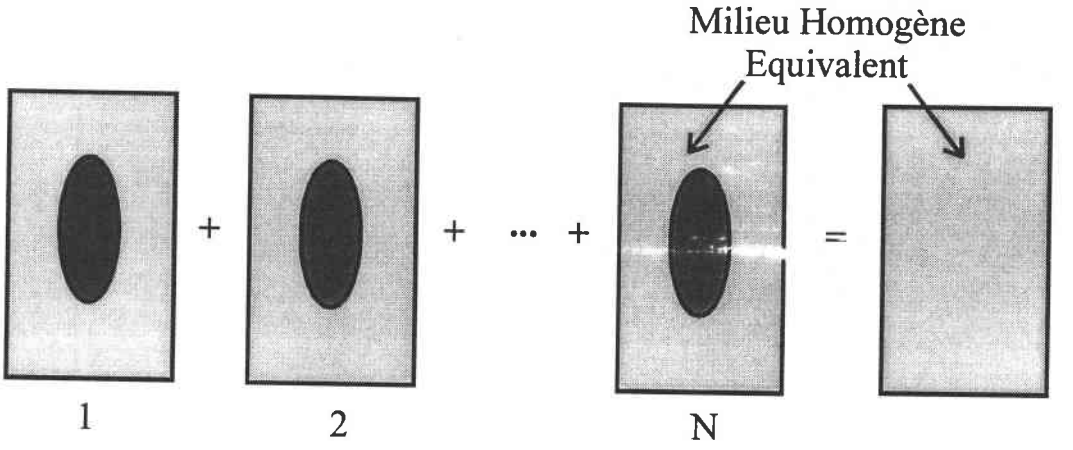


Figure IV.A.5 : Représentation du modèle autocohérent

Le tenseur de localisation des déformations pour chacune des phases est obtenue à partir de l'équation (IV.A.30) en donnant au matériau entourant l'inclusion, les propriétés du composite :

$$\mathbf{A}_r^{ac} = [\mathbf{I} + \mathbf{S}_r\mathbf{L}^{-1}(\mathbf{L}_r - \mathbf{L})]^{-1} \qquad \text{(IV.A.33)}$$

Pour ce modèle, l'expression du tenseur des modules effectifs est donc :

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_0 + \sum_{r=1}^{r=N} V_r(\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0)\mathbf{A}_r$$

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_0 + \sum_{r=1}^{r=N} V_r(\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0)\left[\mathbf{I} + \mathbf{S}_r\mathbf{L}^{-1}(\mathbf{L}_r - \mathbf{L})\right]^{-1} \qquad \text{(IV.A.34)}$$

Remarquons que l'équation (IV.A.34) ne donne qu'une expression de **L** de manière implicite, puisque dans le cas général **L** intervient dans l'expression du tenseur de localisation. Il faudra généralement résoudre cette équation de manière itérative, en prenant par exemple comme valeur initiale l'estimation obtenue par la méthode d'ESHELBY.

L'hypothèse de base du schéma autocohèrent (milieu extérieur hétérogène remplacé par le milieu homogène équivalent) n'est pas complètement satisfaisante car elle place le renfort dans un milieu plus "rigide" que le milieu réel et ne permet pas en particulier de prendre en compte la déformation de la zone de la matrice entourant le renfort (cette zone est en effet plus souple que le milieu homogène équivalent) (cf § IV.A.6.1).

IV.A.5.5 - Modèle de MORI - TANAKA [1973]

Cette méthode permet de mieux prendre en compte la déformation moyenne réelle (déformation *in situ*) de la matrice. On considère un composite soumis à une déformation macroscopique E. Du fait de la présence de renforts, la déformation moyenne dans la matrice peut se décomposer en la déformation E et en un terme de perturbation :

$$\varepsilon_0 = E + \varepsilon_m^P \qquad \text{(IV.A.35)}$$

ε_m^P étant la moyenne des perturbations dans la matrice dues à tous les renforts et ε_0 la déformation moyenne de la matrice. On s'intéresse maintenant à un renfort Ω particulier. Dans Ω, la déformation moyenne peut s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon_r = E + \varepsilon_m^P + \varepsilon_\Omega^P \qquad \text{(IV.A.36)}$$

où ε_Ω^P est un terme de fluctuation par rapport à ε_0.

Afin de déterminer ε_r on utilise la méthode précédemment décrite de l'inclusion équivalente en plaçant le renfort Ω dans un milieu homogène infini de caractéristiques élastiques $\mathbf{L}_0$ et soumis à une déformation macroscopique $\varepsilon_0 = E + \varepsilon_m^P$. D'après l'équation (IV.A.25), on en déduit :

$$\varepsilon_r = [\mathbf{I}+\mathbf{S}\mathbf{L}_0^{-1}(\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0)]^{-1}\varepsilon_0 \qquad \text{(IV.A.37)}$$

qui est en fait l'expression du tenseur $\mathbf{T}_r$ de l'équation (IV.A.15) et dont l'expression est donnée par :

$$\mathbf{T}_r = [\mathbf{I} + \mathbf{S}_r\mathbf{L}_0^{-1}(\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0)]^{-1} \qquad \text{(IV.A.38)}$$

On peut remarquer que $\mathbf{T}_r$ n'est autre que le tenseur de localisation $\mathbf{A}_r^E$ calculé dans le cadre d'une homogénéisation en solution diluée (cf § IV.A.5.3). D'après l'équation (IV.A.19),l'expression recherchée du tenseur des modules effectifs **L** est alors :

$$\mathbf{L} = \mathbf{L}_0 + \left[\sum_{r=1}^{r=N} V_r(\mathbf{L}_r - \mathbf{L}_0)\mathbf{T}_r\right]\left[V_0\mathbf{I} + \sum_{r=1}^{r=N} V_r\mathbf{T}_r\right]^{-1} \qquad \text{(IV.A.39)}$$

On remarque ici que la relation donnant **L** est parfaitement explicite et ne nécessite donc aucun traitement numérique. [Chen, 1996 ; Choy,1992 ; Ju, 1994 ; Tandon, 1984 ; Tszeng, 1994]

IV.A.5.6 - Comparaisons des modèles

Tous les modèles que nous venons d'étudiés dans les paragraphes précédents sont basés sur l'idée d'ESHELBY de remplacer une hétérogénéité élastique par une hétérogénéité de prédéformation. La figure IV.A.6 illustre les principales différences entre les modèles.

Le modèle d'ESHELBY (solution diluée) ne peut être utilisé que pour des fractions volumiques en renforts très faibles (< 0.05 dans le cas de sphères).

Dans le schéma autocohèrent, on suppose que le renfort, qui dans le matériau réel est entouré de matrice et soumis aux interactions des autres renforts, se comporte comme s'il était entouré d'un matériau homogène ayant les propriétés élastiques, à priori inconnues, du matériau composite. La conception même de cette méthode fait qu'elle surestime souvent les propriétés mécaniques du composite. Plus précisément, les résultats obtenus sont très bons à faibles fractions volumiques et moins bons dès que l'on dépasse des fractions volumiques de 0,5 à 0,6. Pour ces valeurs, les renforts sont très proches. Il y a recouvrement des renforts .Les hypothèses faites dans le schéma autocohèrent prennent mal en compte ce type d'interactions.

Dans le modèle de MORI-TANAKA, le milieu entourant le renfort a les propriétés de la matrice. On joue sur la déformation macroscopique à laquelle est soumis le milieu pour prendre en compte l'état de déformation moyen de la matrice dans le composite. Les résultats sont ici toujours en dessous des prévisions du schéma autocohèrent et coïncident avec la borne inférieure d'HASHIN-SHTRICKMAN. On peut alors se poser la question de son intérêt.

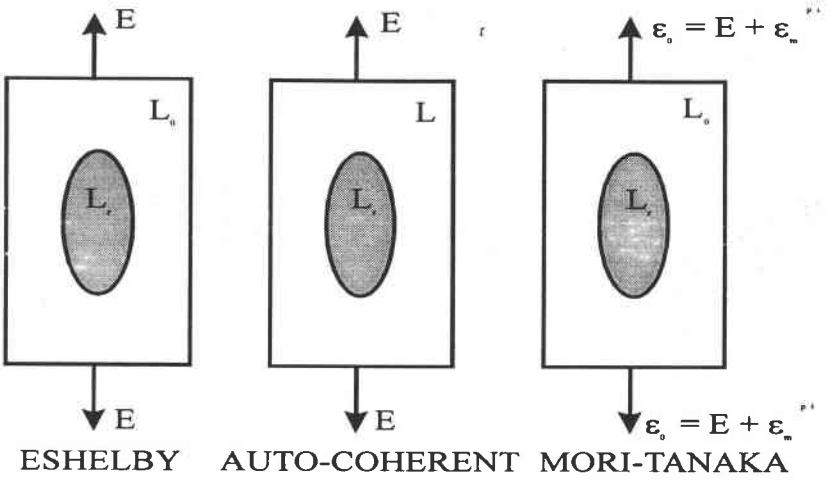


Figure IV.A.6 : Illustration des principales différences entre les modéles.

IV.A.6 - Modèle du "cluster"

Le modèle du cluster [Berryman, 1995] se présente comme une alternative aux modèles précédents. Il prend en compte les interactions mécaniques entre les inclusions qui sont enrobées dans un matrice considérée comme milieu de référence. Sa formulation est donc plus exacte que celles présentées précédemment.

Considérons un matériau dont le tenseur de rigidité $\mathbf{L}(r)$ varie dans l'espace avec la position r. D'après la loi de Hooke, on peut écrire :

$$\sigma(r) = \mathbf{L}(r)\varepsilon(r) = [\mathbf{L}_0 + \delta\mathbf{L}(r)]\varepsilon(r) \qquad \text{(IV.A.40)}$$

où $\mathbf{L}_0$ est le tenseur de rigidité d'un milieu de référence et $\delta\mathbf{L}$ exprime la différence entre la rigidité en un point r du matériau et la rigidité du milieu de référence.

L'inconvénient de l'approche autocohèrente est que le milieu de référence est représenté par un milieu homogène équivalent de rigidité $\mathbf{L}_0$ inconnue. $\mathbf{L}_0$ se calculant de manière implicite, on est obligé de faire appel à des résolutions numériques. Pour cette raison, dans la majorité des cas, les termes d'interactions entre les inclusions sont négligés. On utilise alors les modèles autocohérents à un site où chaque inclusion est supposée entourée d'un milieu homogène équivalent infini.

L'alternative est le modèle du cluster. C'est une extension des modèles autocohérents à un site. On considère des inclusions enrobées dans un matrice prise comme milieu de référence ($\mathbf{L}_0 = \mathbf{L}_m$). On se retrouve donc dans la même configuration que celle du modèle de MORI-TANAKA. On a alors (étape de description du V.E.R.):

$$\begin{aligned} \delta\mathbf{L}(r) &= 0 && \text{pour r dans la matrice} \\ \delta\mathbf{L}(r) &= \mathbf{L}(r) - \mathbf{L}_m && \text{pour r dans l'inclusion} \end{aligned} \qquad \text{(IV.A.41)}$$

Soit une inclusion Ω_i, la déformation de chaque inclusion s'écrit :

$$\varepsilon_i = \varepsilon^0 + \Gamma_{ii}(\delta\mathbf{L}_i)\varepsilon_i + \sum_{j\neq i}\Gamma_{ij}(\delta\mathbf{L}_j)\varepsilon_j \qquad \text{(IV.A.42)}$$

où ε^0 est une constante inconnue qui peut être reliée à la déformation macroscopique E en écrivant que E est égale à la moyenne des déformations locales sur le V.E.R. (étape de localisation). Γ est l'opérateur de Green modifié associé au tenseur de rigidité L_0. Les tenseurs d'interactions Γ_{ij} qui prennent en compte les interactions entre l'inclusion Ω_i et les inclusions Ω_j peuvent parfaitement être calculés pourvu que l'on connaisse la position, la forme des inclusions et $\mathbf{L}_0$, le tenseur des modules de la matrice.

$$\Gamma_{ij} = \frac{1}{V_i}\int_{V_i}\int_{V_j}\Gamma(r - r')drdr' \qquad \text{(IV.A.43)}$$

La sommation sur les inclusions Ω_j est infinie. Les auteurs font alors l'approximation du "cluster". Elle consiste à faire correspondre à chaque inclusion Ω_i une sphère S_i, de diamètre R_c et dont le centre est localisé au centre de l'inclusion (supposée ellipsoïdale) Ω_i. On note C_i le cluster des inclusions dont le centre appartient à la sphère S_i. La somme est alors réduite à une somme finie sur les intersections C_{il}, du cluster C_i avec les familles d'inclusions F_l. Lorsque le rayon R_c de la sphère S_i tend vers l'infini, la solution approchée tend vers la solution exacte. Etant donné que les déformations ε_i (i = 1,...,N) dépendent linéairement de la déformation macroscopique E, on peut définir le tenseur de localisation $\mathbf{A}_i$:

$$\varepsilon_i = \mathbf{A}_i E \qquad \text{(IV.A.44)}$$

On obtient un système linéaire de N équations où les $\mathbf{A}_i$ sont les inconnues. La résolution numérique (étape d'homogénéisation) du système d'équations obtenu donne accès aux $\mathbf{A}_i$. On peut alors en déduire le tenseur des modules du composite $\mathbf{L}_{eff}$ par l'équation :

$$\mathbf{L}_{eff} = V_m \mathbf{L}_m \mathbf{A}_m + \sum_{i=1}^{i=N} V_i \mathbf{L}_i \mathbf{A}_i \qquad \text{(IV.A.45)}$$

IV.A.7 - Les autres modèles spécifiques des composites à fibres courtes

IV.A.7.1 - Modèles basés sur l'approche de COX

Les performances mécaniques des matériaux composites sont fortement dépendantes de la capacité de l'interface renfort-matrice à transférer les contraintes de la matrice vers la fibre. Cette capacité est étroitement liée à l'amplitude des interactions physico-chimiques fibres-matrice et donc à l'adhésion établie entre ces deux matériaux [Nardin, 1990]. La fibre, entourée d'une matrice moins résistante et moins rigide qu'elle, supporte des niveaux de contraintes beaucoup plus élevés que ceux subis par la matrice. En fait, il existe autour de la fibre une région de matrice "déchargée", où la contrainte est la plus faible : c'est l'effet de renforcement [Milewski, 1992].

Le problème du transfert de charge a été traité analytiquement tout d'abord par COX [1952] (théorie connue sous le nom de Shear-Lag theory) pour les feuilles de papier et par DOW [1963] pour les fibres d'aluminium noyées dans une résine époxyde.

IV.A.7.1.1 - Approche de COX [COX, 1952 ; DOW, 1963]

Le modèle de COX considère une fibre cylindrique, isolée dans un cylindre de matrice (Figure IV.A.7). Les hypothèses de base sont les suivantes :

- la fibre et la matrice sont élastiques,

- il y a continuité des déformations à l'interface le long du cylindre, c'est à dire que l'adhésion entre la matrice et la fibre est parfaite,
- le transfert de charge en bout de fibre est nul.

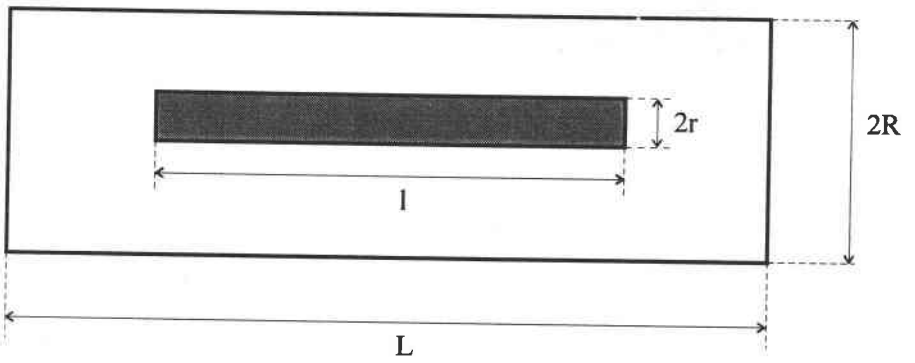


Figure III.A.7 : Géométrie de la cellule étudiée dans le modèle de COX

Pour de faibles fractions volumiques de fibres, on peut considérer que la matrice est déformée de manière homogène, mais que localement, autour des fibres, les états de contrainte et de déformation sont perturbés par la différence de comportement entre les deux matériaux. On suppose donc, d'après COX et DOW, qu'autour de la cellule de références, les champs de contrainte et de déformation sont uniformes et qu'à l'intérieur, le comportement est décrit par le schéma IV.A.8.

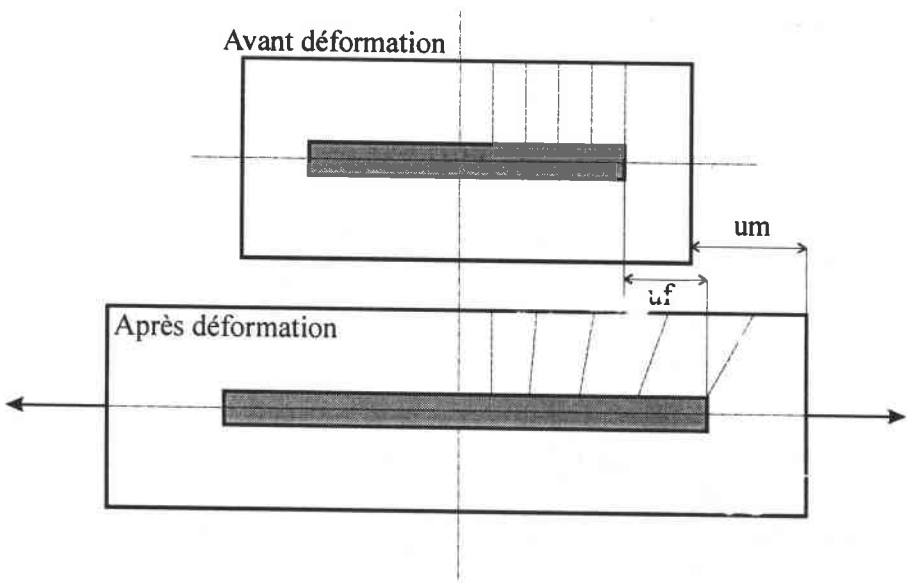


Figure IV.A.8 : Schéma de déformation autour de la fibre lorsque la cellule est soumise à une déformation macroscopique

La différence de comportement élastique entre la fibre et la matrice induit à l'interface un état de cisaillement variable τ le long de la fibre. Isolons un tronçon de longueur dx (Figure IV.A.9). Ce tronçon est soumis au cisaillement de la matrice et à des contraintes de traction dans la fibre supposées uniformes dans la section.

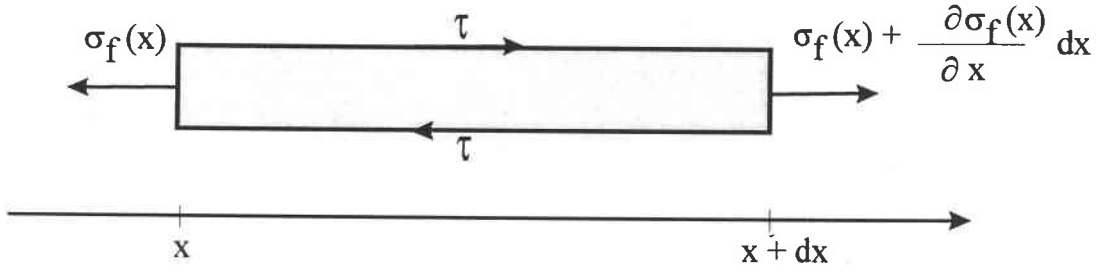


Figure IV.A.9 : Tronçon de fibre de longueur dx

L'équilibre de ce tronçon se traduit par (IV.A.46) :

$$\frac{\partial \sigma_f}{\partial x} + \frac{2\tau}{r} = 0 \qquad \text{(IV.A.46)}$$

COX fait alors l'hypothèse que le cisaillement à l'interface est proportionnel à la valeur $(u_m - u_f)$, soit :

$$\tau = H\left[u_m(x) - u_f(x)\right] \qquad \text{(IV.A.47)}$$

La fibre est soumise à une distribution de contrainte de la forme suivante :

$$\sigma_f = \sigma_m \frac{E_f}{E_m}\left[1 - \frac{\cosh(\beta(\frac{L}{2} - x))}{\cosh(\beta\frac{L}{2})}\right] \qquad \text{(IV.A.48)}$$

La distribution de la contrainte de cisaillement τ le long de la fibre est donnée par :

$$\tau = \sigma_m \frac{E_f}{E_m} \frac{r}{2} \beta \left[\frac{\sinh(\beta(\frac{L}{2} - x))}{\sinh(\beta \frac{L}{2})} \right] \qquad \text{(IV.A.49)}$$

E_m et E_f sont respectivement le module de la matrice et de la fibre, ν_m le coefficient de Poisson de la matrice et β est donné par :

$$\beta = \frac{1}{r} \left[\frac{2E_m}{E_f(1+\nu_m)\ln(\frac{R}{r})} \right]^{1/2} \qquad \text{(IV.A.50)}$$

On peut calculer une contrainte moyenne et un module équivalent E_{fq} dans la fibre en supposant que la déformation de la matrice loin de la fibre est égale à la déformation imposée :

$$\overline{\sigma}_f = \frac{1}{L} \int_0^L \sigma_f(x)dx = \sigma_m \frac{E_f}{E_m} \left[1 - \frac{\tanh(\beta \frac{L}{2})}{\beta \frac{L}{2}} \right] \qquad \text{(IV.A.51)}$$

$$E_{fe} = E_f \left[1 - \frac{\tanh(\beta \frac{L}{2})}{\beta \frac{L}{2}} \right] \qquad \text{(IV.A.52)}$$

Le module longitudinal de la cellule s'écrit :

$$E = V_f E_f \left[1 - \frac{\tanh(\beta \frac{L}{2})}{\beta \frac{L}{2}} \right] + (1 - V_f)E_m \qquad \text{(IV.A.53)}$$

Les différences de déformation entre la fibre et la matrice induisent une contrainte de cisaillement à l'interface. Celle-ci est nulle au centre de la fibre, là où idéalement le renfort et la matrice ont la même déformation. Elle est maximale aux extrémités de la fibre où la

matrice plus souple se déforme beaucoup plus que la fibre. En conséquence, à cause de la rigidité du renfort, la contrainte supportée par la fibre est maximale au centre et tend vers zéro aux extrémités (Figure IV.A.10).

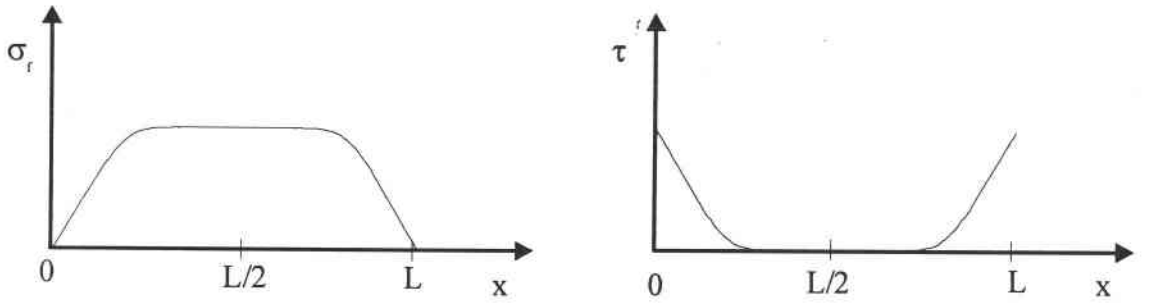


Figure IV.A.10 : Distribution de la contrainte de cisaillement à l'interface et de la contrainte de traction le long d'une fibre de longueur L

On s'aperçoit que l'efficacité du renfort dépend fortement de la longueur de la fibre [Hitchen, 1995 ; Termonia,1994 ; Kelly, 1965]. L'équation (IV.A.52) indique que le module effectif de la fibre est réduit d'un facteur qui tend vers 1 dans le cas d'une fibre infiniment longue.

IV.A.7.1.2 - Notion de longueur critique

La fibre doit avoir une longueur minimum pour obtenir un renforcement effectif. Sur la figure IV.A.10, on constate que la contrainte que peut supporter la fibre est maximale pour x = L/2 et vaut :

$$\sigma_{max} = \sigma_m \frac{E_f}{E_m}\left(1 - \frac{1}{\cosh(\beta\frac{L}{2})}\right) \qquad \text{(IV.A.54)}$$

Cette contrainte maximale augmente avec la longueur de la fibre L jusqu'à une valeur pour laquelle la déformation maximale dans la fibre atteint la déformation uniforme dans la matrice. On a alors $u_f = u_m$ et $\tau = 0$. La longueur nécessaire pour obtenir cet effet est

appelée longueur critique, notée L_c. Pour $L > L_c$, la zone où le cisaillement est nul s'étend de part et d'autre du centre de la fibre. Notons que dans cette zone la contrainte de traction dans la fibre est uniforme.

Le calcul de L_c se fait simplement en écrivant que pour $L = L_c$ le cisaillement est nul au centre de la fibre. On trouve :

$$L_c = \frac{2}{\beta}\cosh^{-1}\left(\frac{E_f}{E_f - E_m}\right) \qquad \text{(IV.A.55)}$$

Pour $L > L_c$, on a les variations suivantes (Figure IV.A.11) :

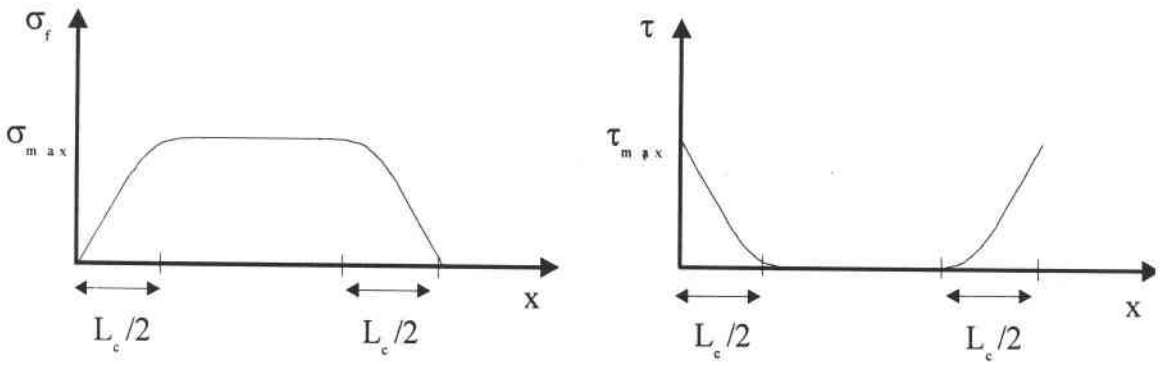


Figure IV.A.11 : Représentation schématique de la distribution de la contrainte de cisaillement à l'interface et de la contrainte de traction le long d'une fibre de longueur $L > L_c$

En fait, la définition de la longueur critique s'écrit de manière générale [Wenig , 1991],

$$\frac{L_c}{d} = \frac{\sigma_{rf}}{2\tau_i} \qquad \text{(IV.A.56)}$$

où d est le diamètre de la fibre, σ_{rf} la résistance à la traction des fibres et τ_i la résistance au cisaillement de l'interface matrice renfort. C'est l'approche des expérimentateurs [Nardin, 1990, 1993, 1994, 1996 ; Wenig, 1991] qui cherchent à calculer τ_i ou L_c. La connaissance de L_c permet de prédire le mode de rupture du composite. Lorsque $L < L_c$, la charge

maximale que peut supporter la fibre est inférieure à la résistance des fibres et le cisaillement à l'interface est important sur toute la longueur de la fibre. La ruine du composite se produit alors par rupture de l'interface ou de la matrice. Si $L > L_c$, la fibre peut supporter une charge théorique supérieure à la résistance des fibres, la ruine du matériau se produit alors par rupture des fibres (ou de l'interface).

Le tableau IV.A.1 donne d'autres expressions de L_c déterminées théoriquement toujours à partir de l'approche de COX, mais avec différentes formulations [Rosen, 1964 ; Galiotis, 1984 ; Monette, 1992 ; Robinson, 1994 ; Hsueh, 1995], ou numériquement [Termonia, 1987].

ROSEN [1964]	$\frac{L_c}{d} = \left(\frac{E_f(1+\nu_m)}{E_m}\right)^{1/2}\left[\frac{1-V_f^{1/2}}{V_f^{1/2}}\right]^{1/2}$
GALIOTIS et al [1984]	$\frac{L_c}{d} = 2.303\left(\frac{E_f(1+\nu_m)}{E_m}\right)^{1/2}\left[\ln\sqrt{\frac{\pi}{4V_f}}\right]^{1/2}$
TERMONIA [1987]	$\frac{L_c}{d} = K\frac{E_f}{E_m}$
HSUEH [1995]	$\frac{L_c}{r} = 4.7\sqrt{\frac{E_f}{E_m}}$ avec $\frac{E_f}{E_m} > 15$

Tableau IV.A.1 : Expressions de la longueur critique L_c, d est le diamètre de la fibre, r le rayon de la fibre, V_f est la fraction volumique de fibres et K est une constante déterminée numériquement.

IV.A.7.1.3 - Notion de facteur d'orientation des fibres

En général, les renforts ont une distribution d'orientation dépendante du procédé de mise en forme. Cette texture est caractérisé par une fonction de distribution d'orientation Ψ [Folgar, 1983 ; Advani, 1984 ; Tucker, 1991] Cette fonction d'orientation nous permet de

définir le facteur d'orientation plan F_p (facteur de Hermans) qui caractérise l'état d'orientation du composite par rapport à la direction de sollicitation mécanique :

$$F_p = 2\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1 \qquad \text{(IV.A.57)}$$

où

$$\psi(\theta, \alpha) = \psi_\alpha(\alpha).\psi_\theta(\theta) \qquad \text{(IV.A.58)}$$

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle = \int_0^{2\pi} \psi_\alpha(\alpha) \cos^2 \alpha d\alpha$$

α est l'angle entre l'axe principale de la fibre et la direction de sollicitation mécanique.

Certains auteurs [Hitchen, 1995 ; Templeton, 1990 ; Termonia, 1994 ; Ning, 1993] intègrent cette notion de facteur d'orientation dans l'équation (IV.A.53) et détermine ainsi une nouvelle valeur du module longitudinal du composite :

$$E = V_f E_f F_p \left(1 - \frac{\tanh(\frac{\beta L}{2})}{\frac{\beta L}{2}} \right) + V_m E_m \qquad \text{(IV.A.59)}$$

IV.A.7.1.4 - Conclusions

La longueur critique est donc une grandeur importante dans le choix de la géométrie du renfort. Elle dépend du "contraste" élastique existant entre la fibre et la matrice qui est fonction du rapport E_f/E_m. Elle donne la longueur optimale des fibres pour laquelle l'effet renforçant est maximal. On arrive ainsi à une meilleure estimation des valeurs de contrainte de traction dans la fibre et de cisaillement à l'interface. D'autre part, sans prendre en compte la longueur critique, le modèle de COX [1952] donne des valeurs de contrainte dans la fibre et de module du composite beaucoup trop élevées dès que la longueur des fibres devient supérieure à L_c. On peut cependant intégrer cette notion de longueur critique dans l'équation (IV.A.52) et en déduire une nouvelle valeur du module longitudinal du composite :

$$E = V_f E_f F_p \left(1 - \frac{L_c}{2\bar{L}}\right) + (1 - V_f) E_m' \qquad \text{(IV.A.60)}$$

ou $\bar{L}$ est la longueur moyenne des fibres.

Par ailleurs, les hypothèses du modèle de COX ne permettent pas d'envisager des cas réels où les distances interfibres sont petites. On ne peut plus alors négliger les interactions entre les fibres. Ce modèle a toutefois le mérite de décrire relativement bien le transfert de charge entre la matrice et la fibre.

IV.A.7.2 - Les approches basées sur les équations d'HALPIN-TSAI

IV A.7.2.1 - Les équations d'HALPIN-TSAI

Tout comme le modèle de COX, l'approche d'HALPIN et TSAI [1969] [Halpin, 1972] permet de prédire le module longitudinal d'un composite renforcé par des fibres courtes alignées. Les auteurs ont généralisé l'équation de KERNER [1956] issue d'un schéma autocohèrent et écrite pour le cas de renforts sphériques au cas des renforts allongés. Les modules longitudinal E_L et transversal E_T s'écrivent :

$$\frac{E_L}{E_m} = \frac{1 + \xi \eta_L V_f}{1 - \eta_L V_f} \qquad \text{(IV.A.61)}$$

$$\frac{E_T}{E_m} = \frac{1 + 2\eta_T V_f}{1 - \eta_T V_f} \qquad \text{(IV.A.62)}$$

avec

$$\eta_L = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \xi} \qquad \text{et} \qquad \eta_T = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 2} \qquad \text{(IV.A.63)}$$

ξ est une mesure du facteur de forme de la fibre et vaut 2L/d où L est la longueur et d le

diamètre de la fibre.

A partir des équations d'HALPIN-TSAI, on peut estimer le module d'un composite renforcé par des fibres courtes orientées aléatoirement dans un plan ou dans un volume.

IV.A.7.2.2 - L'approche de TSAI et PAGANO

L'équation de TSAI-PAGANO [1968], basée sur la théorie de l'élasticité orthotrope donne le module E d'un composite à fibres courtes, isotrope dans le plan :

$$E = \frac{3}{8}E_L + \frac{5}{8}E_T \qquad \text{(IV.A.64)}$$

IV.A.7.2.3 - L'approche d'HALPIN et KARDOS

L'approche d'HALPIN-KARDOS [1972] est similaire à la précédente mais le composite (isotrope dans le plan) est traité comme un composite stratifié composé de plis unidirectionnels, chaque pli étant tourné d'un angle donné par rapport au précédent.

Le calcul analytique d'HALPIN-KARDOS a été réalisé sur un assemblage de quatre plis orientés à (0°, -45°, 45°, 90°) (Figure IV.A.12).

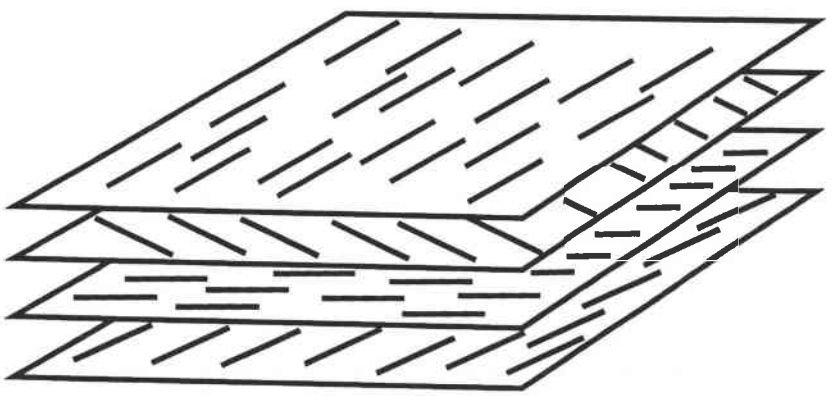


Figure IV.A.12 : Représentation schématique d'un composite "quasi-isotrope" selon HALPIN-KARDOS [1972]

Les modules de chaque pli, à savoir E_{ii} où i (i = 1,2) réfère à la direction longitudinale (i = 1) ou transversale (i = 2) des fibres et G_{12}, sont estimés à partir des équations d'HALPIN-TSAI :

$$\frac{E_{ii}}{G_m} = \frac{2E_{iif}(1+\nu_m)(1+\xi_{ii}V_f) + 4\xi_{ii}(1+\nu_m)^2(1-V_f)G_m}{E_{iif}(1-V_f) + 2(\xi_{ii}+V_f)(1+\nu_m)G_m}$$

(IV.A.65)

$$\frac{G_{12}}{G_m} = \frac{G_f(1+\xi_{12}V_f) + \xi_{12}(1-V_f)G_m}{G_f(1-V_f) + (\xi_{12}+V_f)G_m}$$

où E_{iif} est le module d'Young de la fibre dans la direction i (i = 1,2). En générale les fibres présentent des propriétés très anisotropes et on a $E_{11f} > E_{22f}$, il faut alors utiliser la valeur transversale du module de la fibre dans l'équation (IV.A.64) pour estimer le module transverse du pli. G_f et G_m sont les modules de cisaillement de la fibre et de la matrice, respectivement. ν_m est le coefficient de Poisson de la matrice et V_f la fraction volumique de fibres.

Les ξ_{ii} sont définis de la manière suivante :

$$\xi_{11} = 2\left(\frac{L}{e}\right)$$

$$\xi_{22} = 2\left(\frac{l}{e}\right) \qquad \text{(IV.A.66)}$$

$$\xi_{12} = \left(\frac{l}{e}\right)^{\sqrt{3}}$$

où L, l et e sont respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur de la fibre.

Le module de cisaillement G du composite peut s'écrire :

$$G = \frac{E_{11} + E_{22}(1 - \nu_{12})}{8(1 - \nu_{12}\nu_{21})} + \frac{G_{12}}{2} \qquad \text{(IV.A.67)}$$

où les coefficients de Poisson ν_{12} et ν_{21} donnés par (ν_f est le coefficient de Poisson de la fibre) :

$$\nu_{12} = V_f \nu_f + (1 - V_f)\nu_m$$

$$\nu_{21} = \nu_{12} \frac{E_{22}}{E_{11}} \qquad \text{(IV.A.68)}$$

IV.A.7.2.4 - Conclusions et approche de LEWIS-NIELSEN

Les approches basées sur les équations d'HALPIN-TSAI sont semi-empiriques et sont loin d'intégrer autant de facteurs que les méthodes d'homogénéisation basées sur la méthode d'ESHELBY que nous avons vu au paragraphe III.A.5.2.1. Elles ont cependant le mérite d'être simples et ont été largement employées pour prédire le comportement des composites à fibres courtes.

La validation du modèle d'HALPIN-TSAI, comme celui de COX, est difficile dans le sens où obtenir un composite où toutes les fibres ont même facteur de forme et même orientation est très difficile. En revanche, dans le cas des composites "quasi-isotropes" d'HALPIN-KARDOS [1972], les auteurs trouvent un bon accord entre les modules prédits et les modules expérimentaux, mesurés dans le cas des composites à fibres courtes, que celles-ci soient orientées aléatoirement dans un plan ou dans l'espace tout entier. Il en est de même pour les modèles dérivants du modèle de COX qui tiennent compte de la distribution en orientation des fibres [Hitchen, 1995 ; Termonia, 1994]

Soulignons enfin que LEWIS et NIELSEN [1970] et NIELSEN [1970] ont donné une formulation générale des équations de KERNER [1956] et d'HALPIN-TSAI [1969] en tenant compte de la fraction de compacité maximale des charges. En effet, tous les modèles répertoriés jusqu'à présent donnent des résultats cohérents, proches les uns des autres et en relativement bon accord avec l'expérience mais pour de faibles fractions volumiques de

renforts (< 20% dans le cas des sphères). Dés lors qu'on augmente sensiblement la concentration en charges, les différences entre les modèles deviennent significatives et surtout leurs previsions s'éloignent des valeurs expérimentales [Lewis, 1970]. En particulier, le modèle de KERNER [1956] et le modèle dérivé à trois phases de CHRISTENSEN [1979] sous-estiment le renforcement réel. Selon LEWIS et NIELSEN [1970], l'augmentation notable du renfort de la matrice, observée expérimentalement pour des forts taux d'inclusions, est due à la formation d'agrégats. Ces auteurs ont proposé une modification empirique de l'équation de KERNER corrigeant la fraction volumique vraie en une fraction "efficace".

Le module élastique du composite M (qui peut être indifféremment le module d'Young, le module de cisaillement ou de compression) est donné par :

$$M = M_m \frac{1 + ABV_f}{1 - B\psi V_f} \qquad \text{(IV.A.69)}$$

où A est une constante qui prend en compte la géométrie du renfort et le coefficient de Poisson de la matrice ; B est une constante qui dépend du rapport du module de la fibre sur le module de la matrice. Le paramètre ψ tient compte de la fraction volumique de compacité maximale V_{max} des fibres et s'écrit :

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - V_{max}}{V_{max}^2} \right) V_f \qquad \text{(IV.A.70)}$$

Cette loi phénoménologique valable pour prédire le comportement des mélanges de polymères demeure inappropriée pour les systèmes biphasiques polymère/renfort rigide [Albérola, 1994]. D'autres approches cherchant à prendre en compte cette présence d'agrégats des particules de renforts ont été développées. Elles sont décrites sur la base du concept de percolation qui explique les comportements mécaniques par analogie aux problèmes de conduction électrique.

IV.A.8 - Comportement mécanique aux grandes déformations

Les théories permettant d'estimer les contraintes à la rupture des composites sont beaucoup moins développées que celles concernant les modules élastiques. Les premiers modèles sont basés sur des lois développées à partir de résultats expérimentaux [Ahmed, 1990 ; Nielsen, 1970]. D'autres théories sont élaborées à partir du modèle de COX [Templeton, 1990 ; Jayaraman, 1996 ; Zhu, 1997 ; Termonia, 1994 ; Wang, 1983, 1984 ; Andrews, 1992].

IV.A.8.1 - Les facteurs influençants la contrainte à la rupture

La contrainte à la rupture des composites est fonction de plusieurs facteurs tels que le taux volumique en renforts, leur géométrie, leur distribution spatiale, ainsi que les propriétés mécaniques de la matrice polymère. La contrainte à la rupture augmente avec le taux volumique en renforts jusqu'à un certain taux critique V_c [Ning, 1993].
Ce taux volumique critique V_c correspond à la fraction volumique à partir de laquelle il n'y a plus de cohésion parfaite entre la matrice et le renfort. Le matériau composite ainsi obtenu devient friable.
Ce taux volumique critique dépend de la géométrie des renforts utilisés et diminue avec l'augmentation du rapport de forme des particules dans le cas de renforts fibreux.

IV.A.8.1.1 - La géométrie du renfort

Le comportement à la rupture des composites dépend fortement de la géométrie du renfort [Termonia, 1994 ; Hitchen, 1995 ; Fu, 1996 ; Guell, 1996]. La géométrie du renfort sera caractérisée par sa forme, sa distribution spatiale, son état d'orientation dans le cas des composites à renforts fibreux. Si l'ensemble de ces paramètres concourent à déterminer les propriétés du composite, les modélisations descriptives de la contrainte à la rupture ne tiendront compte que de certains paramètres, du fait de la complexité des phénomènes mis en jeu. Par exemple, la forme du renfort sera schématiquement approchée soit par des sphères soit par des cylindres. Pour une concentration donnée, la distribution du renfort dans le volume du composite est également un paramètre important. Une distribution uniforme assurera une "homogénéité" du matériau et les propriétés du composite seront

indépendantes du point de mesure. Dans le cas d'une distribution non uniforme du renfort, la rupture du matériau sera initiée dans les zones pauvres en renfort, diminuant ainsi la résistance du composite.

IV.A.8.1.2 - La matrice

La matrice polymère , qui a un rôle de liant dans le matériau composite, influence énormément le comportement de celui-ci aux grandes déformations. Sa qualité "d'adhésion" au renfort, ainsi que son propre comportement mécanique aux grandes déformations vont prédire le comportement général du matériau composite [Argawal, 1982, 1981]. Une matrice ayant un comportement plus fragile que le renfort va se fissurer avant le renfort et la rupture du composite se fera par la fissuration de la résine sans chargement complet du renfort. Si l'adhésion à l'interface matrice/renfort est faible, le transfert de charge entre les deux composants ne s'effectuera pas correctement et l'efficacité du renfort en sera réduite.

IV.A.8.2 - Les modèles expérimentaux

Ces modèles prédisent que la rupture du composite fait suite à la fissuration d'un des deux composants. Ils considèrent que la fissuration d'un des deux composants est due à la concentration de contrainte autour de la fibre. L'estimation de la contrainte à la rupture à l'aide de ces modèles est mauvaise car ils négligent l'interaction entre les particules. En effet, la rupture du composite n'est pas effective dès la fissuration d'un des deux composants.

La contrainte à la rupture du composite est approximée par une loi puissance. Cette loi est basée sur une faible adhésion et sur une faible concentration de contrainte à l'interface renfort/matrice (faible transfert de charge).

$$\sigma_{cu} = \sigma_{mu}\left(1 - aV_p^n\right) \qquad \text{(IV.A.71)}$$

où σ_{cu} et σ_{mu} sont les contraintes à la rupture du composite et de la résine, V_p la concentration volumique en renfort et a et n des constantes qui tiennent compte de la forme

des particules et de l'arrangement de celle-ci dans la matrice.

NIELSEN [1970] propose un modèle qui prédit la contrainte à la rupture du composite par l'intermédiaire d'une loi puissance. Il introduit un facteur de concentration de contrainte K (en générale, K = 0.5) qui tient compte de l'adhésion matrice/renfort à l'interphase. Il trouve dans le cas d'un arrangement cubique des renforts :

$$\sigma_{cu} = \sigma_{mu}\left(1 - V_p^{2/3}\right)K \qquad \text{(IV.A.72)}$$

IV.A.8.3 - Les modèles dérivants du modèle de COX

Ces modèles utilisent la théorie développée par Cox, qui tient compte des transferts de charges entre la matrice et les renforts. [Templeton, 1990 ; Jayaraman, 1996 ; Zhu, 1997 ; Termonia, 1994 ; Lauke, 1990]

La relation suivante donne l'évolution de la contrainte à la rupture du composite en fonction du taux volumique en renforts, de la longueur des fibres et de leur distribution en orientation :

$$\sigma_{rc} = \sigma_{rf} V_f F_p \left(1 - \frac{L_c}{2\bar{L}}\right) + \sigma'_m V_m \qquad \text{(IV.A.73)}$$

ou σ'_m est la déformation dans la matrice à la rupture des fibres.

A partir des hypothéses de Cox, d'autres auteurs font intervenir les fonctions de distributions en longueur et en angle pour déterminer de manière statistique la contrainte à la rupture du matériau composite [Fukuda, 1974, 1982 ; Chiang, 1994 ; Carling, 1990].

IV.A.8.4 - Conclusions

Les différents modèles développés pour prédire la contrainte à la rupture des composites prédisent difficilement les résultats expérimentaux. Ceci est essentiellement du au fait que ces modèles ne tiennent pas compte des interaction existantes entre les fibres ou

de la répartition spatiale en concentration des renforts.

IV.A.9 - Conclusions

Nous avons vu dans ce chapitre plusieures méthodes permettant d'estimer les propriétés élastiques des composites à partir des propriétés de leurs constituants et éventuellement de la géométrie et de la distribution spatiale du renfort. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux modèles approprié au cas des composites à fibres courtes.

Les approches d'homogénéisation basées sur la méthode d'ESHELBY sont celles qui permettent le mieux de prendre en compte les caractéristiques morphologiques du matériau et l'anisotropie géométrique et mécanique du renfort. Chaque fibre est traitée indépendamment l'une de l'autre. On peut donc intégrer facilement des distributions en taille, en orientation, et même en propriétés des particules de renfort (plusieurs type de renforts). Elles permettent de plus l'analyse des contraintes et des déformations locales. Elles sont cependant relativement complexes et font souvent appel à des résolutions numériques.

Les modèles analytiques issus des approches de COX ou d'HALPIN-TSAI sont plus simples à mettre en œuvre mais ne donnent qu'une estimation des modules dans le cas où les fibres ont les même caractéristiques géométriques et mécaniques. De plus ils sont souvent restreints au cas où toutes les fibres sont alignées même si des modèles tenant compte de la distribution en orientation du renfort se sont développés récemment. Le modèle d'HALPIN-KARDOS, dérivé des équations d'HALPIN-TSAI, s'étend au cas des composites isotropes. Il prend en compte l'anisotropie du renfort, aussi bien géométrique que mécanique. Ses estimations étant souvent en bon accord avec l'expérience, il peut être une bonne alternative aux méthodes numériques.

Tous ces modèles prédisent des résultats cohérents avec l'expérience pour des faibles

fractions volumiques de renfort. Cependant, dés lors que cette dernière augmente et qu'il y a apparition d'amas voire d'une deuxième phase continue, ils sous-estiment de manières significative les propriétés mécaniques du composite. Il faut alors faire appel aux approches issues de la théorie de la percolation [Albérola, 1994].

IV.B - Les propriétés physiques et mécaniques des matériaux composites

En parallèle à l'étude rhéologique, le comportement mécanique des matériaux composites a été abordé. L'influence de la technique de mélange sur les propriétés finales du matériaux composites est analysée. Dans un premier temps, une approche physique des matériaux composites est obtenue en déterminant la porosité, la température de transition vitreuse et l'état d'orientation des fibres dans la matrice époxyde. La détermination des différents paramètres mécaniques a été réalisée par des essais en traction, en flexion trois points et en compression uniaxiale.

IV.B.1 - Les propriétés physiques

IV.B.1.1 - La température de transition vitreuse : Tg

Les mesures réalisées sur les matériaux composites montrent que l'ajout de charges (fibres ou microbilles de verre) dans la matrice époxyde n'a aucune influence sur la valeur de la température de transition vitreuse (Tg). Quelque soit le taux de charges en fibres de carbone T300-mld, la température de transition vitreuse du matériau composite est sensiblement égale à celle de la résine (Tableau IV.B.1).

Taux de charges (%)	ARC-40/32	LY564/HY2954
0	85	120
Fibres de carbone T300-mld		
5	86	123
15	84	119
30	85	117
Fibres de carbone T300-500		
5	82	122
15	81	120
Microbilles de verre K1		
1	84	118
Microbilles de verre Microperl		
1	83	121

Tableau IV.B.1 : Influence du taux de charges sur la température de transition vitreuse.

De même, l'ajout d'un faible taux de microbilles creuses ou pleines ne modifie pas la valeur mesurée avec la résine sans charges. Les différentes valeur mesurées peuvent être considérées comme égales en tenant compte des incertitudes de mesures (5%).

IV.B.1.2 - Le taux de porosité

Les valeurs du taux de porosité sont obtenues en fonction de la technique de mélange utilisée (figure IV.B.1). L'étude montre que pour un composite à base de la résine ARC-40/32 chargée en fibres de carbone T300-mld, le taux de porosité augmente avec le taux de fibres. Aux forts taux de fibres (> 20%), cette augmentation est d'autant plus importante si aucun traitement n'est appliqué en plus de l'action mécanique du mélangeur. Cette forte augmentation du taux de porosité s'explique par le fait que la probabilité de créer des bulles d'air dans le mélange composite augmente avec le taux de fibres. Les fibres piègent les bulles d'air dans la phase liquide.

Par rapport à la seule action mécanique, les différentes techniques d'élaboration (vide, ultrasons, microbilles) permettent des gains en porosité supérieurs à 5% à partir de taux de charges en fibres de 20%. L'élaboration de matériaux composites chargés à 30% en fibres avec un taux de porosité proche de 1% a été possible grâce à l'emploi de techniques utilisant les ultrasons et l'ajout d'un faible taux de microbilles

IV.B.1.3 - L'état d'orientation des fibres dans la matrice polymère

La détermination de l'état d'orientation des fibres de carbone dans la matrice polymère après la phase de polymérisation a été réalisée par l'intermédiaire d'un logiciel de traitement d'images couplé à un microscope optique. Pour chaque type d'éprouvette, l'état d'orientation des fibres est caractérisé par le facteur d'orientation planaire F_p. Ce facteur décrit l'orientation moyenne des fibres dans la matrice polymère.

L'analyse d'images permet d'obtenir une distribution des fibres en fonction de l'angle analogue à celle représentée sur la figure IV.B.2. L'angle zéro représente la direction de référence choisie. Cette distribution est fonction des caractéristiques du mélange composite et de la technique de moulage utilisées pour la mise en forme des matériaux composites. A

partir de cette distribution angulaire $g(\alpha)$, on détermine le facteur d'orientation planaire F_p. Ce facteur d'orientation dépend de nombreux paramètres tels que la fraction volumique en fibres, le rapport de forme des fibres, l'écoulement avant moulage et la couche observée dans l'échantillon.

Lors de la phase de moulage par simple écoulement, le facteur d'orientation diminue avec l'accroissement du taux de fibres (figure IV.B.3). Il en est de même lorsque le rapport de forme des fibres augmente (figure IV.B.4).
Le facteur d'orientation varie aussi fortement en fonction de la couche observée dans l'échantillon. Si on décompose l'épaisseur de l'éprouvette en une multitude de couches superposées (figure IV.B.5), F_p va varier sensiblement de la couche superficielle à la couche de cœur. La couche de cœur correspond à la couche médiane de l'éprouvette.
Les couches de surface présentent en général un facteur d'orientation supérieur à celui des couches de cœur. Lors de la phase de moulage par simple écoulement, le cisaillement est plus important à la paroi du moule que dans les couches internes du mélange composite. Les fibres s'aligneront donc plus facilement dans la direction de l'écoulement dans les couches proches de la paroi du moule. Pour les forts taux de fibres et dans les conditions du moulage, les couches de cœur ont un facteur d'orientation proche de zéro, voire négatif. Ce qui correspond respectivement à un état d'orientation isotrope et à un état d'orientation sensiblement perpendiculaire à la direction de référence choisie [Oghado, 1996 ; Ludwig, 1995 ; Gupta, 1993 ; Akay, 1991].

Le facteur d'orientation global correspond au calcul du facteur d'orientation sur 11 couches de l'éprouvette de traction. La distribution d'orientation de chaque couche est déterminée en premier lieu puis une sommation est faîte sur toutes les distributions d'orientation afin de déterminer le facteur d'orientation global. La valeur de ce facteur d'orientation global est toujours comprise entre celle obtenue pour les couches de surfaces et celle obtenue pour la couche de cœur. Par la suite, lorsque l'on fera appel à la notion de facteur d'orientation, on parlera du facteur d'orientation global.

Les éprouvettes élaborées par notre technique de moulage ont un état d'orientation isotrope dès que le taux de fibres est supérieur à 20%. Plus le taux de fibres diminue, plus l'état d'orientation tend vers un état où les fibres sont préférentiellement alignées selon la

direction d'écoulement induite lors de la phase de moulage (figure IV.B.3). Le mouvement des fibres étant d'autant plus faible que le taux de fibres est élevé, elles ont beaucoup plus de difficultés à s'aligner suivant les lignes d'écoulement. A fort taux de fibres (> 15%), il existe des interactions fortes entre les fibres et celles-ci vont se déplacer avec le fluide sans mouvement relatif des unes par rapport aux autres. L'état d'orientation initial est ainsi quasiment conservé lors de la phase de moulage. Pour les taux plus faibles (< 15%), les fibres ayant plus de "liberté", elles s'aligneront beaucoup plus facilement suivant la direction d'écoulement. L'état d'orientation initial est ainsi fortement modifié et tend vers un état d'orientation correspondant à la direction d'écoulement.

La viscosité de la matrice est également un facteur déterminant pour l'état d'orientation final des pièces composites. La figure IV.B.6 montre l'évolution du facteur d'orientation en fonction de la matrice pour un matériau composite chargé à 15% en fibres de carbone T300-mld. Le facteur d'orientation diminue avec l'augmentation de la viscosité de la matrice. L'état d'orientation des fibres tend vers un état parfaitement isotrope. Une viscosité relativement importante de la matrice va freiner le mouvement des fibres par un frottement visqueux important à l'interface fibre/matrice. Les fibres se déplacent avec le fluide mais n'ont aucun mouvement relatif par rapport au fluide.

A fort taux de fibres, la technique de mélange des matériaux composites est également un facteur déterminant pour l'état d'orientation des fibres obtenu après la phase de mise en forme (figure IV.B.7). On a noté précédemment que la technique de mélange utilisée lors de la phase d'homogénéisation des matériaux composites avait une grande influence sur la viscosité finale et sur l'interaction entre les fibres. La technique faisant appel au vide permet un gain en orientation par rapport à celle faisant uniquement appel à l'action mécanique. Ce gain peut s'expliquer par le fait que les bulles d'air engendrent des perturbations dans l'orientation des fibres. Les fibres ont tendance à s'agglomérer sur la périphérie de la bulle d'air (figure IV.B.8). Ce type d'agrégat est certainement dû à un problème de tension superficielle car on ne rencontre pas de phénomènes identiques dans le cas des microbilles de verre. Avec les ultrasons, l'amélioration du facteur d'orientation s'explique par la destruction des agglomérats de fibres.

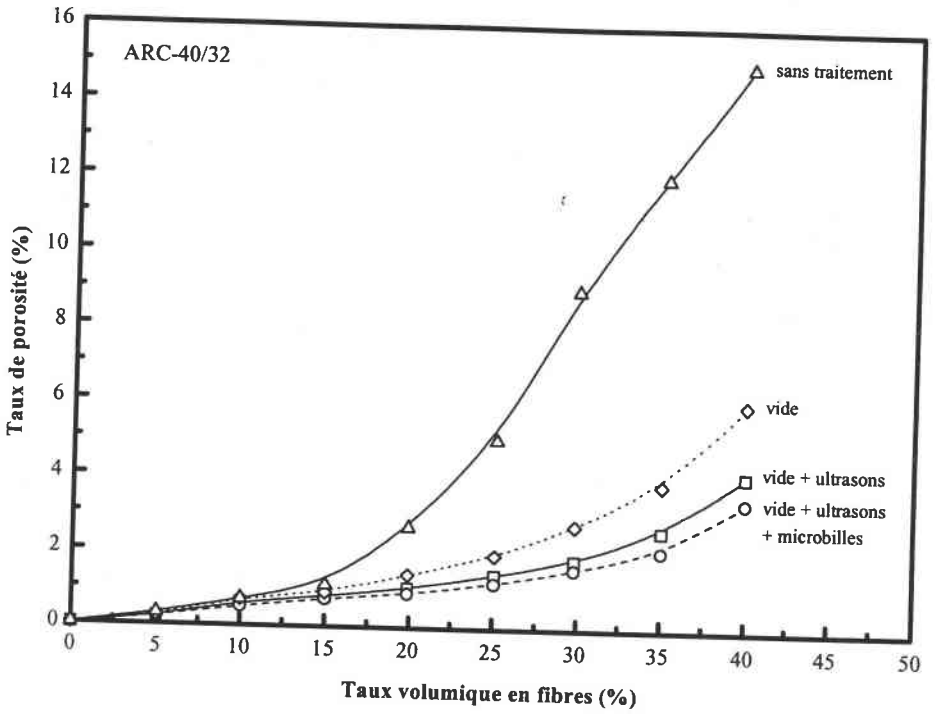


Figure IV.B.1 : Influence de la technique de mélange sur le taux de porosité des matériaux composites chargés en fibres de carbone T300-mld.

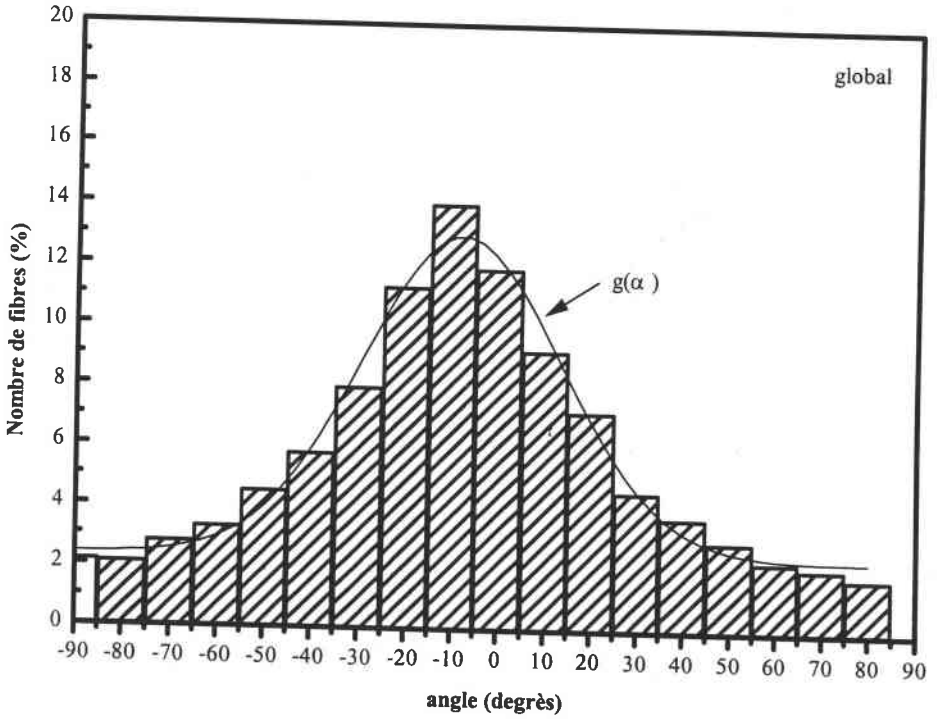


Figure IV.B.2 : Distribution en angle des fibres pour un matériaux composites (Résine ARC-40/32 chargée à 15% de fibres de carbone T300-mld) (Traitement aux ultrasons)

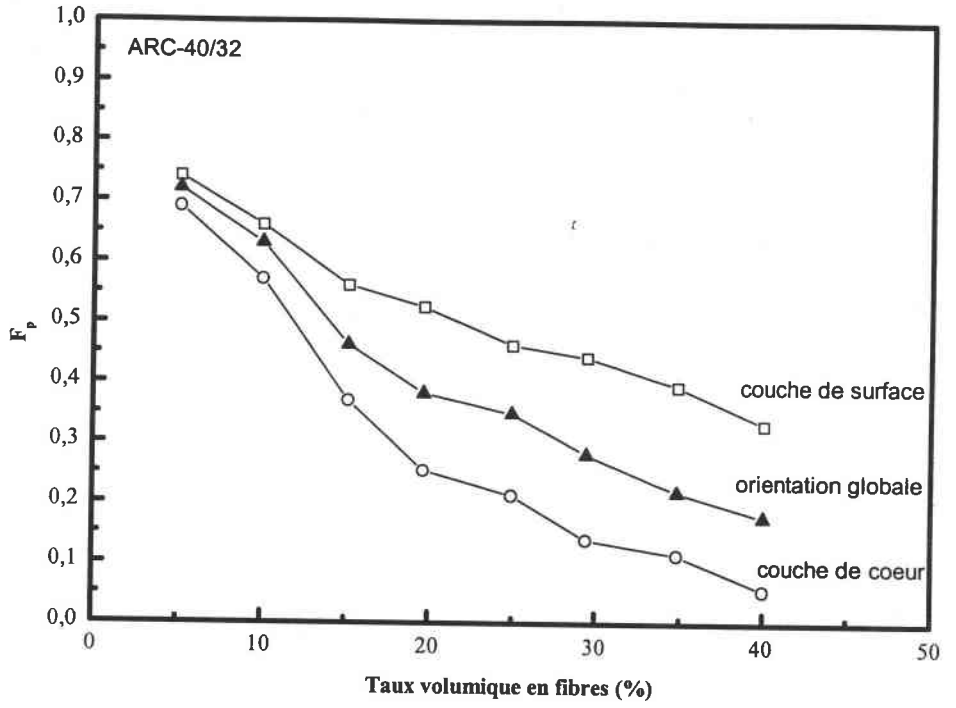


Figure IV.B.3 : Evolution du facteur d'orientation en fonction de la fraction volumique et de la couche mesurée dans l'éprouvette.
(Traitement aux ultrasons, résine ARC-40/32, fibres de carbone T300-mld)

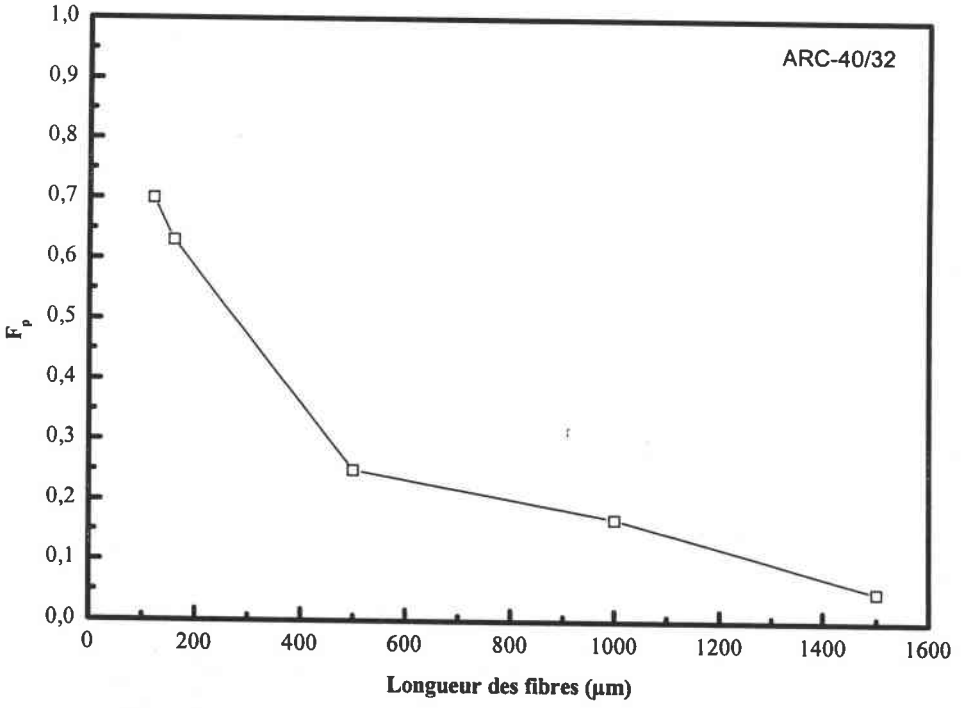


Figure IV.B.4 : Influence du rapport de forme des fibres sur le facteur d'orientation
(Résine ARC-40/32 chargée à 10% en fibres de carbone T300)

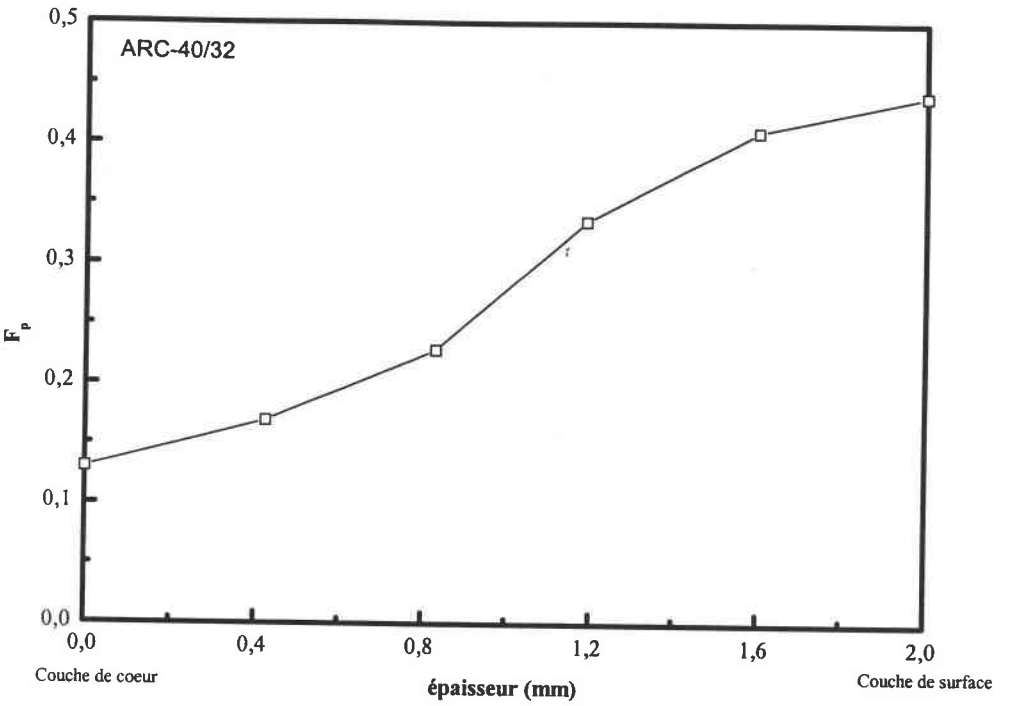


Figure IV.B.5 : Evolution du facteur d'orientation en fonction de la couche mesurée dans l'éprouvette de mesure mécanique.

(Résine ARC-40/32 chargée à 30 % de fibres de carbone T300-mld, $F_p = 0.28$)

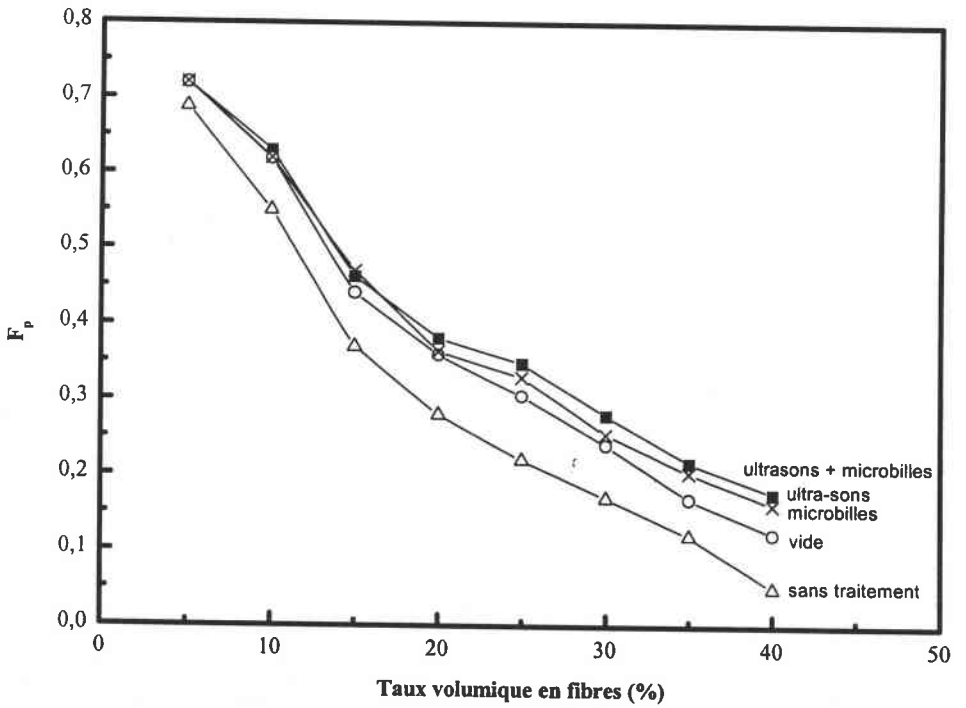


Figure IV.B.7 : Influence de la technique de mélange sur le facteur d'orientation.

(Résine ARC-40/32, fibres de carbone T300-mld)

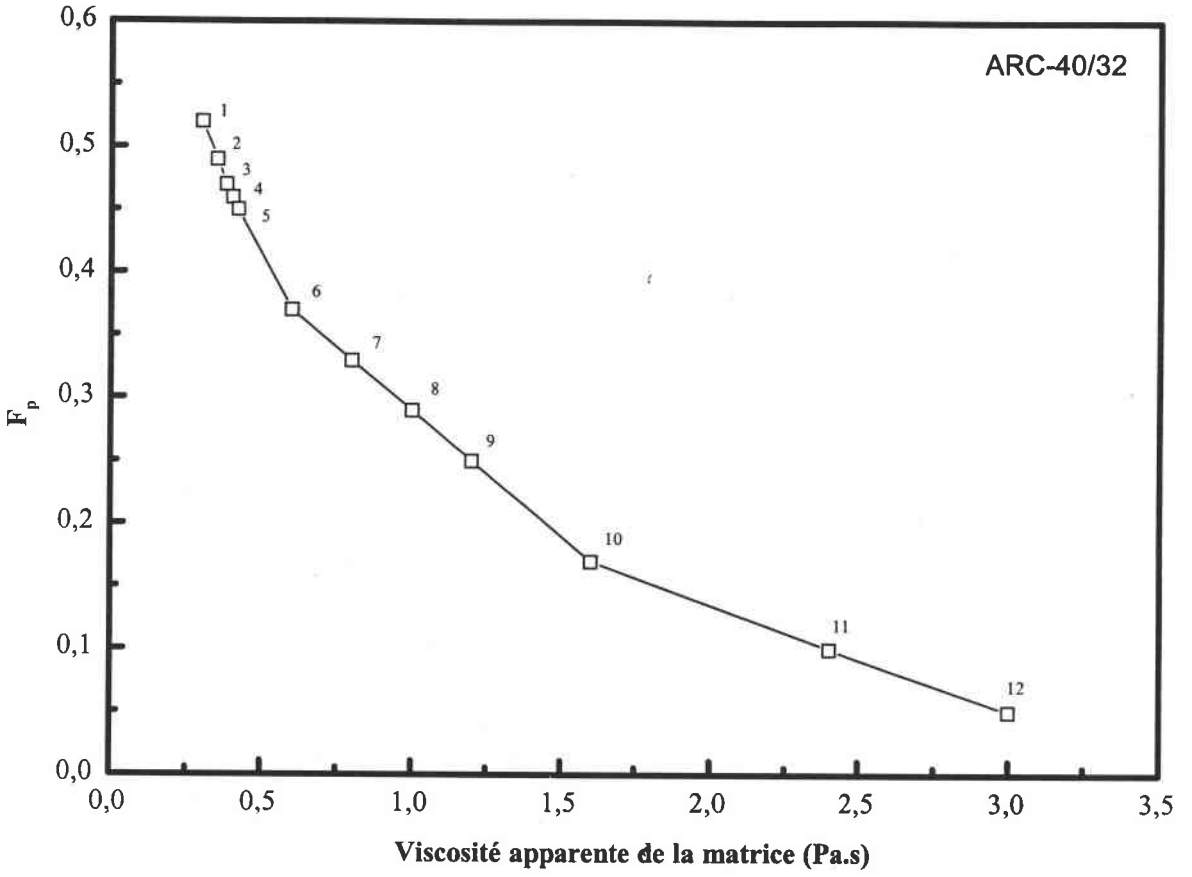


Figure IV.B.6 : Influence de la viscosité de la matrice sur le facteur d'orientation. (Taux de charges en fibres de carbone T300-mld : 15%, traitement aux ultrasons).

n°	Références	Fabricant	Température
1	ARC-40/38	21 Composites	20°C
2	ARC-40/33		20°C
3	ARC-40/39		20°C
4	ARC-40/32		20°C
5	ARC-40/30		20°C
6	ARC-24/32		20°C
7	RE1820/DE1825	MYDRIN LAMBIOTTE	20°C
8	LY564/HY2954	CIBA-GEIGY	20°C
9	ARC-12/15	21 Composites	20°C
10	AY103/HY991	CIBA-GEIGY	45°C
11	AY103/HY991		30°C
12	AY103/HY991		20°C

Figure IV.B.8 : Répartition des fibres autours d'une bulle d'air
(Résine ARC-40/32, traitement mécanique)

IV.B.2 - Les propriétés mécaniques

Nous avons vu que le comportement rhéologique des mélanges composites ainsi que les propriétés physiques sont influencés par différents paramètres tels que la fraction volumique en fibres, le rapport de forme, le traitement de surface des fibres (où ensimage), les propriétés de la matrice et la technique de mélange utilisée. L'influence de ces mêmes paramètres sur les propriétés mécaniques en traction uniaxiale, en flexion à trois points et en compression uniaxiale va être maintenant analysée. Pour chaque type d'essais, les propriétés élastiques et les propriétés aux grandes déformations sont mesurées.

Les conditions des essais et leur influence sur les propriétés mécaniques des matériaux composites sont aussi examinées.

Lorsque la technique de mélange n'est pas mentionnée, les plaques composites sont réalisées à partir d'un mélange composite homogénéisé par la technique utilisant vide et ultrasons.

IV.B.2.1 - Influence de la fraction volumique en fibres

D'une manière générale, les propriétés mécaniques augmentent avec la fraction volumique en fibres. Pour un essai en traction, l'évolution de la courbe contrainte/déformation pour des taux en fibres compris entre 20 et 40% est présentée sur la figure IV.B.9. Les déformations à la rupture des matériaux composites diminuent avec le taux de charges et elles sont proches de 1% pour les taux de fibres élevés (> 15%). Cette valeur correspond à la déformation à la rupture des fibres de carbone T300.

Lorsque le taux de fibres augmente, le comportement du matériau composite devient de plus en plus fragile. Aux grandes déformations, la rupture se fait brutalement sans striction apparente au niveau de la section médiane de l'éprouvette.

La courbe force/flèche pour un essai de flexion (figure IV.B.10) et la courbe contrainte/déformation pour un essai en compression (figure IV.B.11) conduisent aux conclusions suivantes :

- pour les essais en flexion, on remarque la présence de deux domaine : un domaine élastique où la force augmente proportionnellement à la flèche de l'éprouvette et un domaine de grande déformation où la force augmente beaucoup moins rapidement avec la flèche. Le dernier domaine tend à disparaître lorsque le taux de charges augmente. Le module ainsi que la contrainte à la rupture augmentent avec la fraction volumique en fibres. Par contre l'évolution de la flèche à la rupture est inverse à celle du taux de fibres. La rupture des éprouvettes de flexion se fait en mode traction. L'initiation de la fissure s'effectue sur la face opposée à celle où la force est appliquée.

- pour les essais en compression, l'évolution de la contrainte est linéaire avec celle de la déformation. Le comportement fragile des matériaux composites à fibres courtes s'accentue avec le taux de charges. La rupture des éprouvettes s'effectue avec aucune augmentation de section et suivant un ligne oblique par rapport à la force appliquée. Le raccourcissement axial est faible.

Quelque soit le type d'essai mécanique retenu, le module élastique et la contrainte à la rupture augmentent avec le taux de charges en fibres indépendamment de l'état d'orientation des fibres. Car même si le facteur d'orientation diminue avec l'augmentation du taux de charges, un accroissement des propriétés mécaniques est observé. Les figures IV.B.12 et IV.B.13 décrivent l'évolution des propriétés mécaniques en traction en fonction du taux de charges. Les variations des propriétés mécaniques en flexion et en compression sont indiquées par les figures IV.B.14, IV.B.15, IV.B.16 et IV.B.17.

IV.B.2.2 - Influence du rapport de forme des fibres

Lorsque l'on augmente le rapport de forme des fibres, on constate une diminution du module élastique et de la contrainte à la rupture (figure IV.B.18). Ceci est dû au fait que pour un taux de fibres donné, le facteur d'orientation diminue avec la longueur des fibres. Quelque soit le taux de fibres et pour des longueurs supérieures ou égales à 500 µm, la distribution des fibres est quasiment isotrope. L'augmentation de la longueur des fibres ne se traduit pas forcément par une amélioration des propriétés mécaniques. L'augmentation des propriétés mécaniques des matériaux composites avec la longueur des fibres n'est effective que dans le cas où il y a conservation du facteur d'orientation. Cette hypothèse est quasiment irréalisable dans le cas de matériaux composites obtenus par notre technique de moulage.

Si les fibres ne sont pas alignées dans la direction de sollicitation mécanique, on ne peut pas utiliser pleinement leurs propriétés mécaniques propres. Pour chaque fibre, il faut faire intervenir un facteur réducteur qui tient compte de son orientation par rapport à la direction de sollicitation. Ce facteur est prédominant par rapport à celui qui tient compte de la longueur des fibres.

Des comportements identiques sont observés lors des essais en flexion et en compression (figures IV.B.19 et IV.B.20).

IV.B.2.3 - Influence du traitement de surface

Si les fibres de carbone ne bénéficient d'aucun traitement de surface (ensimage), on réduit les propriétés mécaniques du matériau composite (figure IV.B.21). La diminution la plus significative concerne la contrainte à la rupture. Le module élastique varie très peu en fonction du traitement de surface de la fibre. L'ensimage favorise l'adhésion à l'interface fibre/matrice. Cette interface étant peu sollicitée dans le domaine élastique, elle a peu d'influence sur le module élastique. Par contre aux grandes déformations, cette zone est fortement sollicitée en cisaillement et on comprend donc son influence sur la contrainte à la rupture.

Lors des essais en flexion et en compression, un comportement analogue à celui en traction est mis en évidence. La contrainte à la rupture diminue si les fibres n'ont aucun traitement de surface (figures IV.B.22 et IV.B.23). Par contre, les modules élastiques varient très faiblement en fonction du traitement de surface.

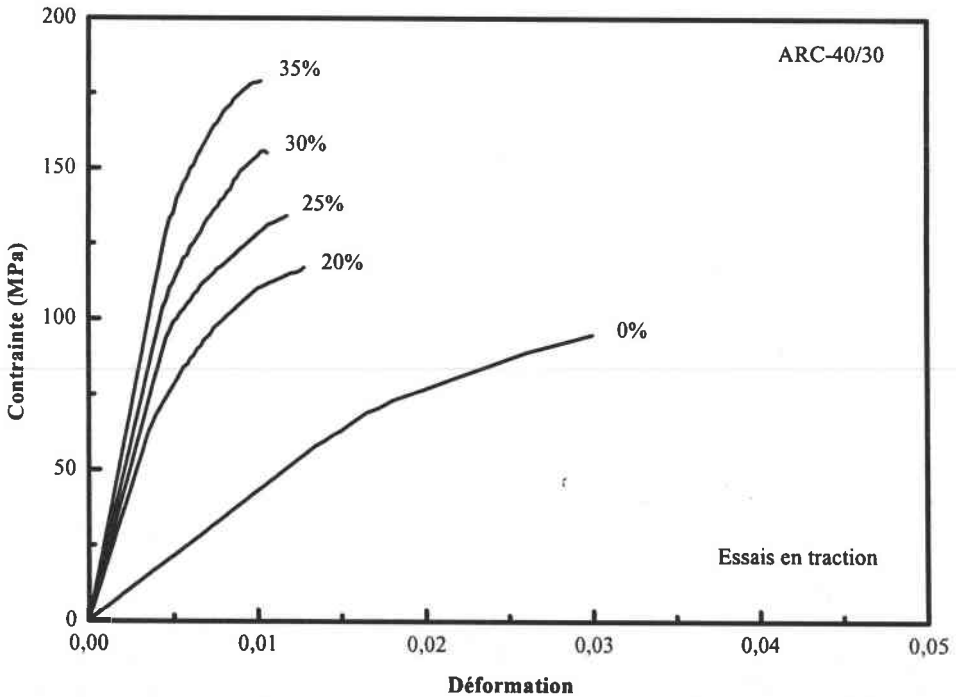


Figure IV.B.9 : courbe contrainte/déformation en traction en fonction du taux de charges en fibre de carbone T300-mld (résine ARC-40/30, vitesse d'essai : 1mm/min)

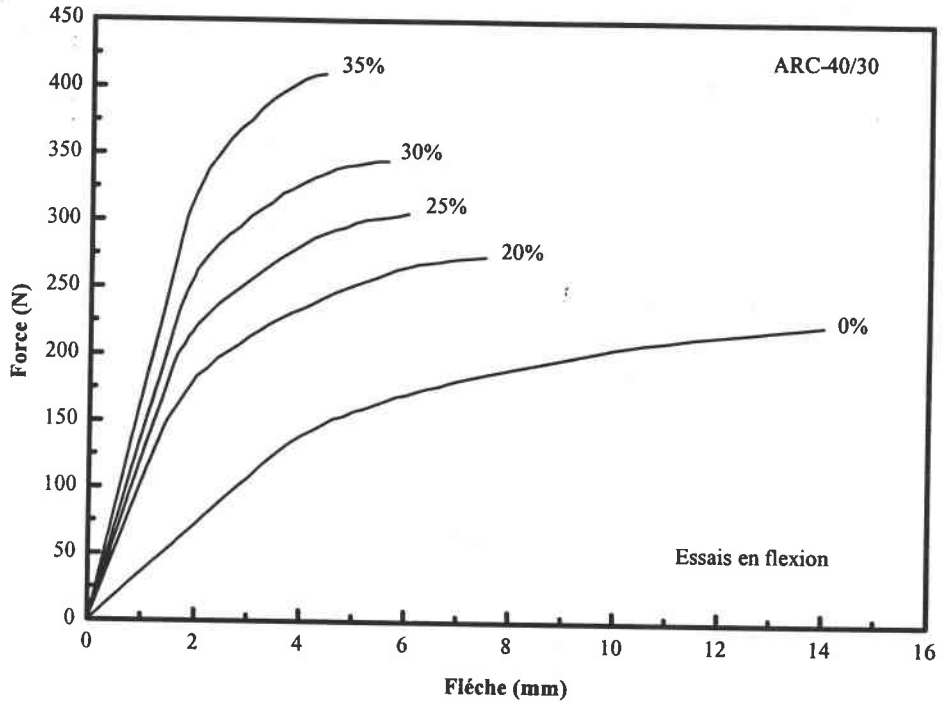


Figure IV.B.10 : courbe force/flèche en flexion en fonction du taux de charges en fibre de carbone T300-mld (résine ARC-40/30, vitesse d'essai : 1mm/min)

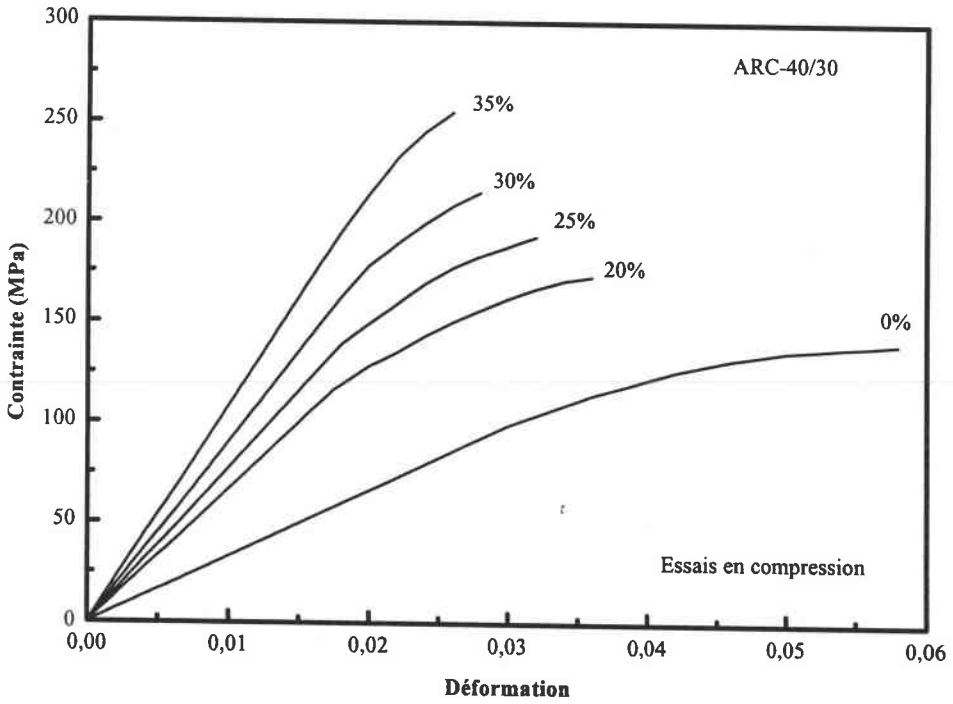


Figure IV.B.11 : courbe contrainte/déformation en compression en fonction du taux de charges en fibre de carbone T300-mld
(résine ARC-40/30, vitesse d'essai : 1mm/min)

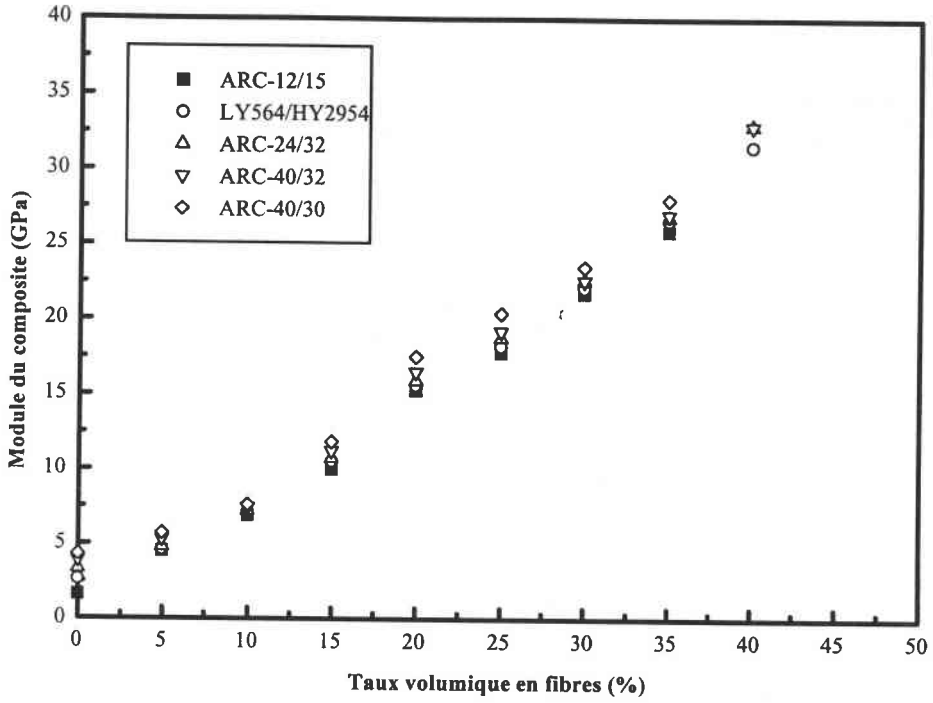


Figure IV.B.12 : Evolution du module élastique en traction en fonction du taux de charges en fibres de carbone T300-mld (vitesse d'essai : 1mm/min)

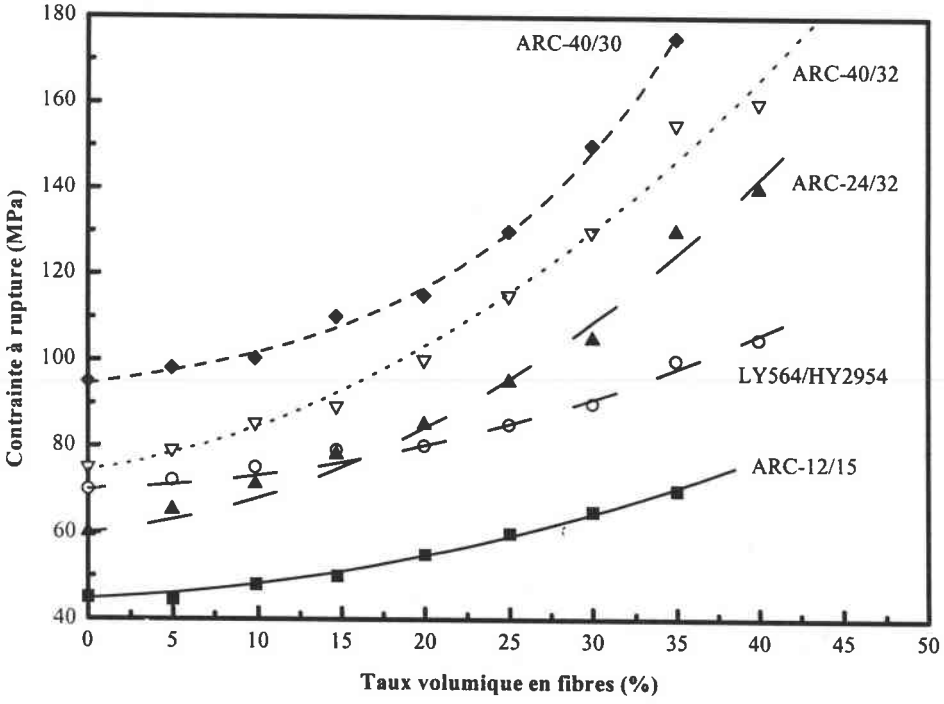


Figure IV.B.13 : Evolution de la contrainte à la rupture en traction en fonction du taux de charges en fibres de carbone T300-mld (vitesse d'essai : 1mm/min)

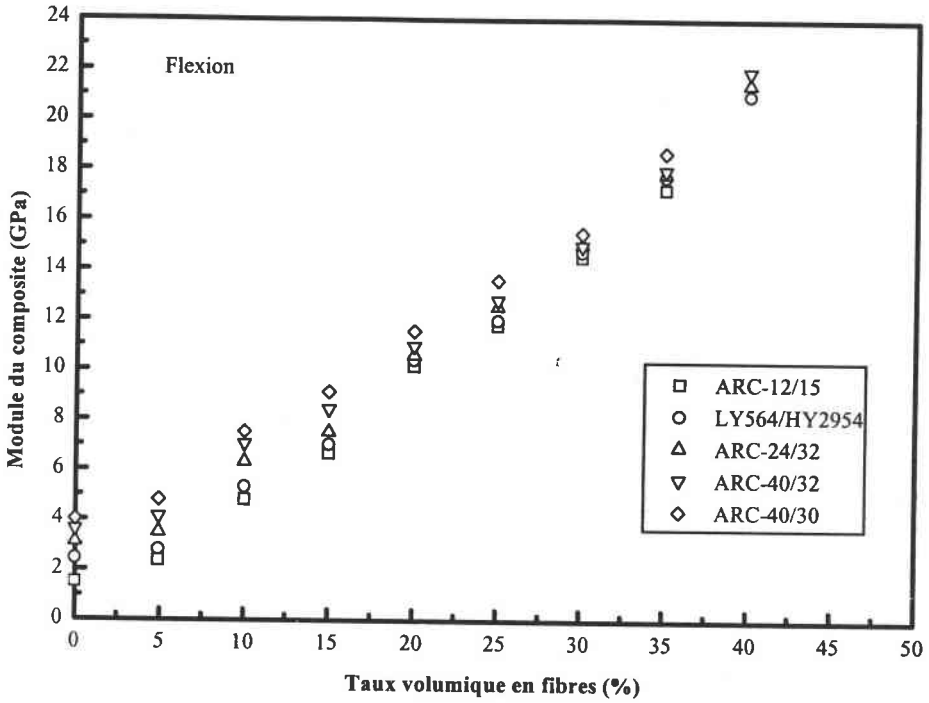


Figure IV.B.14 : Evolution du module élastique en flexion en fonction du taux de charges en fibres de carbone T300-mld (vitesse d'essai : 1mm/min)

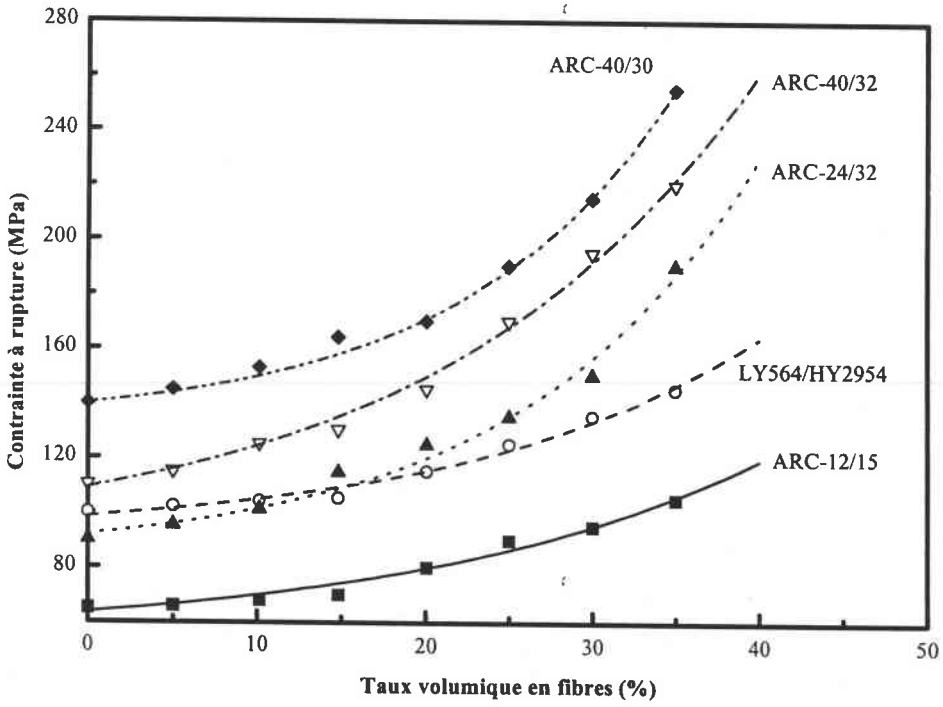


Figure IV.B.15 : Evolution de la contrainte à la rupture en flexion du taux de charges en fibres de carbone T300-mld (vitesse d'essai : 1mm/min)

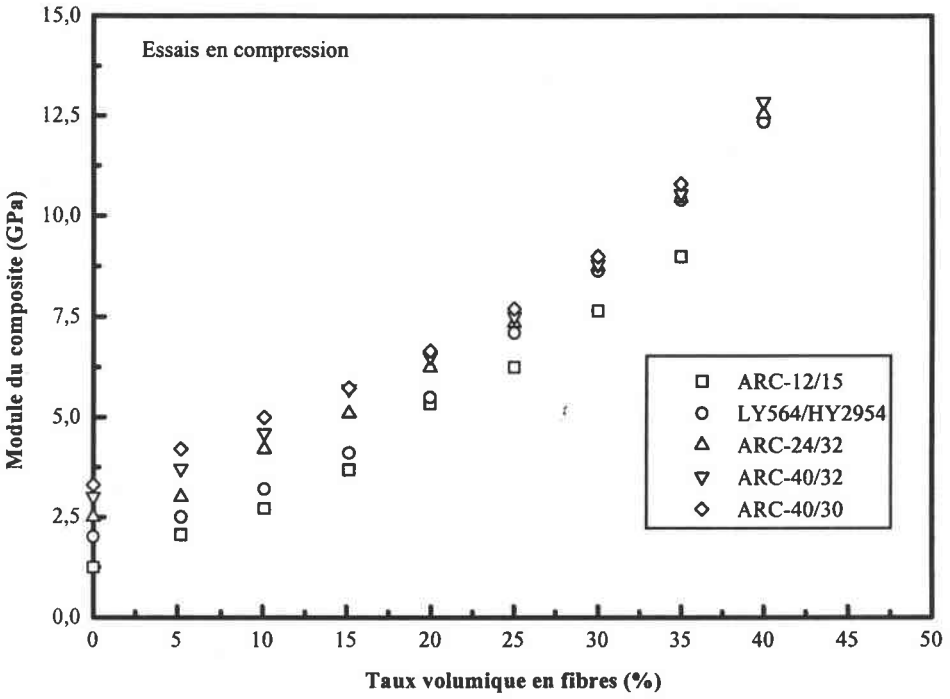


Figure IV.B.16 : Evolution du module élastique en compression en fonction du taux de charges en fibres de carbone T300-mld (vitesse d'essai : 1mm/min)

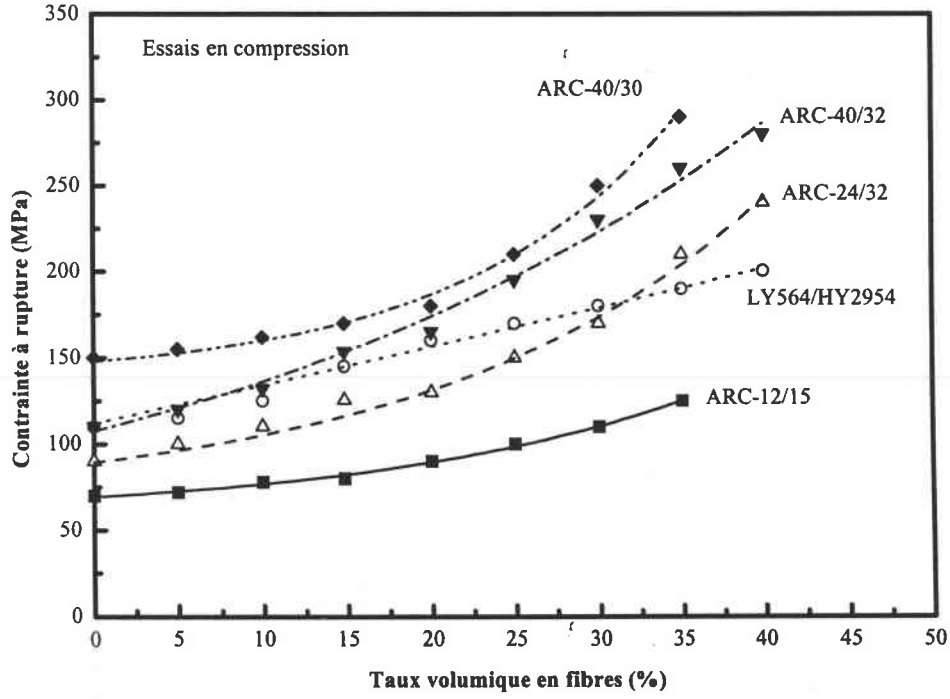


Figure IV.B.17 : Evolution de la contrainte à la rupture en compression en fonction du taux de charges en fibres de carbone T300-mld (vitesse d'essai : 1mm/min)

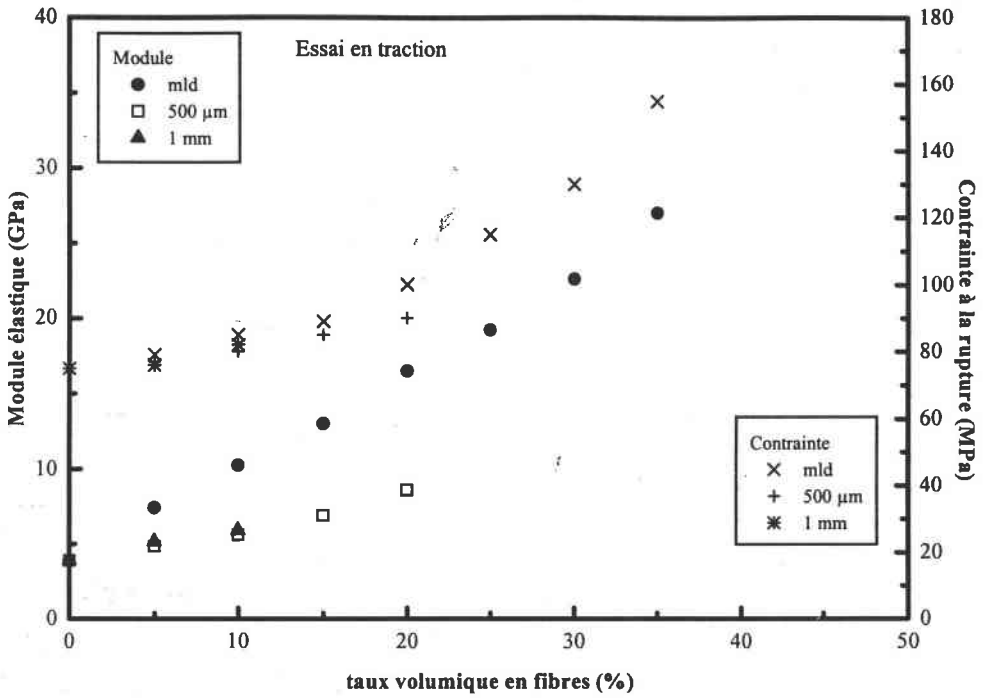


Figure IV.B.18 : Evolution des propriétés mécaniques en traction en fonction du taux de charges en fibres et de la longueur des fibres de carbone T300 (résine ARC-40/32, vitesse d'essai : 1mm/min)

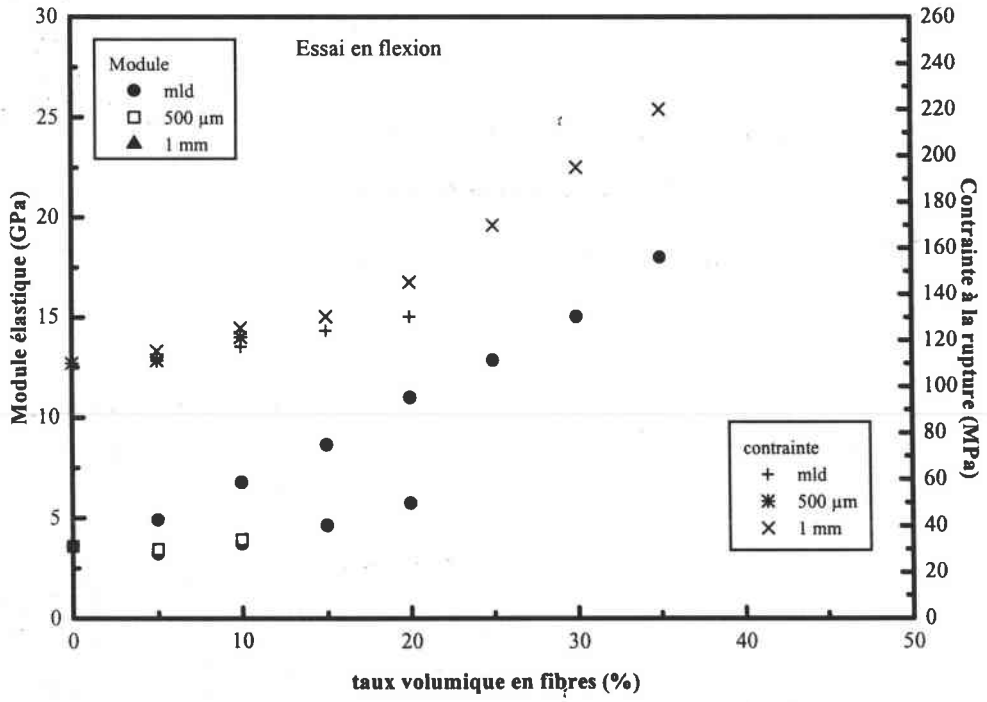


Figure IV.B.19 : Evolution des propriétés mécaniques en flexion en fonction du taux de charges en fibres et de la longueur des fibres de carbone T300 (résine ARC-40/32, vitesse d'essai : 1mm/min)

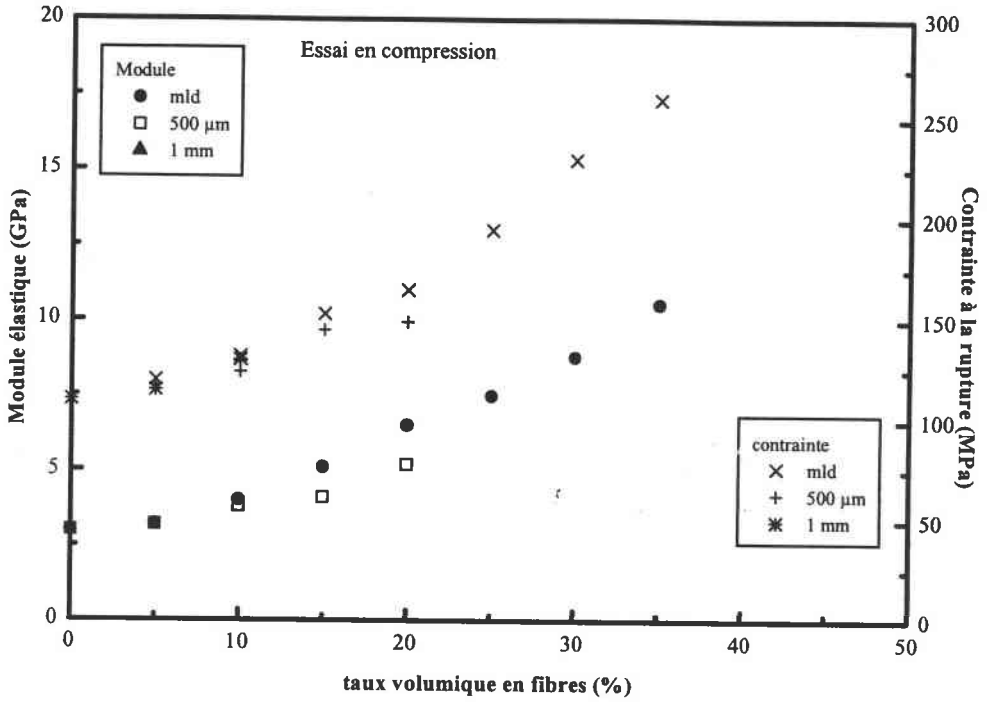


Figure IV.B.20 : Evolution des propriétés mécaniques en compression en fonction du taux de charges en fibres et de la longueur des fibres de carbone T300 (résine ARC-40/32, vitesse d'essai : 1mm/min)

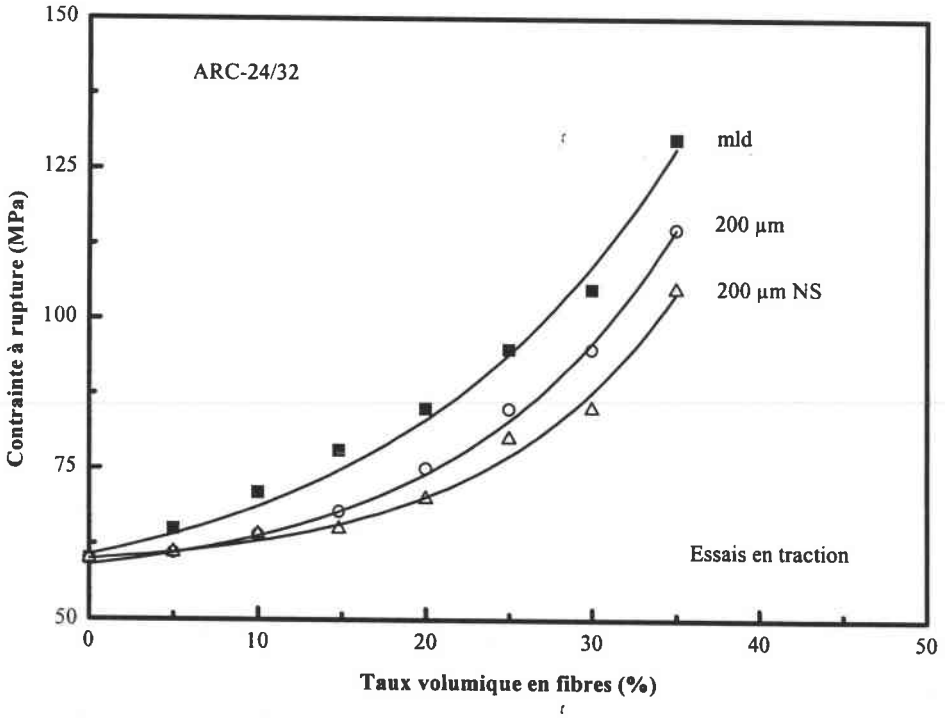


Figure IV.B.21 : Evolution des propriétés mécaniques en traction en fonction du traitement de surface des fibres de carbone T300 (résine ARC-24/32, vitesse d'essai : 1mm/min)

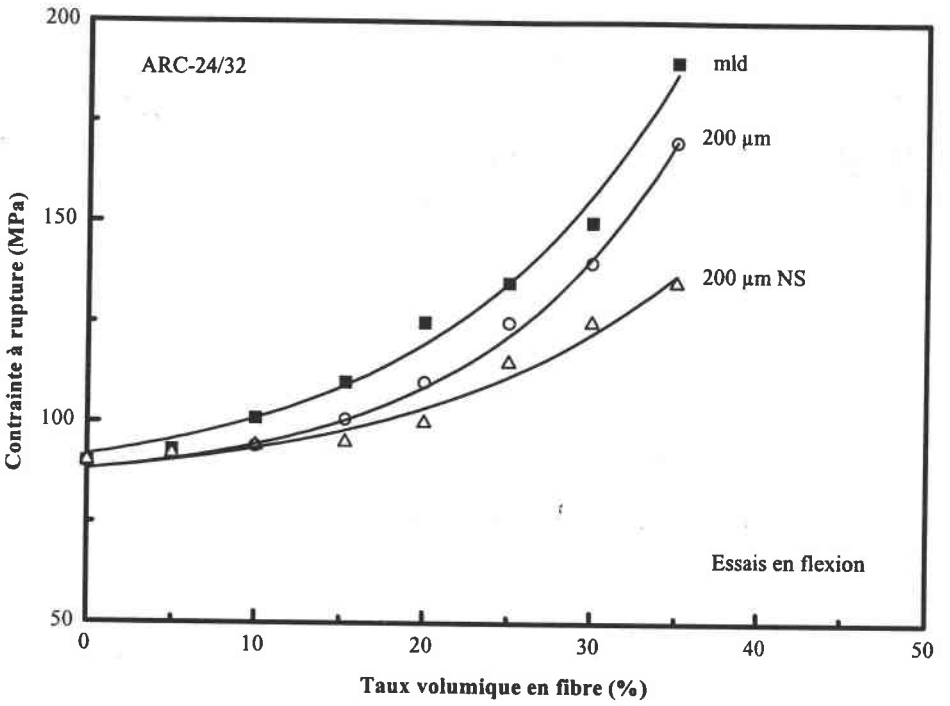


Figure IV.B.22 : Evolution des propriétés mécaniques en flexion en fonction du traitement de surface des fibres de carbone T300
(résine ARC-24/32, vitesse d'essai : 1mm/min)

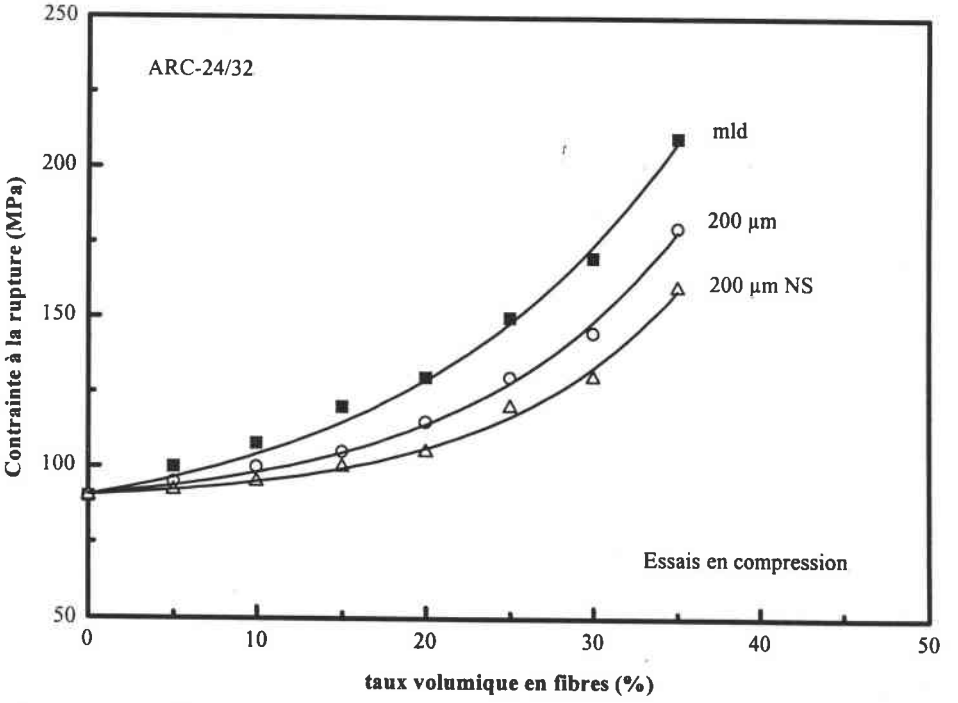


Figure IV.B.23 : Evolution des propriétés mécaniques en compression en fonction du traitement de surface des fibres de carbone T300
(résine ARC-24/32, vitesse d'essai : 1mm/min)

IV.B.2.4 - Influence de la matrice

Pour un taux fixé en fibres de carbone T300-mld, les propriétés de la matrice polymère interviennent sur le comportement mécanique des matériaux composites. Le module élastique en traction du matériau composite évolue faiblement en fonction de la matrice utilisée (figure IV.B.24).

Les contraintes à la rupture en traction des matériaux composites varient fortement en fonction de la valeur du module élastique en traction de la matrice polymère (figure IV.B.25). La contrainte à la rupture croît avec le module élastique de la matrice polymère à condition que la déformation à la rupture ε_m de la matrice soit supérieure à celle des renforts ε_f (résine ARC-40/38, point 10 de la figure IV.B.25). Cette résine époxyde (ARC-40/38) à une déformation à la rupture (0,8%) inférieure à celle des fibres (1,2%). La matrice se fissure avant que les fibres ne soient totalement chargées.

Par contre, la contrainte à la rupture de la matrice n'a aucune influence sur la contrainte à la rupture des matériaux composites. La résine ARC-24/32 possède une contrainte à la rupture (60MPa) inférieure à celle de la résine LY564/HY2954 (70 MPa) alors que le matériau composite élaboré avec ARC-24/32 a une contrainte à la rupture supérieure à celle du matériau élaboré avec LY564/HY2954.

Un comportement similaire se produit pour les essais en flexion et en compression (figures IV.B.26 et IV.B.27). Si l'étude est réalisée avec des fibres de carbone T300-200, la contrainte à la rupture augmente également avec le module élastique de la matrice polymère (figure IV.B.28).

La corrélation entre module élastique de la matrice polymère et contrainte à la rupture du matériau composite est expliquée par la longueur critique l_c des fibres. Cette longueur critique est la longueur qui permet le chargement maximum des fibres lors d'une sollicitation. La rupture du matériau s'effectue alors plutôt par rupture des fibres que par cisaillement. On entend par cisaillement, le cisaillement de l'interface ou le cisaillement dans la matrice. Elle est fonction du rapport entre module de la fibre et module de la matrice. Elle diminue lorsque le module élastique de la matrice augmente (tableau IV.B.2).

Résines	E_m (MPa)	l_c (µm)
ARC-12/15	1600	197,2
AY103/HY991	2100	172,2
LY564/HY2954	2600	154,7
RE1820/DE1825S	3100	141,7
ARC-24/32	3300	137,3
ARC-40/39	3600	131,5
ARC-40/32	3900	126,3
ARC-40/34	4010	124,6
ARC-40/35	4150	122,5
ARC-40/30	4300	120,3
ARC-40/33	4600	116,3
ARC-40/38	4900	112,7

Tableau IV.B.2 : Influence du module de la matrice E_m sur la longueur critique l_c

Les fibres de carbone T300-mld et T300-200 ont une longueur moyenne proche des longueurs critiques données dans le tableau IV.B.2. La distribution en longueur des ces fibres est comprise entre 5µm et 600µm. En fonction du module élastique de la matrice, un certain pourcentage de fibres a une longueur inférieure à la longueur critique correspondant à la matrice utilisée (figure IV.B.29). Ce pourcentage augmente avec la diminution du module de la matrice et il est inefficace pour la contrainte à la rupture du matériau composite.

Dans le cas des fibres de carbone T300-mld, la situation idéal serait d'avoir une matrice époxyde ayant un module élastique important et une déformation à la rupture supérieure à celle des fibres (1.2%). Cet objectif est atteint avec la résine ARC-40/33 (E = 4600 MPa, $\varepsilon_m = 2,1\%$).

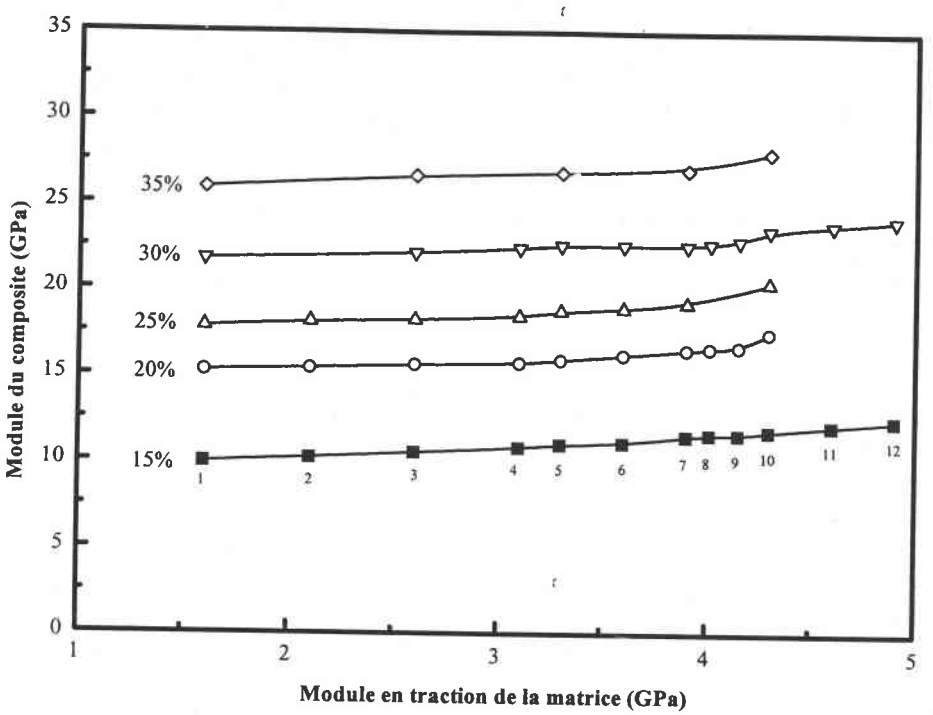


Figure IV.B.24 : Influence de la matrice sur le module en traction du matériau composite (fibres de carbone T300-mld, vitesse d'essai : 1mm/min)

n°	Résines	E_m (MPa)
1	ARC-12/15	1600
2	AY103/HY991	2100
3	LY564/HY2954	2600
4	RE1820/DE1825S	3100
5	ARC-24/32	3300
6	ARC-40/39	3600
7	ARC-40/32	3900
8	ARC-40/34	4010
9	ARC-40/35	4150
10	ARC-40/30	4300
11	ARC-40/33	4600
12	ARC-40/38	4900

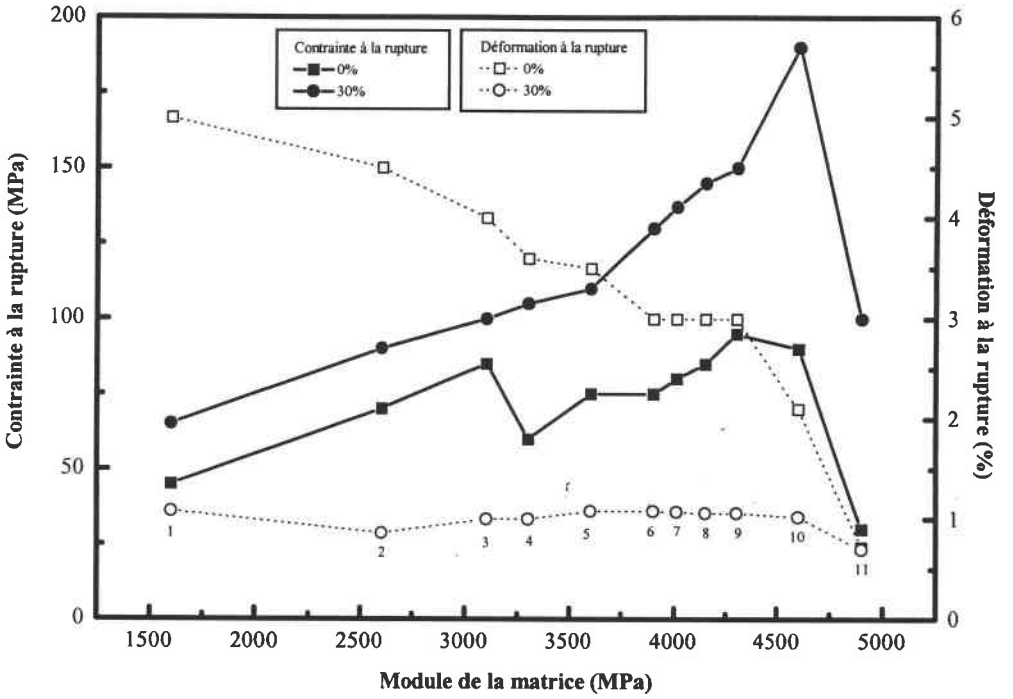


Figure IV.B.25 : Influence de la matrice sur la contrainte à la rupture en traction du matériau composite (fibres de carbone T300-mld, vitesse d'essai : 1mm/min)

n°	Résines	E_m (MPa)
1	ARC-12/15	1600
2	LY564/HY2954	2600
3	RE1820/DE1825S	3100
4	ARC-24/32	3300
5	ARC-40/39	3600
6	ARC-40/32	3900
7	ARC-40/34	4010
8	ARC-40/35	4150
9	ARC-40/30	4300
10	ARC-40/33	4600
11	ARC-40/38	4900

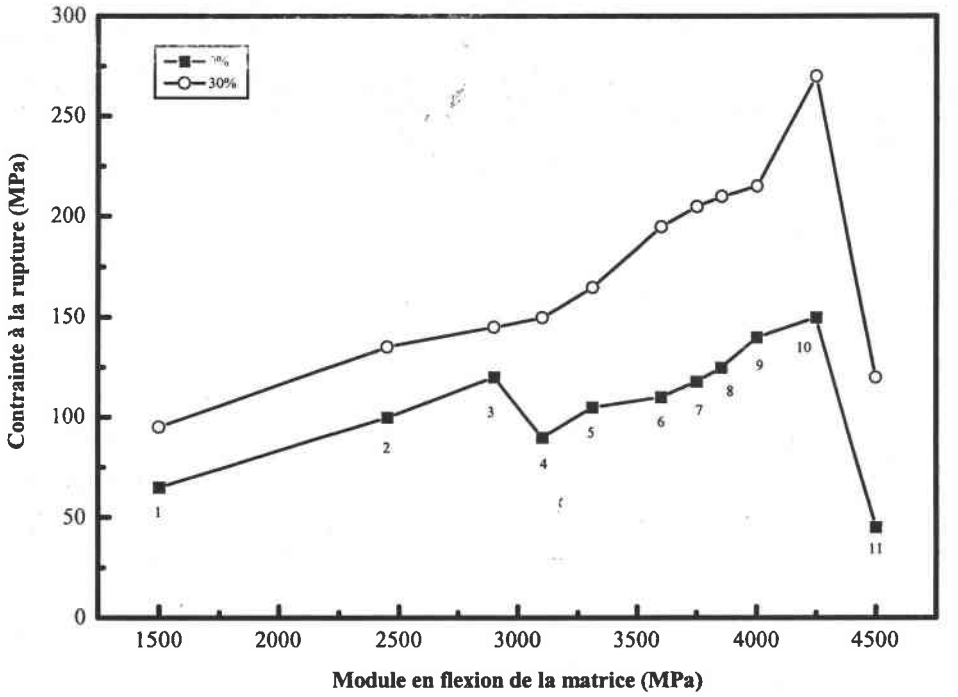


Figure IV.B.26 : Influence de la matrice sur la contrainte à la rupture en flexion du matériau composite (fibres de carbone T300-mld, vitesse d'essai : 1mm/min)

n°	Résines	E_m (MPa)
1	ARC-12/15	1500
2	LY564/HY2954	2450
3	RE1820/DE1825S	2900
4	ARC-24/32	3100
5	ARC-40/39	3310
6	ARC-40/32	3600
7	ARC-40/34	3750
8	ARC-40/35	3850
9	ARC-40/30	4000
10	ARC-40/33	4250
11	ARC-40/38	4500

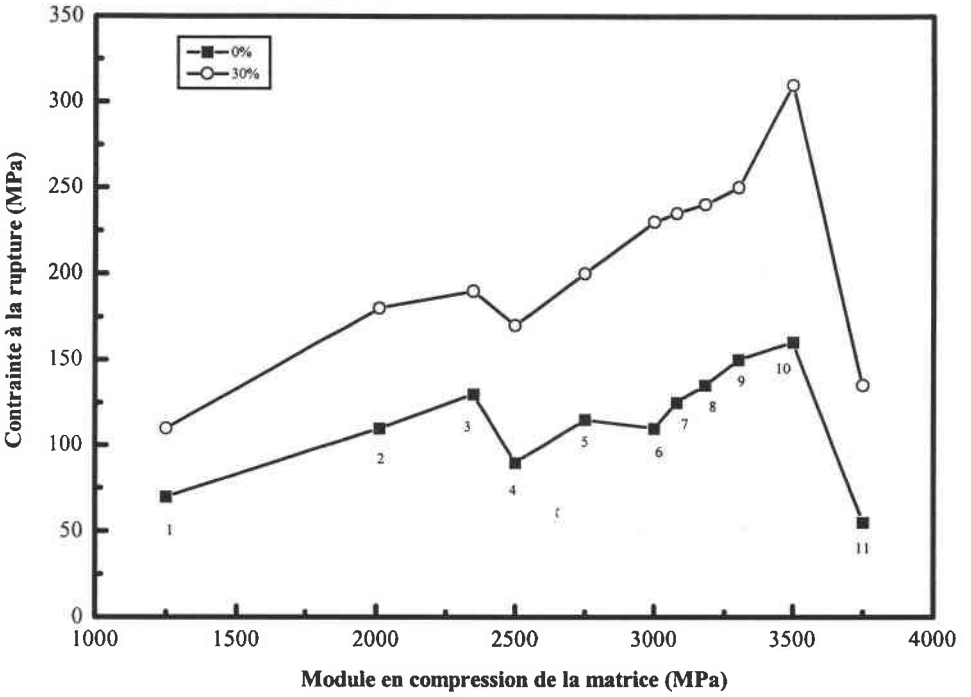


Figure IV.B.27 : Influence de la matrice sur la contrainte à la rupture en compression du matériau composite (fibres de carbone T300-mld, vitesse d'essai : 1mm/min)

n°	Résines	E_m (MPa)
1	ARC-12/15	1250
2	LY564/HY2954	2010
3	RE1820/DE1825S	2350
4	ARC-24/32	2500
5	ARC-40/39	2750
6	ARC-40/32	3000
7	ARC-40/34	3080
8	ARC-40/35	3180
9	ARC-40/30	3300
10	ARC-40/33	3500
11	ARC-40/38	3750

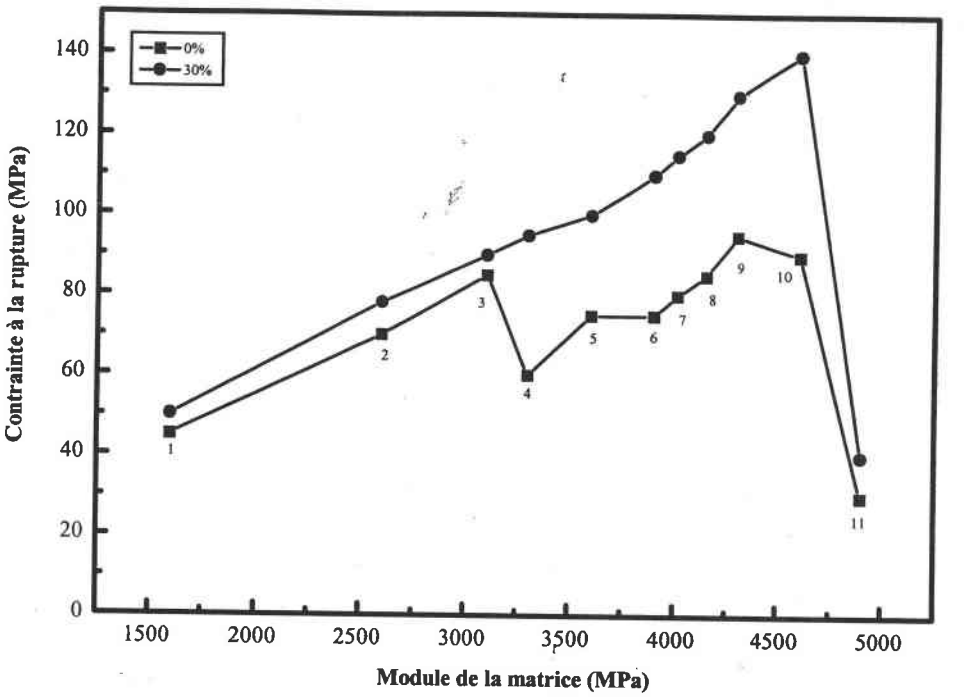


Figure IV.B.28 : Influence de la matrice sur la contrainte à la rupture en traction du matériau composite (fibres de carbone T300-200, vitesse d'essai : 1mm/min)

n°	Résines	E_m (MPa)
1	ARC-12/15	1600
2	LY564/HY2954	2600
3	RE1820/DE1825S	3100
4	ARC-24/32	3300
5	ARC-40/39	3600
6	ARC-40/32	3900
7	ARC-40/34	4010
8	ARC-40/35'	4150
9	ARC-40/30	4300
10	ARC-40/33	4600
11	ARC-40/38	4900

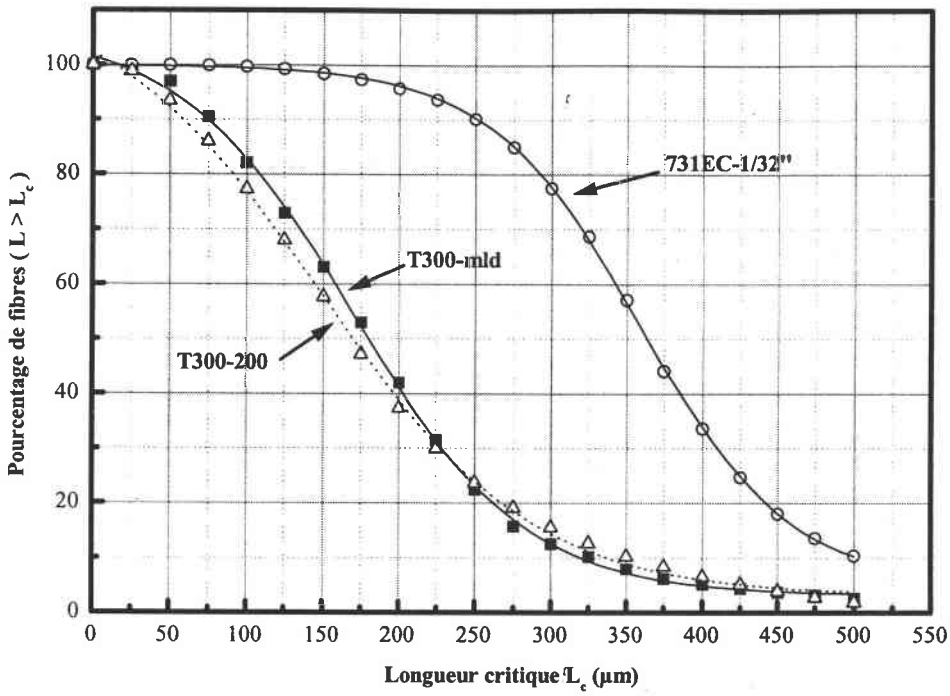


Figure IV.B.29 : Pourcentage de fibres de longueur supérieure à la longueur critique l_c en fonction du type de fibres.

IV.B.2.5 - Influence de la technique de mélange

IV.B.2.5.1 - Influence du vide et des ultrasons

La technologie d'homogénéisation utilisée lors de la phase de mélange de la résine avec les renforts a une grande influence sur le comportement mécanique des matériaux composites élaborés.

L'application d'un vide lors de la phase de mélange permet le dégazage du mélange composite et améliore la contrainte à la rupture du matériau composite pour les forts taux de charges (tableau IV.B.3).

Si le mélange est simplement effectué par une action mécanique, la contrainte à la rupture augmente pour un taux de charges allant jusqu'à 15%, puis diminue avec des taux supérieurs. A partir de 15%, le taux de porosité augmente dans le matériau composite, d'où

une ruine beaucoup plus rapide lors de l'application d'une contrainte élevée (grande déformation du matériau).

Le module élastique du matériau composite varie faiblement lorsque l'on utilise le vide lors de la phase de mélange (tableau IV.B.4). Le taux de porosité ne semble avoir aucune influence sur l'évolution du module élastique du matériau composite car la déformation reste faible.

L'utilisation des ultrasons au cours du mélange conduit à une forte augmentation des propriétés mécaniques. Cette technique n'a aucune influence sur les propriétés mécanique de la résine. Dès que l'on charge la résine avec des fibres, les effets des ultrasons sont d'autant plus grands que le taux de charges est plus important. Détruire les agrégats de fibres revient donc à réduire les zones de défauts dans le matériau composite. L'état d'orientation des agrégats est néfaste aux propriétés d'ensemble du matériau composite en diminuant l'état d'orientation général. Ces agrégats de fibres peuvent jouer le rôle de pièges à bulles d'air. Ils correspondent également à des zones de concentrations de contraintes donc à des points d'initiation de fissures.

V_f	Aucun traitement			vide			vide + ultrasons		
	traction	flexion	compression	traction	flexion	compression	traction	flexion	compression
0	75	110	110	75	110	110	75	110	110
5	78	114	120	78	115	120	79	115	120
10	84	120	129	84	120	129	85	125	132
15	87	125	140	88	126	140	89	130	153
20	85	107	120	94	139	150	100	145	165
25	71	83	95	106	150	170	115	170	195
30	53	64	78	110	165	175	130	195	230
35	42	51	65	120	180	190	155	220	260
40	35	43	52	140	210	225	160	255	280

Tableau IV.B.3 : Influence de la technique de mélange sur les contraintes à la rupture du matériau composite (résine ARC-40/32, vitesse d'essai : 1 mm/min)

V_f	Aucun traitement			vide			vide + ultrasons		
	traction	flexion	compression	traction	flexion	compression	traction	flexion	compression
0	3,9	3,6	3	3,9	3,6	3	3,9	3,6	3
5	6,5	4,08	3,2	6,5	4,19	3,2	7,4	4,88	3,2
10	9,4	6,1	4	9,4	6,2	4	10,25	6,75	4
15	11,9	7,85	4,6	11,9	7,85	4,8	13	8,6	5,1
20	15,7	10,3	5,3	15,7	10,3	5,4	16,5	10,95	6,5
25	18,1	11,8	6,7	18,1	12	6,7	19,2	12,8	7,5
30	21,2	14	7,5	21,2	14	7,5	22,6	15	8,8
35	26,7	17,5	9	26,7	17,7	8,9	27	18	10,55
40	31,4	20,6	9,9	31,4	20,8	10,08	32,9	21,95	12,85

Tableau IV.B.4 : Influence de la technique de mélange sur les modules élastiques du matériau composite (résine ARC-40/32, vitesse d'essai : 1 mm/min)

IV.B.5.2 - Influence de l'ajout de microbilles

Dans le cas de matrices polymères, les modifications des propriétés mécaniques par l'ajout de 1% de microbilles sont fonction du type de microbilles utilisé. Des gammes complètes en diamètre de microbilles en verre plein (microperl, SOVITEC) où de microbilles creuses (K1, 3M) ont été utilisées.

Dans les essais en traction avec les microbilles pleines K1, on obtient un gain sur la contrainte à la rupture. Avec les microbilles creuses microperl, une contrainte à la rupture inférieure à celle de la matrice est observée (tableau IV.B.5).

En compression, la contrainte à la rupture avec les billes microperl est supérieure à celle mesurée avec les microbilles K1. On note également que dans les deux cas, la contrainte à la rupture mesurée est toujours supérieure à celle de la matrice sans charges.

Les microbilles K1 étant creuses permettent une déformation de la sphère plus importante que dans le cas des microperl. En traction, les microbilles K1 autorisent une

rupture de l'interface microbille/matrice à des contraintes plus élevées que dans le cas des billes microperl. En compression, la déformation plus importante des sphères K1 est plutôt néfaste car elles auront tendance à s'écraser beaucoup plus facilement sous une contrainte moins importante par rapport aux microperl. La rupture de l'interface bille/matrice interviendra ainsi plus rapidement car la bille prendra une forme ellipsoïdale. En flexion, la différence entre les deux types de microbilles est très faible car les deux comportements se compensent.

Que l'on utilise les microbilles K1 où les microperl, les modules élastiques sont supérieurs à ceux de la résine sans charges pour les différents types d'essais mécaniques (tableau IV.B.6).

Dans le cas des matériaux composites à fibres courtes, l'ajout d'un faible taux de microbilles de verre permet d'améliorer les propriétés mécaniques à la rupture (tableau IV.B.7). Ce comportement s'explique essentiellement par le fait que lors de la phase de mélange, l'ajout de microbilles de verre donne un gain en viscosité, d'où diminution du taux de porosité. Ce dernier étant moins important que lors de l'utilisation des ultrasons, la contrainte à la rupture du matériau composite est ainsi améliorée.

L'ajout de microbilles de verre a très peu d'influence sur le module élastique du matériau composite (tableau IV.B.8).

V_f	sans charges	microbilles K1 (1%)	microbilles microperl (1%)
Traction	75	80	70
Flexion	110	115	115
Compression	110	115	120

Tableau IV.B.5 : Influence de l'ajout de microbilles de verre sur la contrainte à la rupture de la résine ARC-40/32 (vitesse d'essai : 1 mm/min, V_b = 1%)

V_f	sans charges	microbilles K1 (1%)	microbilles microperl (1%)
Traction	3900	3955	3950
Flexion	3600	3600	3610
Compression	3000	3050	3080

Tableau IV.B.6 : Influence de l'ajout de microbilles de verre sur le module élastique de la résine ARC-40/32 (vitesse d'essai : 1 mm/min, V_b = 1%)

V_f	Sans charges			microbilles K1 (1%)			microperl (1%)		
	traction	flexion	compression	traction	flexion	compression	traction	flexion	compression
0	75	110	110	80	115	115	70	115	120
5	79	115	120	85	118	126	85	120	125
10	85	125	132	90	129	140	90	130	140
15	89	130	153	95	135	160	95	135	159
20	100	145	165	105	150	185	105	150	185
25	115	170	195	120	180	200	120	180	201
30	130	195	230	140	205	235	140	215	234
35	155	220	260	165	240	266	165	240	267
40	160	255	280	195	270	285	195	270	285

Tableau IV.B.7 : Influence de l'ajout de microbilles de verre sur la contrainte à la rupture des matériaux composites
(résine ARC-40/32, vitesse d'essai : 1 mm/min, V_b = 1%)

V_f	Sans charges			microbilles K1 (1%)			microperl (1%)		
	traction	flexion	compression	traction	flexion	compression	traction	flexion	compression
0	3,9	3,6	3	3,955	3,6	3,05	3,95	3,61	3,08
5	7,4	4,88	3,2	7,5	5	3,4	7,5	5	3,5
10	10,25	6,75	4	10,5	6,9	4,2	10,5	6,9	4,2
15	13	8,6	5,1	13,4	8,8	5,4	13,4	8,8	5,6
20	16,5	10,95	6,5	16,7	11,2	6,8	16,7	11,2	6,8
25	19,2	12,8	7,5	19,45	13	7,55	19,45	13	7,55
30	22,6	15	8,8	23,4	15,5	8,9	23,4	15,5	9
35	27	18	10,55	27,3	18,2	10,7	27,3	18,2	10,55
40	32,9	21,95	12,85	33,05	22,05	13	33,05	22,05	12,85

Tableau IV.B.8 : Influence de l'ajout de microbilles de verre sur le module élastique des matériaux composites
(résine ARC-40/32, vitesse d'essai : 1 mm/min, V_b = 1%)

IV.B.2.6 - Influence des conditions d'essai

Les conditions d'essai telles que la vitesse de déplacement des mords de la machine de traction et la direction de découpe des éprouvettes de traction dans la plaque composite obtenue après la phase de moulage ont une grande influence sur les mesures des propriétés mécaniques du matériau composite. L'augmentation de la vitesse d'essai accentue le comportement fragile de la matrice polymère et du matériau composite (figures IV.B.30, IV.B.31, IV.B.32, IV.B.33, IV.B.34, IV.B.35). Le module élastique et la contrainte à la rupture augmentent avec la vitesse d'essai [Termonia, 1992]. Par contre, la déformation à la rupture diminue lorsque la vitesse d'essai croît.

Si le matériau polymère est contraint trop brusquement, le temps de réponse des chaînes polymères à la sollicitation mécanique est trop long par rapport à la vitesse de déformation appliquée et le mouvement des chaînes polymères les unes par rapport aux autres est quasi inexistant. Le comportement du matériau devient alors fragile. La déformation du matériau est faible. Si le matériau polymère est chargé lentement, les chaînes polymères peuvent se

déployer et bouger les unes par rapport aux autres. Le matériau a alors un comportement ductile et la déformation du matériau est relativement importante.

Le sens de découpe des éprouvettes de traction a également une grande importance car il va intégrer l'état d'orientation dans la plaque. Le sens *parallèle* correspond à la direction de l'écoulement et le sens *perpendiculaire* correspond à la direction perpendiculaire à la direction d'écoulement imposée lors de la phase de moulage (figure IV.B.36).

Sans charges, la direction de préparation des éprouvettes de traction n'a aucune influence sur les propriétés mécaniques en traction de la matrice polymère. Les propriétés mécaniques de la matrice époxyde sont isotropes dans la plaque composite (figures IV.B.37, IV.B.38 et IV.B.39).

Lorsque la fraction volumique en fibres est relativement faible (< 20%), on remarque une modification significative des propriétés mécaniques selon que l'on réalise les éprouvettes suivant la direction parallèle où suivant la direction perpendiculaire.

Selon la direction perpendiculaire, les propriétés mécaniques en traction et en flexion sont inférieures comparées à celles de la direction parallèle. L'état d'orientation des fibres est préférentiellement celui de la direction de l'écoulement. Dans le cas d'un composite chargé à 20% en fibres de carbone T300-mld (F_p = 0,4), entre propriétés mécaniques parallèles et perpendiculaires existe un facteur de 1,6 pour les contraintes à la rupture et un facteur de 1,7 pour les modules élastiques (Figures IV.B.40 et IV.B.41).
Les essais en compression montrent un gain en propriétés mécaniques pour la direction perpendiculaire (Figure IV.B.42). Si les fibres sont préférentiellement alignées perpendiculairement à la direction de sollicitation, le phénomène de flambage des fibres est moindre que dans le cas où celles-ci sont alignées parallèlement à cette sollicitation. Les limites à la rupture du matériau sont alors beaucoup plus difficiles à atteindre.

Pour des fractions volumiques plus importantes, la distribution en orientation devient de plus en plus isotrope. Les propriétés mécaniques sont relativement homogènes dans la plaque composite. Les différences entre direction parallèle et direction perpendiculaire diminuent. Dans le cas d'un composite chargé à 30% en fibres de carbone T300-mld (F_p =

0,28), le rapport entre les propriétés mécaniques parallèles et perpendiculaire est de 1,2 pour les contraintes et 1,16 pour les modules élastiques (figures IV.B.43, IV.B.44 et IV.B.45).

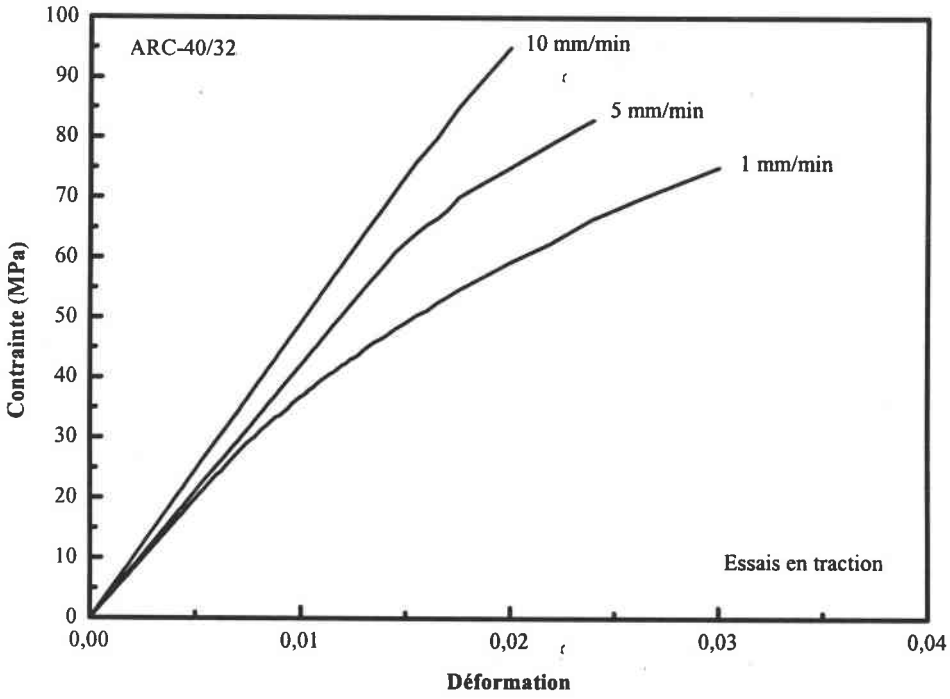


Figure IV.B.30 : Influence de la vitesse d'essai sur les propriétés mécaniques en traction de la résine époxyde ARC-40/32

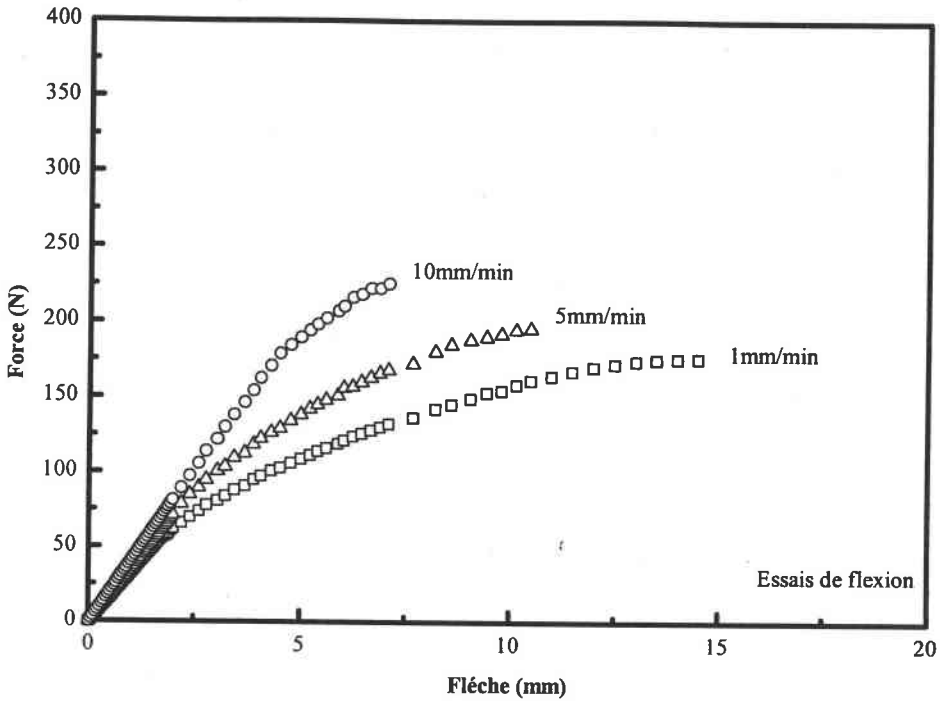


Figure IV.B.31 : Influence de la vitesse d'essai sur les propriétés mécaniques en flexion de la résine époxyde ARC-40/32

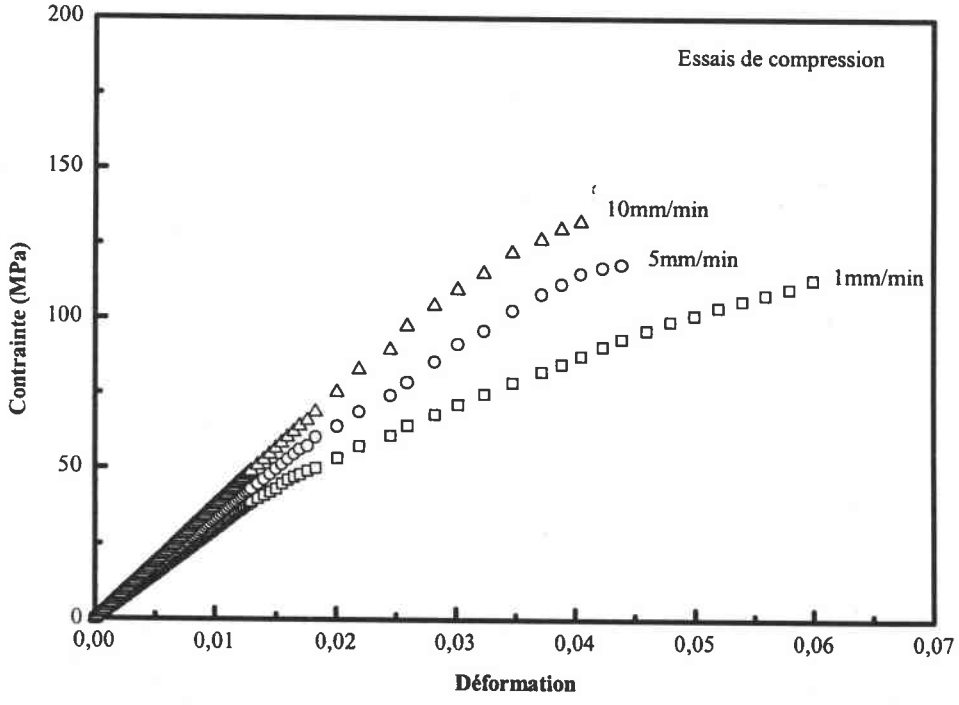


Figure IV.B.32 : Influence de la vitesse d'essai sur les propriétés mécaniques en compression de la résine époxyde ARC-40/32

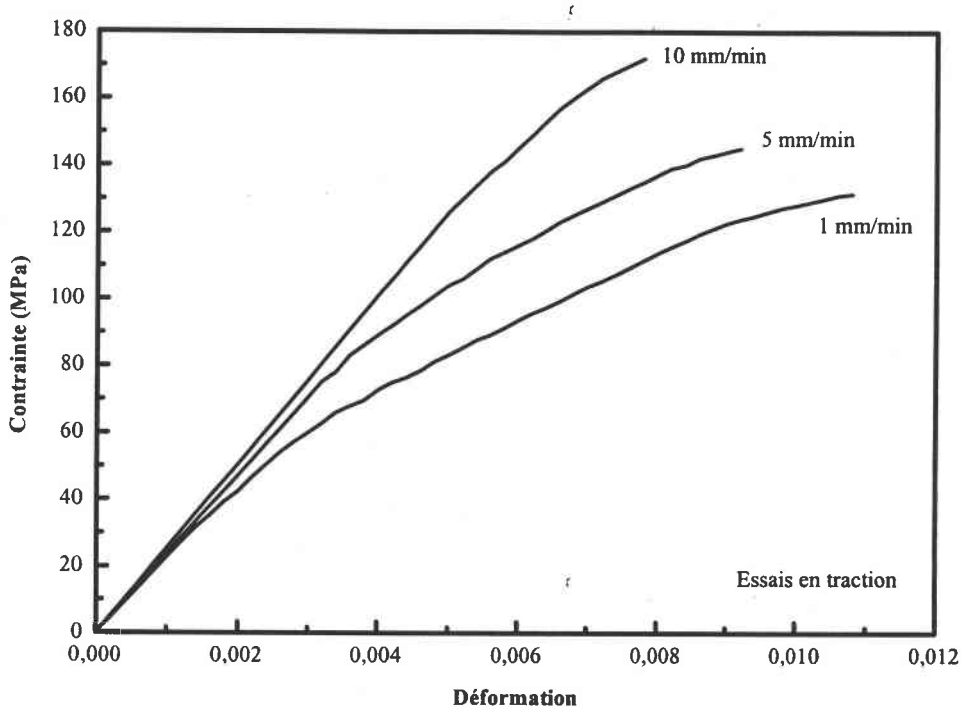


Figure IV.B.33 : Influence de la vitesse d'essai sur les propriétés mécaniques en traction de la résine époxyde ARC-40/32 chargée avec 30% de fibres de carbone T300-mld

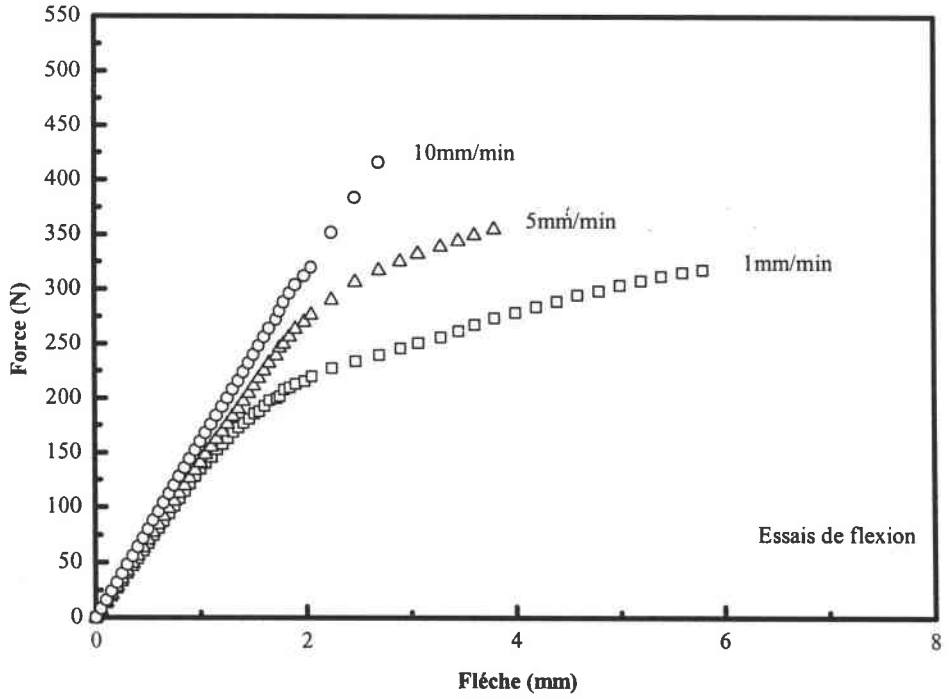


Figure IV.B.34 : Influence de la vitesse d'essai sur les propriétés mécaniques en flexion de la résine époxyde ARC-40/32 chargée avec 30% de fibres de carbone T300-mld

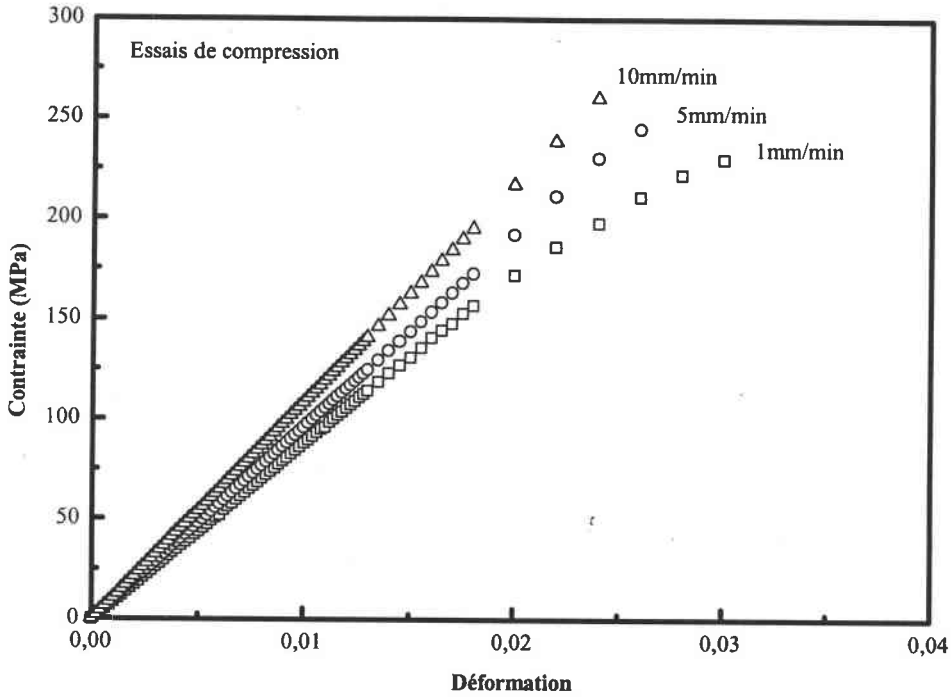


Figure IV.B.35 : Influence de la vitesse d'essai sur les propriétés mécaniques en compression de la résine époxyde ARC-40/32 chargée avec 30% de fibres de carbone T300-mld

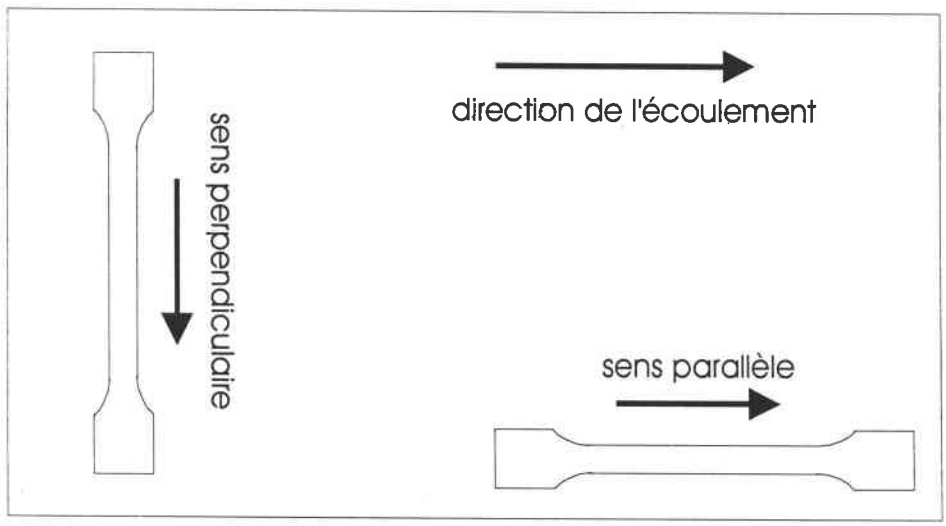


Figure IV.B.36 : Représentation des deux orientations principales de découpes des éprouvettes d'essais mécaniques dans la plaque composite.

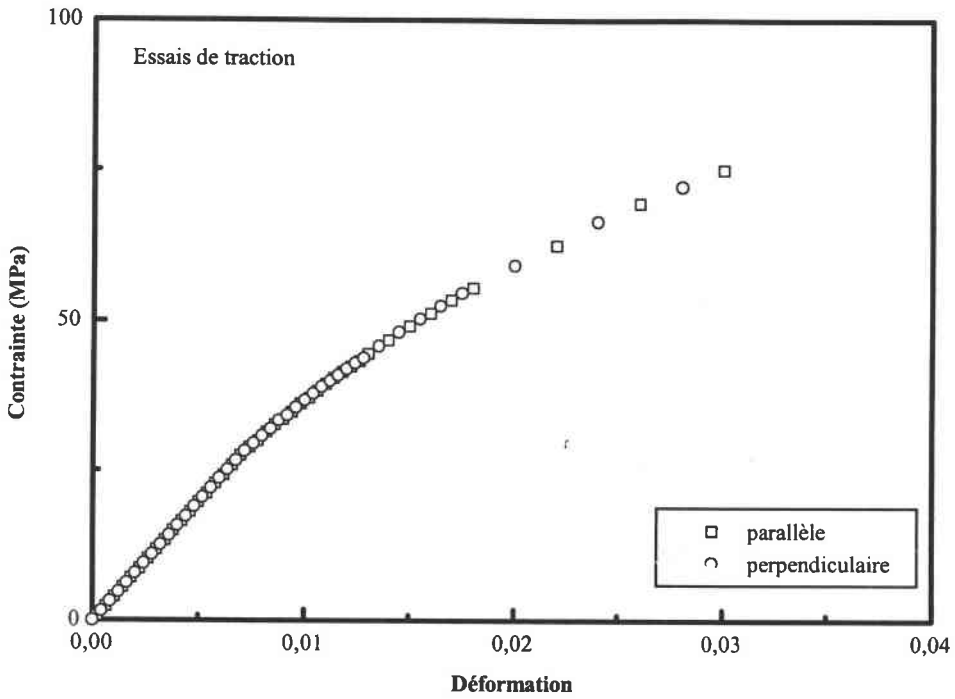


Figure IV.B.37 : Influence de la direction de découpes des éprouvettes de traction sur les propriétés mécaniques de la résine époxyde ARC-40/32.

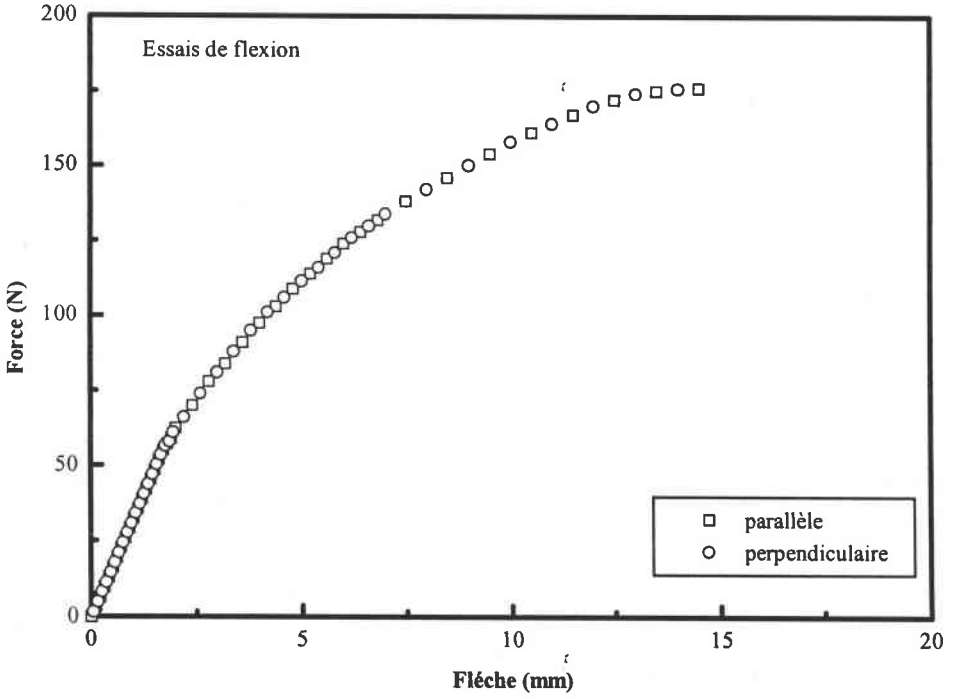


Figure IV.B.38 : Influence de la direction de découpes des éprouvettes de flexion sur les propriétés mécaniques de la résine époxyde ARC-40/32.

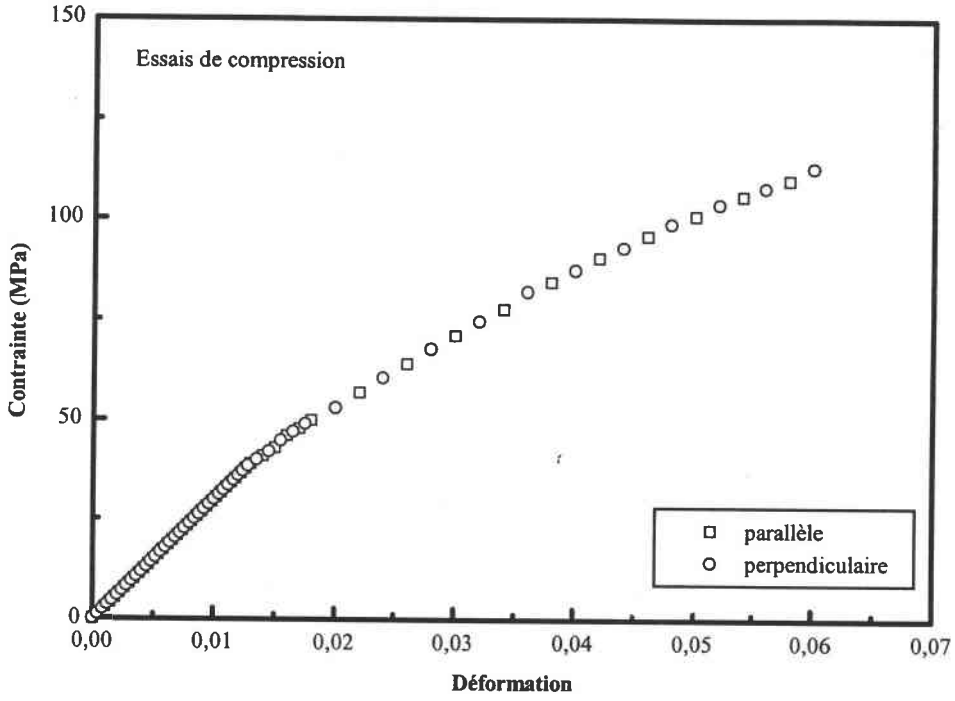


Figure IV.B.39 : Influence de la direction de découpes des éprouvettes de compression sur les propriétés mécaniques de la résine époxyde ARC-40/32.

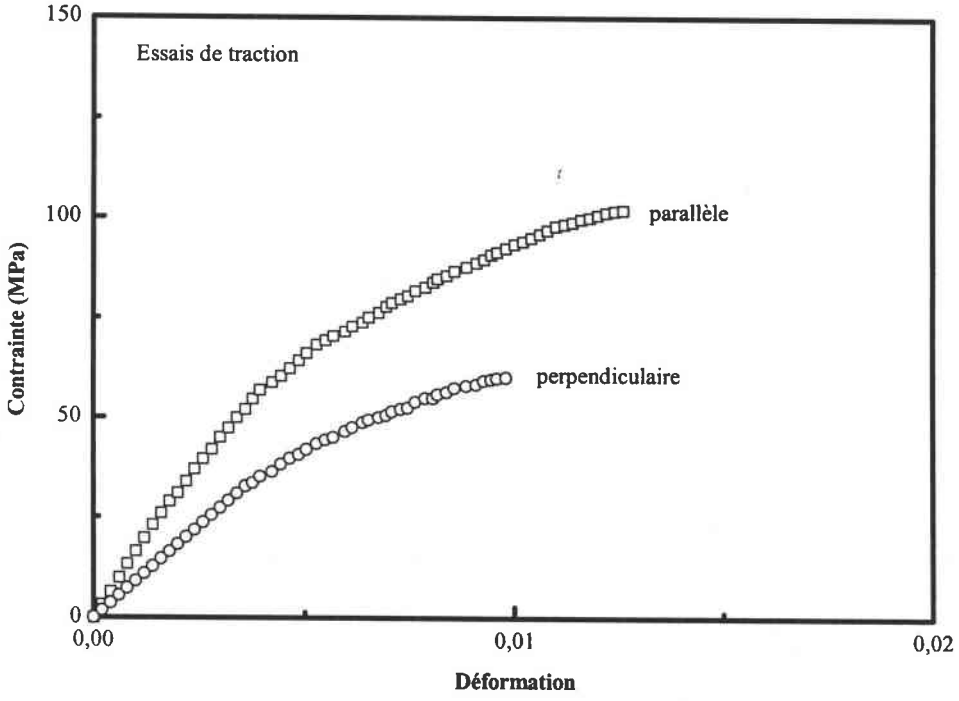


Figure IV.B.40 : Influence de la direction de découpes des éprouvettes de traction sur les propriétés mécaniques de la résine époxyde ARC-40/32 chargées à 20% de fibres de carbone T300-mld ($F_p = 0,4$).

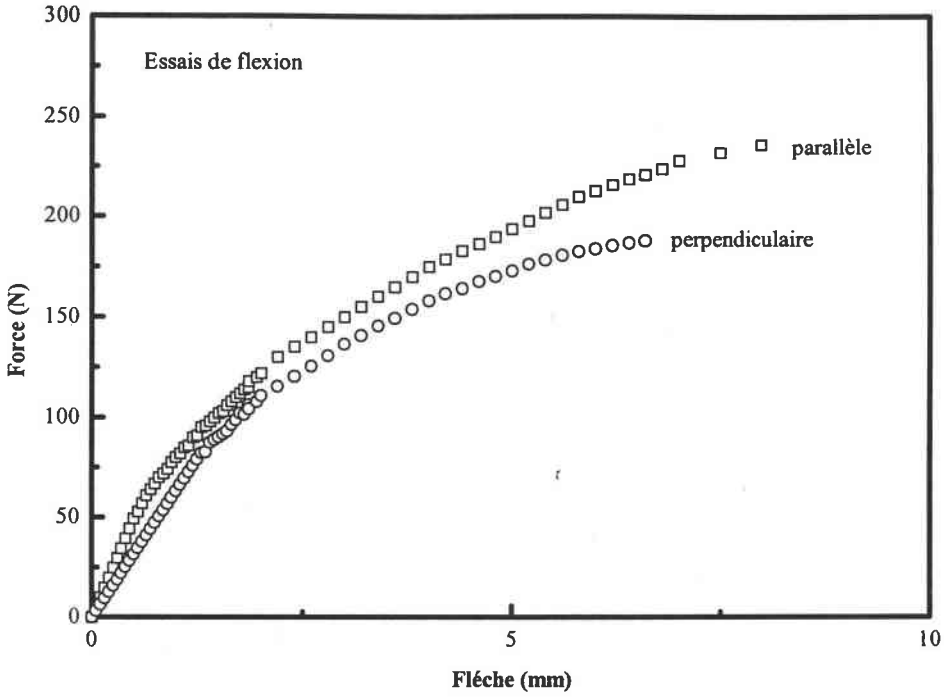


Figure IV.B.41 : Influence de la direction de découpes des éprouvettes de flexion sur les propriétés mécaniques de la résine époxyde ARC-40/32 chargées à 20% de fibres de carbone T300-mld ($F_p = 0,4$).

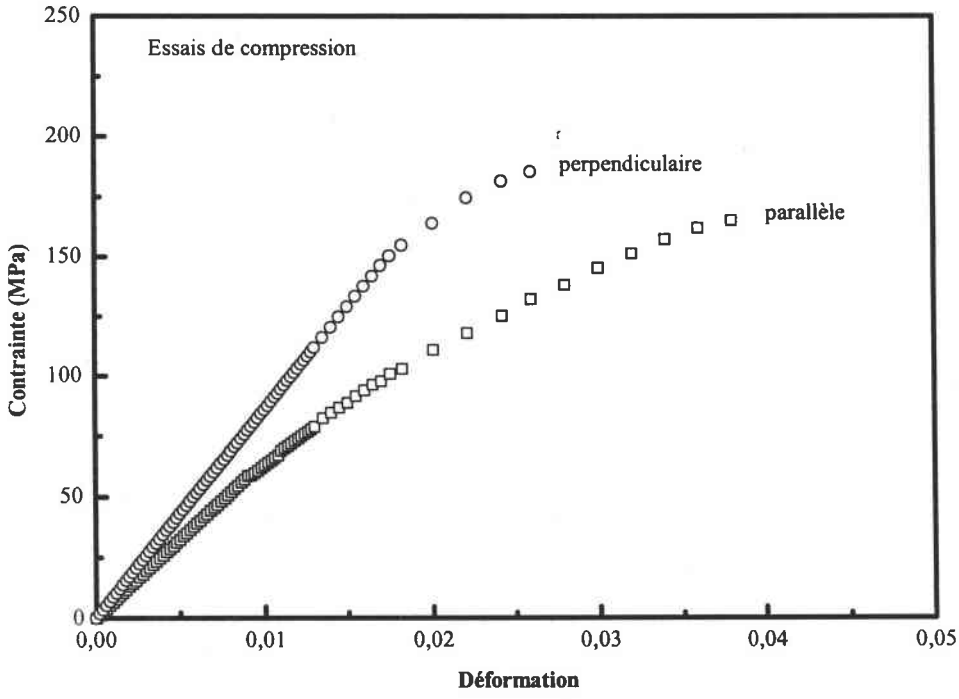


Figure IV.B.42 : Influence de la direction de découpes des éprouvettes de compression sur les propriétés mécaniques de la résine époxyde ARC-40/32 chargées à 20% de fibres de carbone T300-mld ($F_p = 0,4$).

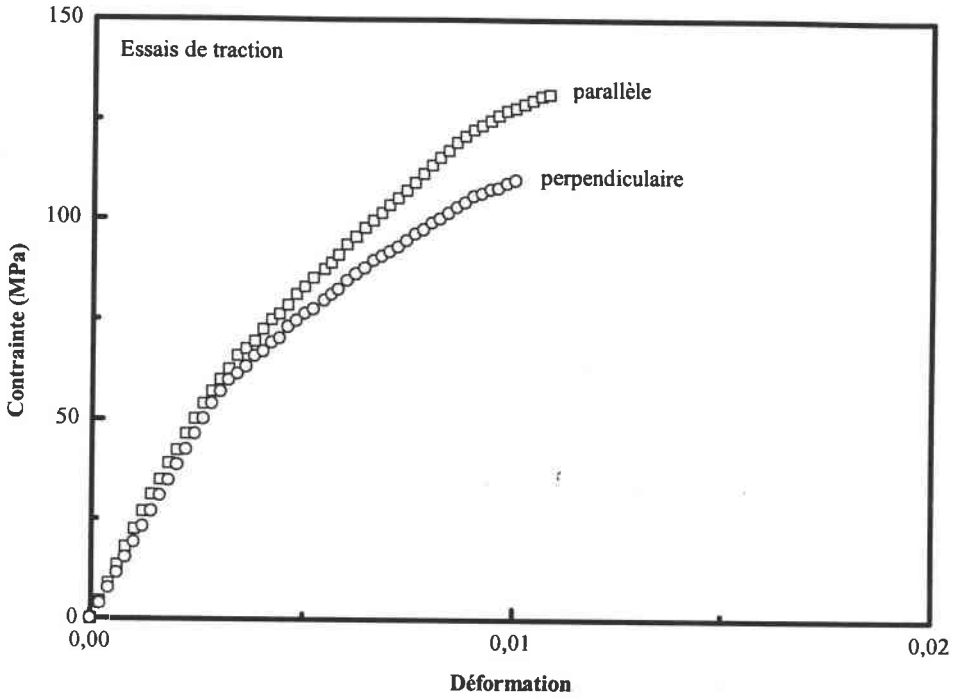


Figure IV.B.43 : Influence de la direction de découpes des éprouvettes de traction sur les propriétés mécaniques de la résine époxyde ARC-40/32 chargées à 30% de fibres de carbone T300-mld (F_p = 0,28).

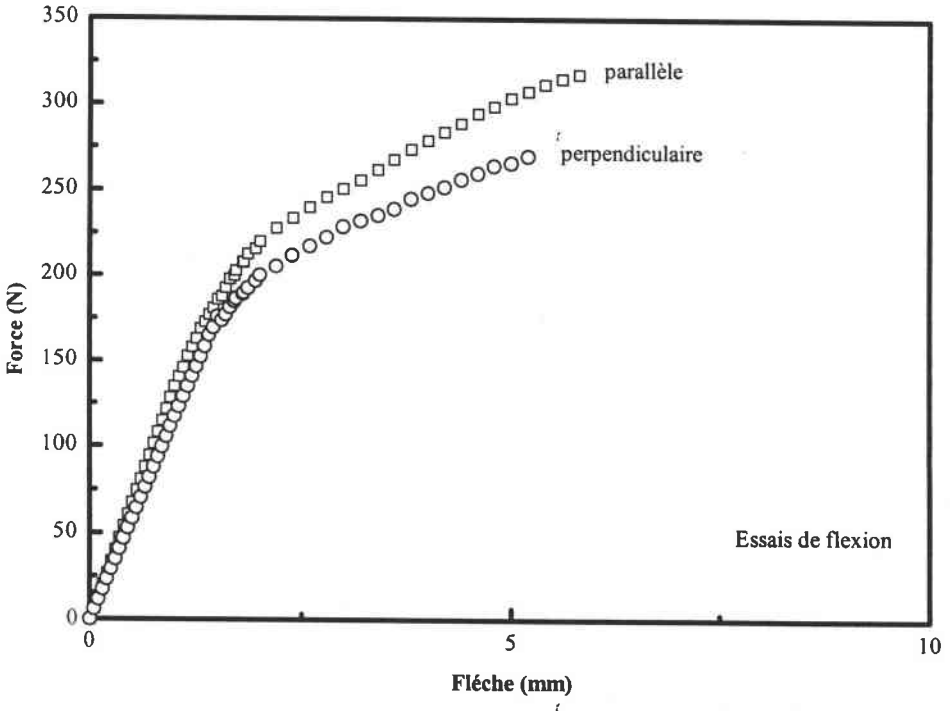


Figure IV.B.40 : Influence de la direction de découpes des éprouvettes de flexion sur les propriétés mécaniques de la résine époxyde ARC-40/32 chargées à 30% de fibres de carbone T300-mld (F_p = 0,28).

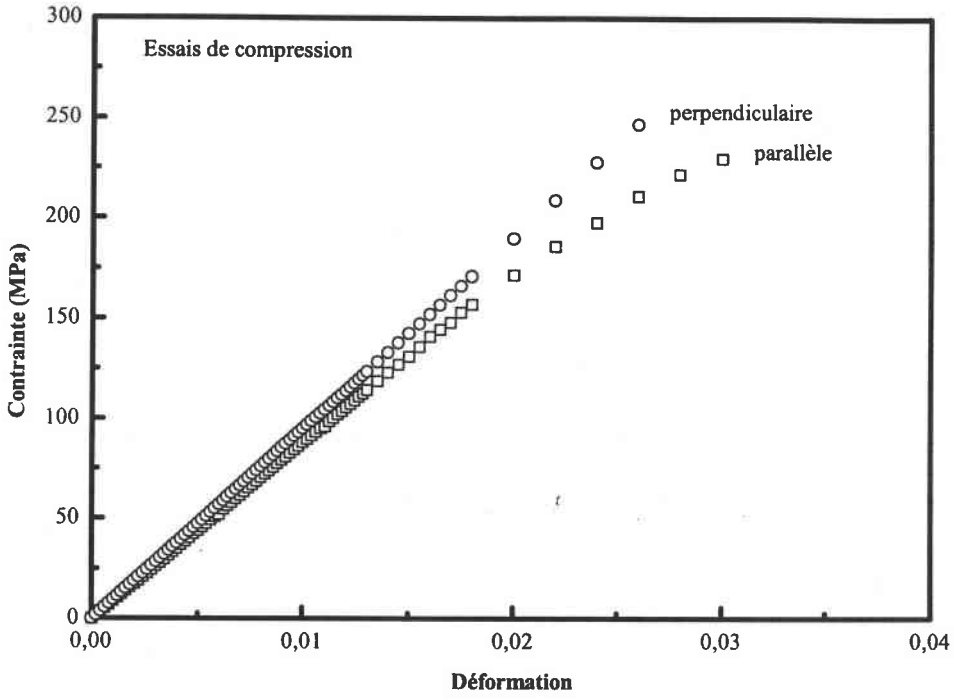


Figure IV.B.40 : Influence de la direction de découpes des éprouvettes de compression sur les propriétés mécaniques de la résine époxyde ARC-40/32 chargées à 30% de fibres de carbone T300-mld ($F_p = 0,28$).

IV.C - Conclusions

L'étude du comportement mécanique des matériaux composites à fibres courtes a permis de vérifier les comportements prédits par les différents travaux antérieurs, à savoir :

- les propriétés mécaniques augmentent avec la fraction volumique en fibres,

- le traitement de surface des fibres permet un gain en contrainte à la rupture des matériaux composites.

Il a été possible de mettre également en évidence que l'augmentation de la longueur des fibres ne se traduit pas forcément par un gain en propriétés mécaniques et que les facteurs prédominants pour les propriétés mécaniques sont :

- l'état d'orientation des fibres dans la matrice polymère,
- leur fraction volumique.

L'augmentation des propriétés mécaniques avec la longueur des fibres n'est effective que si l'état d'orientation des fibres est conservé. Cette condition est quasiment inexistante dans la réalité. En effet, de part la technique de moulage employée lors de la mise en forme des matériaux composites, l'état d'orientation devient de plus en plus isotrope lorsque la longueur des fibres augmente. Une perte de l'orientation des fibres suivant la direction de sollicitation se traduit par une diminution des propriétés mécaniques.

Le module élastique de la matrice polymère est un facteur déterminant pour les propriétés à la rupture des matériaux composites lorsque la longueur des fibres est proche de la longueur critique l_c. Dans ce cas, la contrainte à la rupture du matériau composite augmente avec le module de la matrice à condition que celle-ci est une déformation à la rupture supérieure à celle des fibres.

L'idéal est donc d'introduire des renforts de longueur proche de la longueur critique. Cette longueur est fonction du module élastique de la matrice et produit une viscosité de mélange relativement faible. L'utilisation de fibres beaucoup plus longues se fait au détriment de la

viscosité du mélange composite sans apporter d'améliorations significatives au niveau des propriétés mécaniques.

L'ajout d'un faible taux de microbilles améliore les propriétés mécaniques des matériaux composites à fibres courtes car il diminue le taux de porosité grâce à une diminution de la viscosité lors de la phase de moulage.

Les conditions d'essai ont une grande influe fortement le comportement mécanique des matériaux composites à matrice polymère. L'augmentation de la vitesse d'essai va modifier les propriétés mécaniques et accentuer le caractère fragile du matériau composite. Il est donc nécessaire de définir une vitesse de référence pour comparer les différents matériaux.

De même, pour les faibles taux de fibres, la direction de découpe des éprouvettes dans la plaque composite implique des variations sensibles des propriétés mécaniques mesurées. Lorsque le taux en fibres est faible (<15%), les fibres vont s'orienter suivant l'écoulement appliqué lors de la phase de moulage. L'état d'orientation final va induire une anisotropie des propriétés mécaniques. Pour les forts taux de charges (>15%), l'état d'orientation est isotrope et les propriétés mécaniques sont relativement homogène dans la plaque composite.

Les différentes techniques de mélanges n'ont aucune influence sur les propriétés de la matrice polymère. Par contre l'utilisation des ultrasons et du vide permet une diminution du taux de porosité et un gain en propriétés mécaniques.

IV.D - Bibliographie

ADVANI S.G., TUCKER III C.L. (1987). "The use of tensors to discribe and predict fiber orientation in orientation in short fiber composites". Journal of Rheology, vol.31, p.751.

AGARWAL B.D., GIARE G.S. (1981). "Crack growth resistance of short-fibre composites : I - Influence of fibre concentration, specimen tickness and with". Fibre Science and Technology, vol.15, p.283.

AGARWAL B.D., GIARE G.S. (1982). "Influence of the properties of the matrix material on the fracture toughness of short-fiber composites". Material Science and Engineering, vol.52, p.139.

AHMED S., JONES F.R. (1990). "A review of particulate reinforcement theories for polymer composites". Journal of Materials Science, vol.25, p.4933.

AKAY M., BARKLEY D. (1991). "Fibre oriéntation and mechanical behaviour in reinforced thermoplastic injection mouldings". Journal of Materials Science, vol.26, p.2731.

ALBEROLA N., BAS C., MELE P. (1994). "Composites particulaires : modélisation du comportement viscoélastique assortie du concept de percolation". Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris, vol.319, p.157.

ANDREWS M.C., DAY R.J., HU X., YOUNG R.J. (1992). "Dependence of fibre strain on orientation angle for off-axis fibres in composites". Journal of Materials Science Letter, vol.11, p.1344.

BERRYMAN J.G., BERGE P.A. (1995). "Critique of two explicite schemes for estimating elastic properties of multiphase composites". Mechanic of Materials, vol.2, p.149.

BERTHELOT J.M. (1982). "Effect of fibres misalignement on the elastic properties of oriented discontinuous fibre composites". Fibre Science and Technology, vol.17, p.25.

BERTHELOT J.M. (1992). "Matériaux Composites". Edition Masson.

BERTHELOT J.M., CUPCIC A., BROU K.A. (1993). "Stress distribution and effective longitudinal Young's modulus of unidirectional discontinuous fibre composites". Journal of Composites Materials, vol.27, p.1391.

BERTHELOT J.M., EL AOUFI L., CUPCIC A. (1994). "Comportement mécanique en traction longitudinale d'un composite unidirectionnel à fibres discontinues". Compte Rendu des 9ièmes JNC, p.265.

BOGOEVA G.G., MADER E., HAUßLER, SAHRE K. (1995). "Parameters affecting the interface properties in carbon fibre/epoxy systems". Composites, vol.26, p.103.

BUDIANSKI B. (1965). "On the elastic moduli of some heterogeneous materials". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.13, p.223.

CALLISTER W.D. (1994). "Materials Science and engineering : an introduction". Edition John Wiley & Sons, 3rd edition.

CARLING M.J., WILLIAMS J.G. (1990). "Fiber length distribution on the fracture of short-fiber composites". Polymer Composites, vol.11, p.307.

CHEN C.-H., CHENG C.-H. (1996). "Effective elastic moduli of misoriented short-fiber composites". International Journal of Solids Structures, vol.33, n°17, p.2519.

CHEN H.R., SU X.F., WILLIAMS F.W. (1995). "Effect of imperfect interphase on overall average mechanical properties and local stress fields of multiphase composite matreials". Composites, vol.26, p.347.

CHIANG C.R. (1994). "A statistical theory of the tensile strenght of short-fiber-reinforced composites". Composites Science and Technology, vol.50, p.479.

CHOU T.-W., NOMURA S., TAYA M. (1980). "A self-consistent approach to the elastic stiffness of short-fiber composites". Journal of Composite Materials, vol.14, p.178.

CHOY C.L., LEUNG W.P., KOWK K.W., LAU F.P. (1992). "Elastic moduli and thermal conductivity of injection-molded short-fiber-reinforced thermoplastics". Polymer Composites, vol.13, n°2, p.69.

CHRISTENSEN R.M. (1990). "A critical evaluation for a class of micro-mechanics models". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.38, p.379.

CHRISTENSEN R.M., LO K.H. (1979). "Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.27, p.315.

CINQUIN B., CHABERT B., CHAUCHARD J., MOREL E., TROTIGNON J.P. (1989). "Etude d'un composite unidirectionnel polyamide66/fibres de verre E : interface fibre/matrice, présence d'additifs". Matériaux composites à matrice thermoplastique, AMAC, p.61.

COX H.L. (1952). "The elastic and strength of paper and other fibrous materials". British Journal of Physics, vol.53, p.72.

DOW N.F. (1963). "General Electric Compagny : Missile and Space Division". Report n°R63SD61.

DUNN M.L., LEDBETTER H., HEYLIGER P.R., CHOI C.S. (1996). "Elastic constants of textured short-fiber composites". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.44, p.1509.

ESHELBY J.D. (1957). "The determination of the elastic field of an ellipsoïdal inclusion and related problems". Proc. Royal Society of London, vol.A241, p.376.

ESHELBY J.D. (1961). "Elastic inclusions and inhomogeneities". Progress in Solid Mechanics, Sueddon I.N. & Hill R., North Holland Publishing.

FLECHTER A.J., OAKESHOTT J.L. (1994). "Thermal residual microstress generation during the processing of unidirectional carbon fibre/epoxy resin composites : regular fibre arrays". Composites vol.25, n°8, p.797.

FLECHTER A.J., OAKESHOTT J.L. (1994). "Thermal residual microstress generation during the processing of unidirectional carbon fibre/epoxy resin composites : random fibre arrays". Composites vol.25, n°8, p.806.

FOLGAR F., TUCKER III C.L. (1984). "Orientation behavior of fibers in concentrated suspensions". Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol.3, p.98.

FRANCOIS D., PINEAU A., ZAOUI A. (1992). "Comportement mécanique de matériaux : Elasticité et Plasticité". Edition HERMES.

FU S.-Y., LAUKE B. (1996). "Effects of fiber length and fiber orienation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers". Composites Science and Technology, vol.56, p.1179.

FUKUDA H., CHOU T.-W. (1982). "A probabilistic theory of the strength of short-fibre composites with variable fibre length and orientation". Journal of Materials Science, vol.17, p.1003.

FUKUDA H., KAWATA K. (1974). "On Young's modulus of short fibre composites". Fibre Science and Technology, vol.7, p.207.

GALIOTIS C., YOUNG R.J., YEUNG P.H.J., BATCHELDER D.N. (1984). "The study of model polydiacetylene/epoxy composites". Journal of Material Sciences, vol.19, p.3640.

GAY D. (1991). "Matériaux composites", Edition Hermes.

GOSZ M., ACHENBACH J.D. (1993). "Determination of interphase properties of fiber composites from phase velocities of ultrasound". Materials Science and Ingineering, vol.162, p.193.

GUELL D.C., GRAHAM A.L. (1996). "Improved mechanical properties in hydrodynamically aligned, short-fiber composite materials". Journal of Composite Materials, vol.30, p.2.

GUPTA M., WANG, K.K. (1993). "Fiber orientation and mechanical properties of short-fiber-reinforced injection-molded composites : simulation and experimental results". Polymer Composites, vol.14, p.367.

HALPIN J.C., KARDOS J.L. (1972). "Moduli of crystalline polymers employing composite theory". Journal of Applied Physics, vol.43, p.2235.

HALPIN J.C., TSAI S.W. (1969). "Effects of environmental factors on composite materials". AFML-TR, p.67.

HASHIN Z. (1962). "The elastic moduli of heterogeneous materials". Journal of Applied Mechanics, vol.29, p.143.

HASHIN Z. (1983). "Analysis of composites materials - A survey". Journal of Applied Mechanics, vol.50, p.481.

HASHIN Z. (1991). "Thermoelastic properties of particulate composites with imperfect interface". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.39, p.745.

HASHIN Z., ROSEN B.W. (1964)." The elastic moduli of fiber-reinforced materials". Journal of Applied Mechanics, vol.31, p.223.

HASHIN Z., SHTRICKMAN S. (1963). "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.11, p.127.

HILL R. (1963). "Elastic properties of reinforced solids : some theorical principles". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.11, p.357.

HILL R. (1965). "A self-consistent mechanics of composite materials". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.13, p.213.

HIRSH T.D. (1962). "Modulus of elasticity of concrete affected by elastic moduli of cement paste matrix and aggregate". Journal of American Concept Institut, vol.59, p.427.

HITCHEN S.A., OGIN S.L., SMITH P.A. (1995). "Effect of fibre length on fatigue of short carbon fibre/epoxy composite". Composites, vol.26, n°4, p.303.

HOECKER F., FRIEDRICH K., BLUMBERG H., KARGER-KOCSIS J. (1995). "Effects of fiber/matrix adhesion on off-axis mechanical response in carbon fiber/epoxy resin composite". Composites Science and Technology, vol.54, p.317.

HSUEH C.-H. (1992). "Interfacial debonding and fiber pull-out stresses of fiber-reinforced composites". Materials Science and Engineering, vol.154A, p.125.

HSUEH C.-H. (1995). "Modeling of elastic stress transfer in fiber-reinforced composites". Trends in Polymer Science, vol.3, n°10, p.336.

HUANG Y., YOUNG R.J. (1994). "Analysis of the fragmentation test for carbon-fibre/epoxy model composites by means of Raman spectroscopy". Composites Science and Technology, vol.52, p.505.

JAYARAMAN K., KORTSHOT M.T. (1996). "Correction to the Fukuda-Kawata Young's modulus theory and the Fukuda-Chou strength theory for short fibre-reinforced composites materials". Journal of Materials Science, vol.31, p.2059.

JOLY C., GAUTHIER R., CHABERT B. (1994). "Physico-chimie de l'interface dans les matériaux composites polypropylène/fibres cellulosiques". Compte Rendu des 9^{ièmes} JNC, p.153.

JU J.W., CHEN T.M. (1994). "Micromechanics and effective moduli of elastic composites containing randomly dispersed ellipsoïdal inhomogeneities". Acta Mechanica, vol.103, p.103.

JU J.W., CHEN T.M. (1994). "Effective elastic moduli of two-phase composites containing randomly dispersed spherical inhomogeneities". Acta Mechanica, vol.103, p.123.

KELLY A., TYSON W.R. (1965). "Tensile properties of fibre-reinforced metals : Copper/Tungsten and Copper/molybdenum". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.13, p.329.

KERNER E.H. (1956). "The elastic and thermo-elastic properties of composite media". Proc. Royal Society of London, vol.69B, p.808.

KRAWCZAK P., PABIOT J. (1994). "Contribution de l'interface à la cohésion de composites verre/epoxy sous différentes lois de chargement". Compte Rendu des 9ièmes JNC, p.143.

LAUKE B. (1990). "Theorical considerations of toughness of short-fiber-reinforced thermoplastics". Polymer - Plastics Technology Engineering, vol.29, n°7 et 8, p.607.

LEWIS T.B., NIELSEN L.E. (1970). "Dynamic mechanical properties of particulate filled composites". Journal of Applied Polymer Sciences, vol.14, p.1449.

LUDWIG H.-C., FISHER G. (1995). "A quantitative comparaison of morphology and fibre orientation in push-pull processed and conventional injection-moulded parts". Composites Science and Technology, vol.53, p.235.

Mc LAUGHLIN R. (1977). "A study of the differential scheme for composite materials". International Journal of Engineering Science, vol.15, p.237.

MILEWSKI J.V. (1992). "Whiskers and short -fiber technology". Polymer Composites, vol.13, p.223.

MONETTE L., ANDERSON M.P., LING S., GREST G.S. (1992). "Effect of modulus and cohesive energy on critical fibre length in fibre-reinforced composites". Journal of Material Sciences, vol.27, p.4393.

MORI T., TANAKA K. (1973). "Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions". Acta Metallurgie, vol.21, p.571.

NARDIN M., SCHULTZ J. (1990). "Effet de l'adhésion sur la resistance au cisaillemnent de l'interface fibre-matrice dans un materiau composite". Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris, tome.311, série.II,p.613.

NARDIN M., SCHULTZ J. (1993). "Relationship between fibre-matrix adhesion and the interfacial shear strength in polymer-based composites". Composites Interfaces, vol.1, n°2, p.177.

NARDIN M., SCHULTZ J. (1994). "Jonctions fibre-matrice dans les composites modèles : Rôle de la distance intermoléculaire à l'interface". Compte Rendu des 9ièmes JNC, p.133.

NARDIN M., SCHULTZ J. (1996). "Relationship between work of adhesion and equilibrium interatomic distance at the interface". Langmuir, vol.12, n°17, p.4238.

NIELSEN L.E. (1970). "Generalized equation for the elastic moduli of composite materials". Journal of Applied Physics, vol.41, p.4626.

NING P. (1993). "Theoritical determination of the optimal fiber volume fraction and fiber-matrix property compatibility of short fiber composites". Polymer Composites, vol.14, p.85.

OGADHO S.O., PAPATHANASIOU T.D. (1996). "Particle rearrangement during processing of glass-reinforced polystyrene by injection moulding". Composites Part A, vol.27A, p.57.

RAGHAVA R.S. (1987). "Role of matrix-particule interface adhésion fracture toughness of dual phase epoxy-polyethersulfone blend". Journal of Polymer Sciences, vol.25, p.1017.

REUSS A. (1929). "Berechung des flessgrense von mischkritallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle". Zeitung auf Angeweit Mathematik Mechanik, vol.9, p.49.

RICHARD T.G. (1975). "The mechanical behavior of a solid microsphere filled composite". Journal of Composite Materials, vol.9, p.108.

ROBINSON I.M., ROBINSON J.M. (1994). "Review : the influence of fibre aspect ratio on the deformation of discontinuous fibre-reinforced composites". Journal of Material Sciences, vol.29, p.4663.

ROSEN B. (1964). "Fiber composite Materials". ASM Publication.

SAYERS C.M. (1992). "Elastic anisotropy of short-fibre reinforced composites". International Journal of Solids Structures, vol.29, n°23, p.2933.

TAKAYANAGI M., UEMURA S., MINAMI S. (1964). "Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer". Journal of Polymer Sciences Part C, vol.C5, p.113.

TANDON G.P., WENG G.J. (1984). "The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites". Polymer Composites, vol.5, p.327.

TEMPLETON P.A. (1990). "Strength predictions of injection molding compounds". Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol.9, p.210.

TERMONIA Y. (1987). "Computer model for the elastic properties of short-fiber and particulate filled polymers". Journal of Material Sciences, vol.22, p.1733.

TERMONIA Y. (1987). "Effect of strain rate on the mechanical properties of composites with a weak fibre/matrix interface". Journal of Material Sciences, vol.27, p.4878.

TERMONIA Y. (1994). "Structure-polymer relationships in short-fiber -reinforced composites". Journal of Polymer Sciences Part B, vol.B32, p.969.

TERMONIA Y. (1995). "Effect of size on the strength of polymeric fibers". Journal of Polymer Sciences part B, vol.B33, p.147.

TOUMI B., SALVIA M., KAPSA P., CHABERT B., VINCENT L. (1994). "Caractérisation micromécanique de l'interface dans les FRP par microindentation et test de la goutte : Possibilités et limitations". Compte Rendu des 9^{ièmes} JNC, p.193.

TSAI W., PAGANO N.J. (1968). "Composites Materials Worshop". Technomic Publishing C0, New York.

TSZENG T.C. (1994). "Micromechanics of partially aligned short-fiber composites with reference to deformation processing". Composites Science and Technology, vol.51, p.75.

TUCKER III C.L. (1991). "Flow regimes for fiber suspensions in narrow gap". Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol.39, p.239.

VAUTEY P., FAVRE J.-P. (1990). "Fibre/matrix load transfert in thermoset and thermoplastic composites - Single fibre models and hole sensitivity of laminates". Composites Science and Technology, vol.38, p.271.

VOIGT W. (1889). "Uber die beziehung zwischen den beiden elastizitätskonstanten isotroper körper". Wied. Ann., vol.38, p.573.

WALPOLE L.J. (1966). "On bounds for the overall elastic moduli of inhomogeneous systems - I". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.14, p.151.

WALPOLE L.J. (1966). "On bounds for the overall elastic moduli of inhomogeneous systems - II". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.14, p.289.

WALPOLE L.J. (1969). "On the overall elastic moduli of composite materials - II". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.17, p.235.

WALPOLE L.J. (1972). "The elastic behaviour of a suspension of spherical particles". Journal of Mechanic and Applied Mathematic, vol.25, n°2, p.153.

WANG S.S., CHIM E.S.M., YU T.P., GOETZ D.P. (1983). "Fracture of random short fiber SMC composites". Journal of Composite Materials, vol.17, p.299.

WANG S.S., SUEMASU H., LAHLAN N.M. (1984). "Interlaminar Fracture of random short fiber SMC composites". Journal of Composite Materials, vol.18, p.574.

WENG G.J. (1984). "Some elastic properties of reinforced solids, with special reference to isotropic ones containing spherical inclusions". International Journal of Engineering Sciences, vol.22, p.845.

WENG G.J. (1990). "The theorical connection between Mori-Tanaka's theory and the Hashin-Shtrickman-Walpole bounds". International Journal of Engineering Sciences, vol.28, p.1111.

WENIG W., SCHOLLER T. (1991). "Transfert of load matrix to fiber in self reinforced polymer composites". Colloidal Polymer Sciences, vol.269, p.1212.

WILLIS J.R., ACTON J.R. (1976). "The overall elastic moduli of a dilute suspension of spheres". Journal of Mechanic and Applied Mathematic, vol.29, n°2, p.163.

WU T.T. (1965). "On the parametrization of the elastic moduli of two-phase materials". Journal of Applied Mechanics, vol.32, p.211.

WU T.T. (1966). "The effect of inclusions shape on the elastic moduli of a two-phase material". International Journal of Solids Structures, vol.2, p.1.

ZHU Y.T., BLUMENTHAL W.R., LOWE T.C. (1997). "The tensile strength of short fibre-reinforced composites". Journal of Materials Science, vol.32, p.2037.

CHAPITRE V

LOIS DE COMPORTEMENT

Les approches rhéologiques et mécaniques des matériaux composites à fibres courtes montrent que la réponse du matériau à une sollicitation mécanique peut être décrite par une loi de comportement. D'une manière générale, les lois de comportement prennent en compte les caractéristiques liées aux fibres (indice f), les caractéristiques de la matrice polymère (indice m) et leurs fractions volumiques respectives (V_f et V_m).

V.A - Mesure du coefficient de frottement hydrodynamique sur une fibre placée perpendiculairement à un écoulement.

V.A.1 – Principe de la mesure

Le coefficient de frottement hydrodynamique C est déterminé par la mesure du temps de chute t d'une fibre de longueur L et de diamètre d dans un milieu ayant une viscosité η_0. La mesure est effectuée dans une cellule en verre de 10 mm x 10 mm x 40 mm. La distance h entre les deux repères servant à la mesure du temps de chute est de 10 mm. Le premier repère est placé suffisamment loin de la surface du liquide afin de négliger les effets dus à la tension superficielle. Le mouvement de la fibre est observé par l'intermédiaire d'un microscope à transmission placé horizontalement (figure V.A.1).

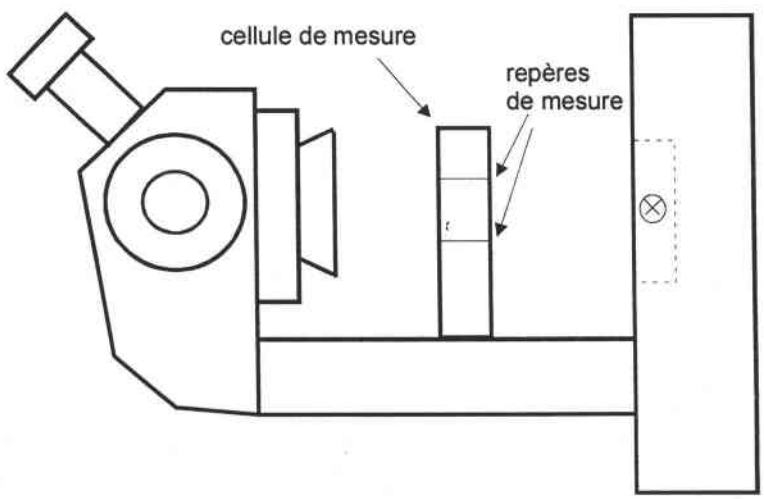


Figure V.A.1 : Schéma du montage permettant la mesure du temps de chute de la fibre.

Pour notre étude, on utilisera six types de fibres dont les longueurs varient entre 1 et 7 mm :

- fibre de tungstène ($d = 20\ \mu m$, $\rho = 19{,}3\ g/cm^3$),
- fibre de cuivre ($d = 20\ \mu m$, $\rho = 8{,}96\ g/cm^3$),
- fibre d'aluminium ($d = 20\ \mu m$, $\rho = 2{,}7\ g/cm^3$),
- fibre de palladium ($d = 20\ \mu m$, $\rho = 12\ g/cm^3$),
- fibre de verre ($d = 15\ \mu m$, $\rho = 2{,}5\ g/cm^3$),
- fibre de carbone ($d = 7\ \mu m$, $\rho = 1{,}76\ g/cm^3$).

La mesure du temps que met la fibre pour parcourir la distance entre les deux repères, permet de déterminer une valeur expérimentale du coefficient de frottement C existant entre le fluide et la surface latérale de la fibre. On néglige le frottement dû aux deux extrémités, le diamètre des fibres étant très faible par rapport à la longueur. Le coefficient de frottement est donné par la relation V.A.2. On suppose que la force de frottement F est proportionnelle à la vitesse de déplacement v entre les deux repères. Cette approximation est acceptable car la vitesse de déplacement de la fibre est relativement faible. Le mouvement de la fibre est uniforme, sa vitesse v est constante.

$$F = Cv = (\rho_s - \rho_l)V_s g \qquad \text{(V.A.1)}$$

$$C = \frac{(\rho_s - \rho_l)V_s g}{v} \qquad \text{(V.A.2)}$$

où

$$v = \frac{h}{t} \qquad \text{(V.A.3)}$$

V_s est le volume de la fibre, ρ_s est la masse volumique de la fibre, ρ_l est la masse volumique du liquide, g est l'accélération de la pesanteur.

Les mesures sont réalisées dans des milieux de nature et de viscosité différentes :

- glycérol ($\eta_0 = 1$ Pa.s, $\rho = 1{,}22\ g/cm^3$),
- paraffine ($\eta_0 = 0.162$ Pa.s, $\rho = 0{,}78\ g/cm^3$),
- prépolymère ARC-40 ($\eta_0 = 1{,}3$ Pa.s, $\rho = 1{,}2\ g/cm^3$),

- prépolymère ARC-24 (η_0 = 1,6 Pa.s, ρ =1,2 g/cm^3),
- huile étalon S600 (η_0 = 1,24 Pa.s, ρ = 0,882 g/cm^3),
- huile étalon S2000 (η_0 = 5 Pa.s, ρ = 0,873 g/cm^3),
- huile silicone1 (η_0 = 2,4 Pa.s, ρ = 0,868 g/cm^3),
- huile silicone2 (η_0 = 3.2 Pa.s, ρ = 0,898 g/cm^3),
- acide oléique (η_0 = 0,025 Pa.s, ρ = 0.89 g/cm^3).

V.A.2 - Les résultats expérimentaux

Les mesures réalisées dans les différents milieux (figures V.A.2, V.A.3 et V.A.4) permettent de mettre en évidence que le coefficient de frottement augmente linéairement avec la longueur de la fibre. Ce coefficient est également fonction du diamètre de la fibre et de la nature du milieu. En effet, pour des viscosités de milieu comparables, le coefficient de frottement obtenu avec le prépolymère ARC-40 est beaucoup plus important que dans le cas de l'huile étalon S600 (figure V.A.5). De par sa nature chimique, le prépolymère ARC-40 a un pouvoir d'adhésion sur la surface de la fibre beaucoup plus important que celui de l'huile S600.

La figure V.A.6 illustre l'évolution de la force de frottement avec la vitesse de chute de la fibre. Cette vitesse augmente avec la différence entre masse volumique des fibres et masse volumique du fluide. L'hypothèse de linéarité entre la vitesse et la force de frottement est donc vérifiée. Pour un type de fibre donné, l'évolution du coefficient de frottement est proportionnelle à la viscosité du milieu liquide (figure V.A.7). La déviation des mesures obtenue pour les prépolymères est due à leur pouvoir adhésif. Le pouvoir d'adhésion est fonction des interactions fibres-fluides existant au niveau de la couche limite. Si ces interactions sont fortes, l'adhésion du fluide sur la surface du cylindre est importante.

Une des conséquences de l'équation de STOKES [1991] qui régit l'écoulement d'un fluide incompressible, est la proportionnalité entre les forces sur les parois solides et la vitesse caractéristique du mouvement de la particule. Pour un mouvement de translation pure, la force de frottement est colinéaire et de sens opposée à la vitesse. Cette force est relié à la vitesse par le coefficient C qui tient compte de la géométrie de la particule et de la viscosité du milieu. Cette relation linéaire n'est valable que pour des écoulements à faible nombre de Reynolds.

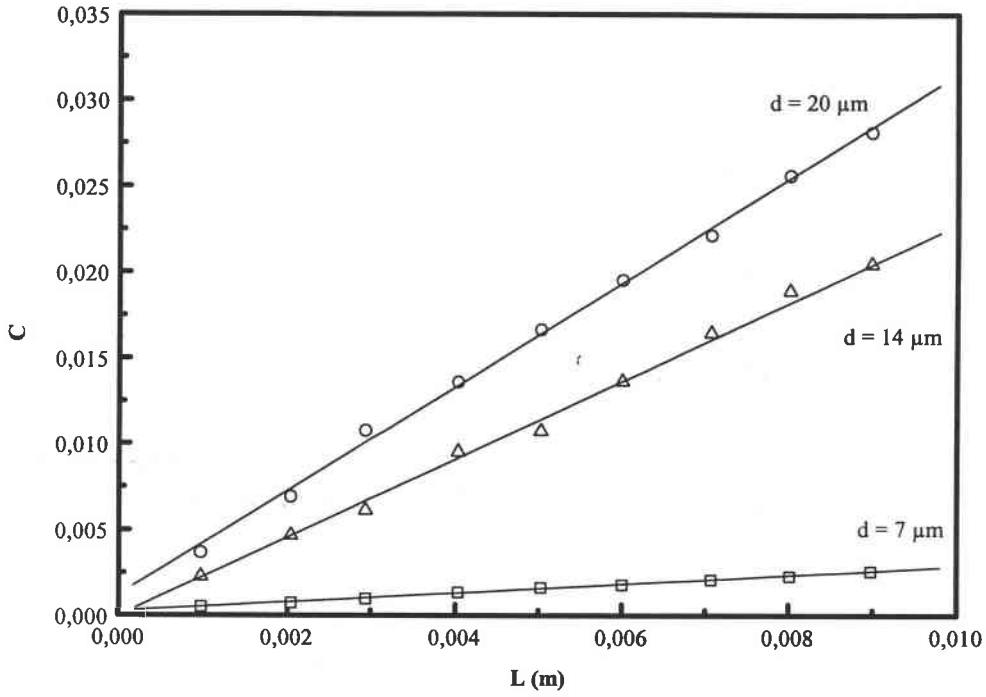


Figure V.A.2 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la longueur des fibres dans le glycérol (1 Pa.s)

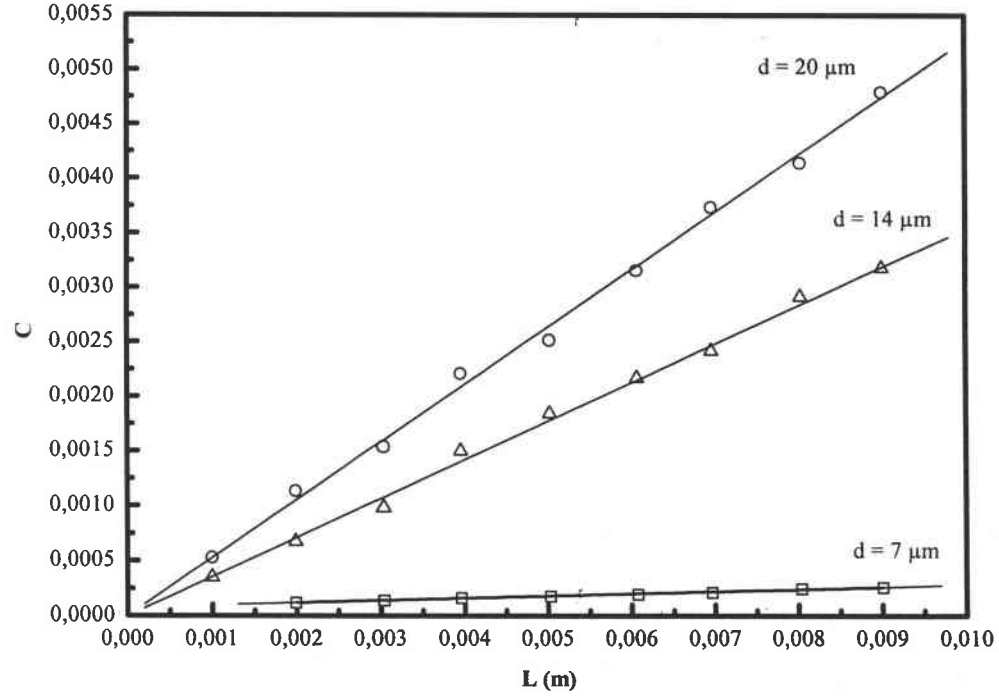


Figure V.A.3 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la longueur des fibres dans la paraffine (0,162 Pa.s)

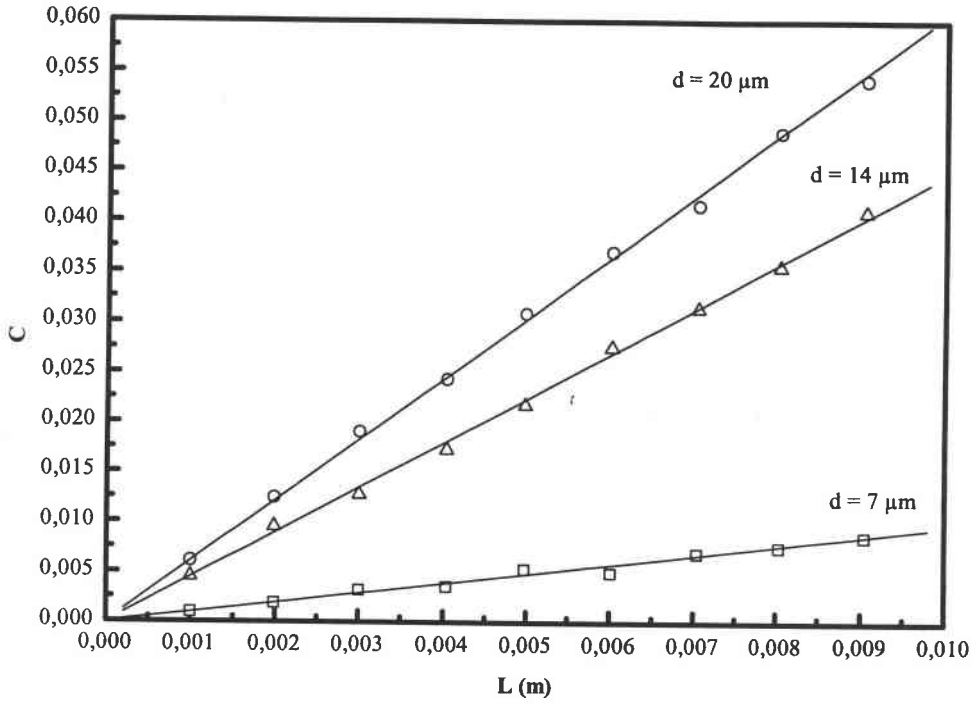


Figure V.A.4 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la longueur des fibres dans le prépolymère ARC-40 (1.3 Pa.s)

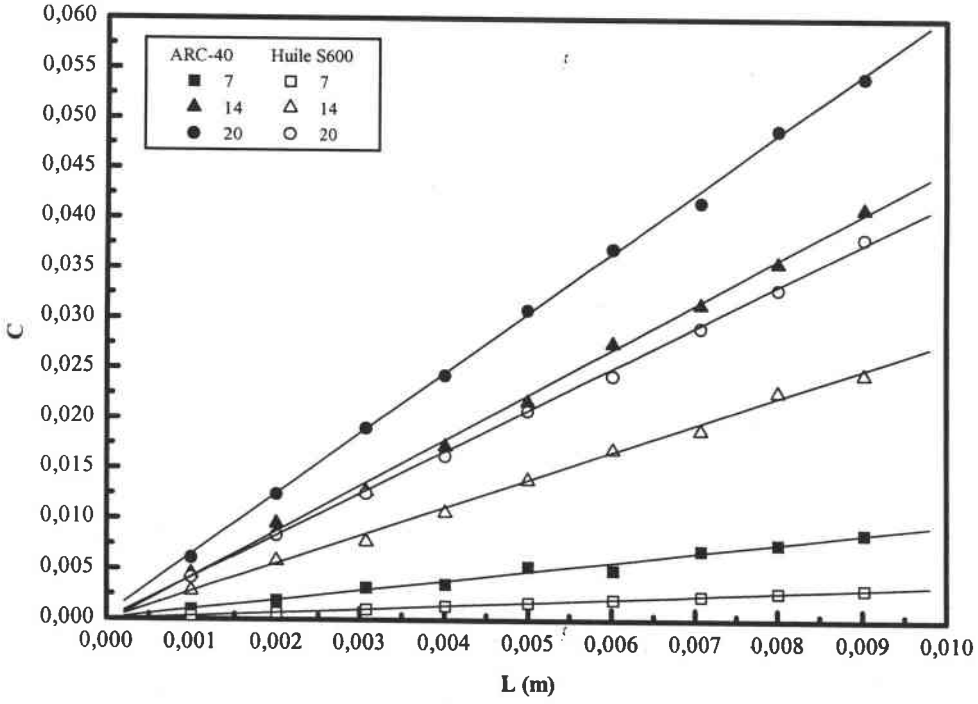


Figure V.A.5 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la nature du milieu

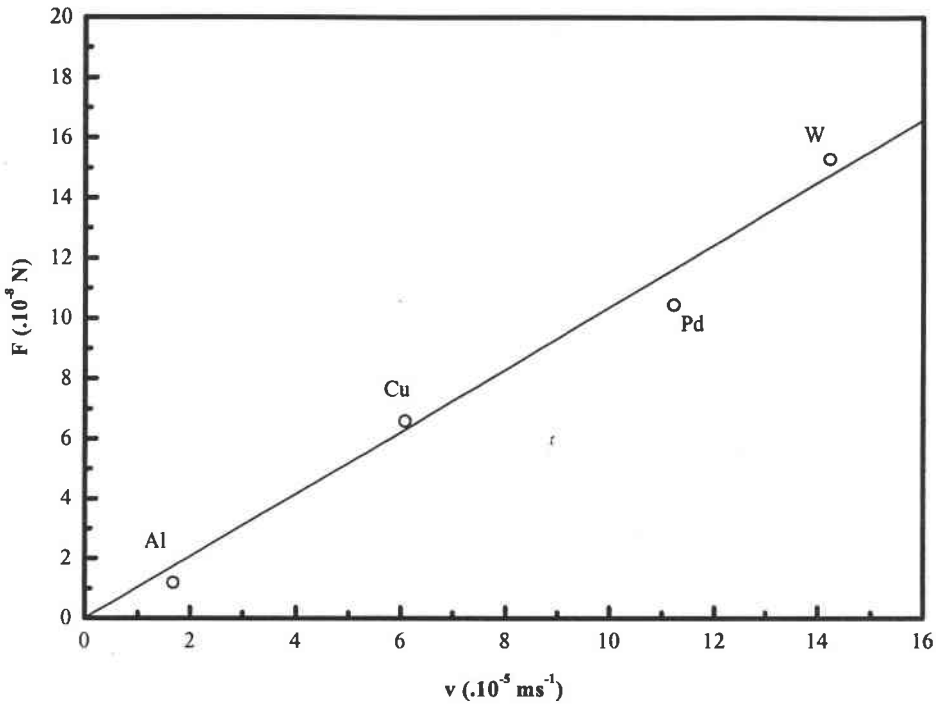


Figure V.A.6 : Evolution de la force de frottement en fonction de la masse volumique des fibres (Al : aluminium, Cu : cuivre, Pd : palladium, W: tungstène) (Huile de paraffine, L = 2 mm)

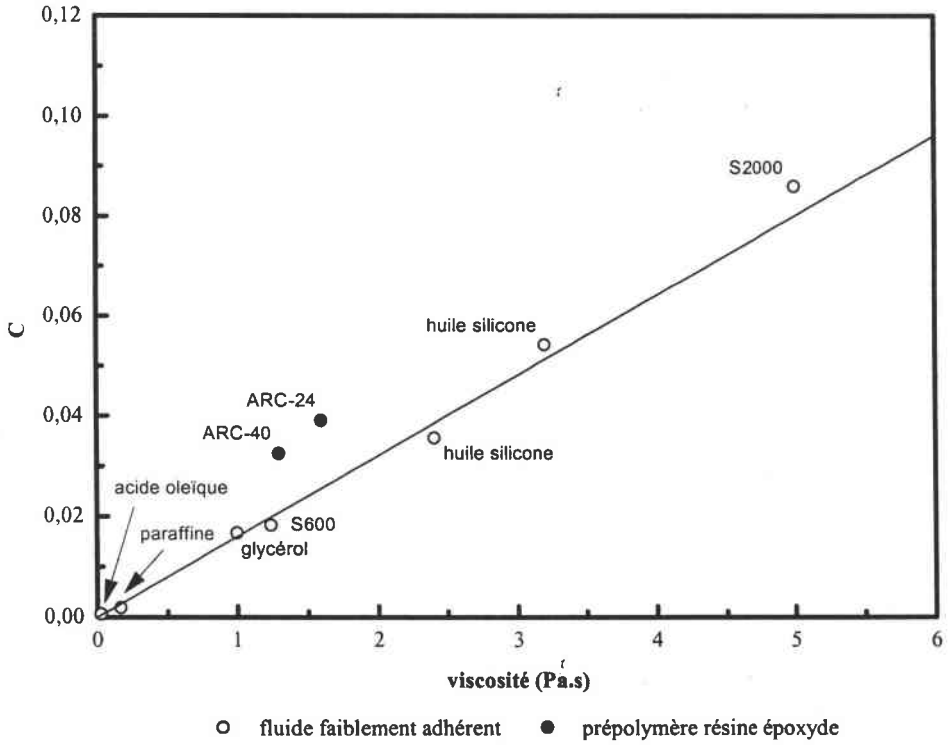


Figure V.A.7 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la viscosité du milieu (fibre de tungstène, L = 5 mm)

DINH [1984] et BURGERS [1938] donnent une approximation du coefficient de frottement C dans le cas d'une fibre perpendiculaire à l'écoulement :

$$C_{Dinh} = 2\eta_0 L \qquad \text{(V.A.4)}$$

Ce coefficient ne dépend que de la longueur de la fibre L et de la viscosité du milieu η_0.

Le modèle de DINH [1984] permet de retrouver les valeurs expérimentales dans le cas des fibres de diamètre 20µm et pour les milieux ayant un faible pouvoir adhésif (glycérol, huile de paraffine, acide oléique, huile étalon S600). Si le milieu est composé d'un prépolymère (ARC-40, ARC-24), l'approximation de DINH n'est plus valable. Elle ne tient pas compte du pouvoir d'adhésion du milieu sur la surface de la fibre.

Dés que le diamètre de la fibre diminue, le modèle proposé par DINH montre également ses limites en surestimant le coefficient de frottement par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement.

La résolution de l'équation de STOKES [1991] permet de déterminer le coefficient de frottement C dans le cas d'un cylindre de longueur L et de rayon r, aligné perpendiculairement à la direction de l'écoulement. Ce coefficient est donné par :

$$C_{STOKES} = \frac{8\pi\eta_0 L}{\left(\ln\left(\frac{L}{r}\right) + \frac{1}{2}\right)} \qquad \text{(V.A.5)}$$

Le calcul de ce coefficient en fonction des paramètres expérimentaux permet d'obtenir une bonne approximation des résultats obtenus dans le cas des fluides au pouvoir adhérent faible. Dans le cas d'interactions fibres-fluides fortes, la divergence entre résultats expérimentaux et résultats théoriques n'est plus négligeable. En effet, la solution de l'équation de STOKES dans le cas d'un cylindre, est déterminée avec les hypothèses d'un fluide newtonien et l'existence d'aucune interaction chimique entre la paroi solide et le fluide.

On peut remarquer que les deux modèles précédents ne tiennent pas compte du pouvoir adhésif du fluide sur la surface du cylindre. Cette constatation nous a amené à développer un modèle basé sur celui de DINH. Le coefficient de frottement de DINH est pondéré par une fonction f(d) où d est le diamètre de la fibre. Cette fonction est déterminée par le rapport entre résultat expérimental (C_{exp}) et résultat obtenu par le modèle de DINH (C_{Dinh}):

$$C_{exp} = C_{Dinh} f(d) \qquad \text{(V.A.6)}$$

La détermination de ce rapport nous permet de donner à la fonction f(d) la forme suivante :

$$f(d) = Kd \qquad \text{(V.A.7)}$$

La variation de cette fonction est linéaire avec le diamètre de la fibre. La constante K est caractéristique du fluide.

On intègre la fonction f(d) dans la relation (V.A.4) et le coefficient de frottement s'écrit maintenant sous la forme :

$$C = 2K\eta_0 dL \qquad \text{(V.A.8)}$$

La détermination de la constante K pour différents milieux liquides permet de montrer que cette constante prend en compte le pouvoir adhésif du fluide (tableau V.A.1).

Milieu	**d = 7µm**	**d = 14µm**	**d = 20 µm**			
fibres	**carbone**	**verre**	**tungsténe**	**cuivre**	**palladium**	**aluminium**
Acide oléique	0,0186	0,0793	0,0825	0,0817	0,0826	0,0803
Huile de paraffine	0,0243	0,0815	0,0860	0,0836	0,0812	0,0792
Glycérol	0,0172	0,0786	0,0810	0,0821	0,0818	0,0811
Huile S600	0,0200	0,0800	0,0840	0,0841	0,0804	0,0814
HuileS2000	0,0198	0,0834	0,0795	0,0837	0,0789	0,0854
Huile silicone1	0,0204	0,0812	0,0805	0,0835	0,0798	0,0836
Huile silicone2	0,0193	0,0802	0,0790	0,0804	0,0803	0,0809
ARC-40	0,0429	0,1200	0,1180	0,1250	0,1160	0,1240
ARC-24	0,0436	0,1140	0,1230	0,1280	0,1260	0,1280

Tableau V.A.1 : Constante K(x 10^6).

Dans le cas des fibres de rayon 14µm et 20µm, la constante K est égale en moyenne à $0{,}08.10^6$ pour les milieu peu adhérant et à $0{,}12.10^6$ dans le cas des résines époxydes.

Pour les fibres de 7µm, K prend respectivement les valeurs $0{,}02.10^6$ et $0{,}043.10^6$. Notons que ces valeurs sont très inférieures à celle obtenue avec les fibres de diamètre supérieur à 14µm.
Le facteur 2 entre les valeurs précédentes est dû a l'ensimage spécifique des fibres de carbone. Dans le cas des fibres de carbone non ensimées, le facteur entre les deux valeurs est égal à 1.5 comme pour les autre fibres (verre et tungstène).

En conclusion, le coefficient de frottement est maintenant fonction de la surface rectangulaire exposée à l'écoulement par l'intermédiaire du terme dL. Il augmente avec les caractéristiques géométriques de la fibre. Il tient compte en plus de la viscosité et du pouvoir d'adhésion du milieu sur la surface de la fibre. Ce pouvoir d'adhésion est caractérisé par la constante K.

V.B - Modélisation du comportement rhéologique

Les différents modèles décrits au paragraphe III.A se construisent de manières similaires en introduisant les trois contributions décrite dans l'équation V.B.1. Le couplage fibre-écoulement est principalement fonction du terme $\dot{\underline{\underline{\varepsilon}}}:\underline{\underline{a}}_4$. Nous reprendrons le formalisme de LIPSCOMB [1988] parce qu'il est simple et s'écrit en fonction des paramètres intervenant dans les phénomènes observés tels que taux de fibres, rapport de forme et d'orientation. L'équation de LIPSCOMB modélise également l'accroissement de viscosité lorsque l'on augmente le taux de particules.

Les deux paramètres apparaissant dans cette loi de comportement sont la viscosité de la matrice et le coefficient de couplage µ. LIPSCOMB donne une équation permettant de déterminer µ (V.B.1).

Ces deux paramètres peuvent être déterminés expérimentalement. La viscosité de la matrice est obtenu par mesure de la viscosité en cellule de type cône-plan. Le coefficient

de couplage est lui déterminé en comparant des pics de viscosité en début d'essai de rhéométrie et des simulations dans lesquelles le coefficient μ est choisi de manière à avoir superposition entre les pics calculés et les pics mesurés.

Pour des polymères chargés de fibres, le coefficient μ_0 de l'équation (III.A.29) peut être pris égal à 2 η_0. La loi de comportement s'écrit alors comme la somme de la contribution de la matrice (1), de la contribution isotrope des fibres (2) et de la contribution anisotrope des fibres (3) :

$$\bar{\bar{\sigma}} = \underset{(1)}{-P\bar{\bar{I}}} + \underset{(2)}{2\eta_0\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}} + \underset{(3)}{4V\eta_0\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} + \eta_0\mu\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} : a_4} \qquad \text{(V.B.1)}$$

$$\mu = V\frac{\mu_2}{\eta_0}$$

Etant donné que la fraction volumique V est faible, le terme (2) est petit devant les autres, ainsi il peut être négligé ou être ajouté au terme de viscosité de la matrice. Connaissant V et le rapport de forme r, nous pouvons calculer théoriquement le coefficient de couplage de la loi de comportement du composite grâce à l'équation :

$$\frac{\mu_2}{\eta_0} = \frac{r^2}{Ln(r)} \qquad \text{(V.B.2)}$$

Cette équation est uniquement fonction du rapport de forme des fibres r.

Afin de valider cette loi de comportement et l'ordre de grandeur du coefficient de couplage, nous allons l'appliquer aux essais de mesure du pic de viscosité.

Les mesures du pic de viscosité sont des essais en cisaillement pur. Ils font apparaître des effets liés au couplage entre position des fibres et écoulement.

Pour un essai en cisaillement simple, on peut écrire :

$$\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}} = \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma}/2 & 0 \\ \dot{\gamma}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \bar{\bar{\Omega}} = \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma}/2 & 0 \\ -\dot{\gamma}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \bar{\bar{\sigma}} = \begin{bmatrix} 0 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$\dot{\gamma}$: gradient de vitesse ou taux de cisaillement,

τ : contrainte de cisaillement ou cission,

$\bar{\bar{\dot{\varepsilon}}}$: tenseur vitesse de déformation,

$\bar{\bar{\Omega}}$: tenseur vitesse de rotation.

La viscosité du mélange composite est donné par les relations suivantes :

$$\tau = \sigma_{12} = 2\eta_0\dot{\varepsilon}_{12} + 4V\eta_0\dot{\varepsilon}_{12} + 2\eta_0\mu\dot{\varepsilon}_{12}a_{1212} \qquad (V.B.3)$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta_0(1 + 2V + \mu a_{1212})$$

On fait l'hypothèse que pour l'échantillon initial (avant le démarrage de la mesure), l'orientation des fibres est parfaitement isotrope. Le tenseur d'ordre deux s'écrit alors sous la forme suivante :

$$a_2(t=0) = \begin{bmatrix} 1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{bmatrix} \qquad (V.B.4)$$

Pour des temps d'expérimentation suffisamment long, on émet l'hypothèse que la viscosité $\eta(t)$ tend vers une valeur constante $\eta(t = \infty)$. On peut donc tracer une courbe indépendante de la viscosité de la matrice :

$$\frac{\eta(t)}{\eta(t=\infty)} = \frac{1 + 2V + \mu a_{1212}(t)}{1 + 2V + \mu a_{1212}(t=\infty)} \qquad (V.B.5)$$

L'évolution du terme a_{1212} en fonction du temps est donnée par l'intermédiaire de l'approximation hybride :

$$a_4^h = (1-f)a_4^l + fa_4^q \qquad \text{(V.B.6)}$$

où f est le facteur d'orientation donné par la relation (III.A.18), et de l'équation :

$$\dot{\underline{\underline{a}}}_2 = \underline{\underline{\Omega a}}_2 - \underline{\underline{a\Omega}}_2 + \lambda(\underline{\underline{\dot{\varepsilon} a}}_2 + \underline{\underline{a\dot{\varepsilon}}}_2 - 2\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} : \underline{\underline{a}}_4) - 4D_r(\underline{\underline{a}}_2 - \underline{\underline{I}}) \qquad \text{(V.B.7)}$$

Pour la géométrie cône-plan, le gradient de vitesse est homogène dans tout l'entrefer de la cellule. Les équations (V.B.5), (V.B.6) et (V.B.7) constituent un système donnant l'évolution de l'état d'orientation et de la viscosité relative au cours du temps. Ces trois équations sont fonction du rapport de forme des fibres r, par le biais du coefficient μ (équation V.B.2).

On recherche ensuit la valeur de r qui permet de se rapprocher le plus prés possible des pics de viscosités observés. La figure III.A.5 donne pour un rapport de forme r de 23 :

$$\frac{\mu_2}{\eta_0} = 169$$

A partir de ce coefficient et connaissant la fraction volumique de fibres V du composite, on peut déterminer le coefficient de couplage μ (équation V.B.2) (tableau V.B.1).

V	μ(r,V)
0	0
0,01	1,69
0,05	8,45
0,1	16,9
0,15	25,35
0,2	33,8
0,25	42,25
0,3	50,7

Tableau V.B.1 : Evolution du coefficient de couplage en fonction de la fraction volumique (fibres T300-mld)

Si l'on se réfère à la théorie de LIPSCOMB, μ est fonction de r et V. Il est alors possible de tracer les isovaleurs de μ dans un repère (r,V) et de faire apparaître les différents régimes de concentration en fibres (figure V.B.1). On distingue les ordres de grandeurs :

- $\mu = 0,1$ solution de fibres diluée,
- $\mu = 1$ solution de fibres semi-diluée,
- $\mu = 10$ solution de fibres concentrée.

Ce graphe permet de conclure que les matériaux composites ayant des propriétés mécaniques intéressantes sont effectivement dans le régime concentré.

Sur les figures V.B.2 et V.B.3, les pics mesurés en rhéomètrie sont comparés aux pics calculés pour une valeur de rapport de forme de 23 proche de la valeur moyenne mesurée lors de l'étalonnage de la longueur des fibres. Pour les forts taux de fibres (30%), l'allure du pic est moins bien modélisée. La concentration de fibres étant importante (solution concentrée), on s'éloigne alors de l'hypothèse des suspensions diluées de fibres. Pour un taux de charges de 15%, l'allure du pic est très proche de celle mesurée.

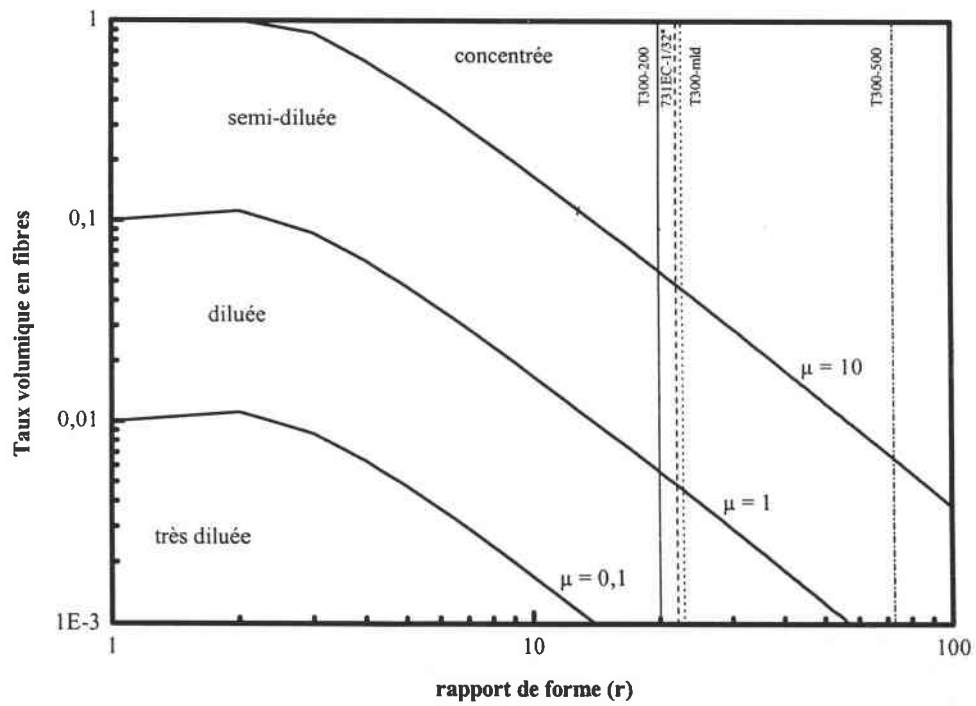


Figure V.B.1 : Les régimes de concentration en fibres

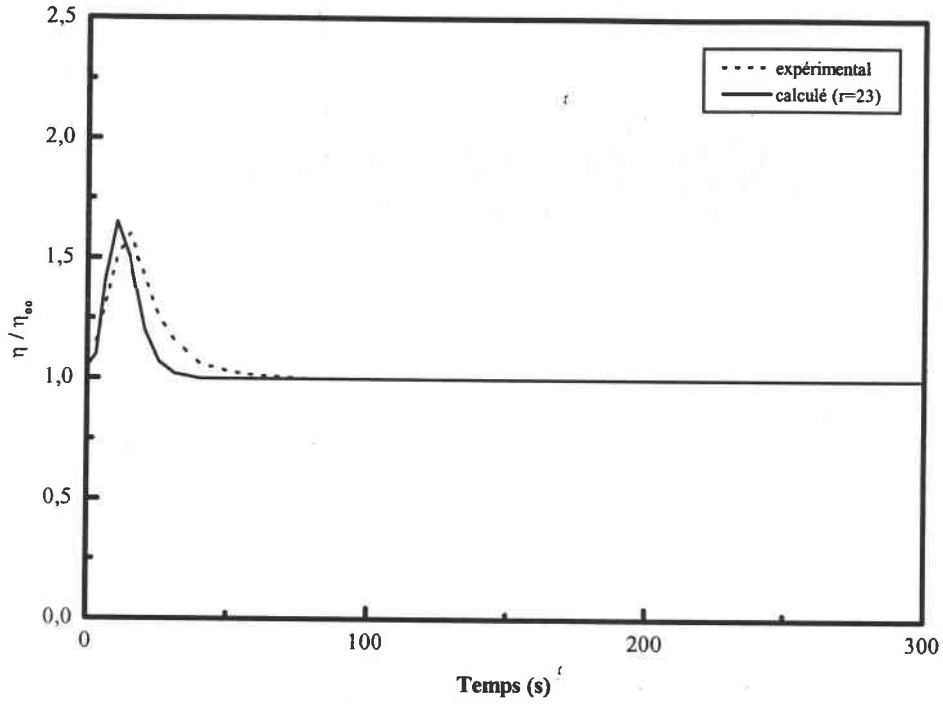


Figure V.B.2 : Modélisation du pic de viscosité dans le cas d'un composite chargé à 15%.
(résine ARC-40/32, fibres T300-mld, $\dot{\gamma} = 20\ s^{-1}$)

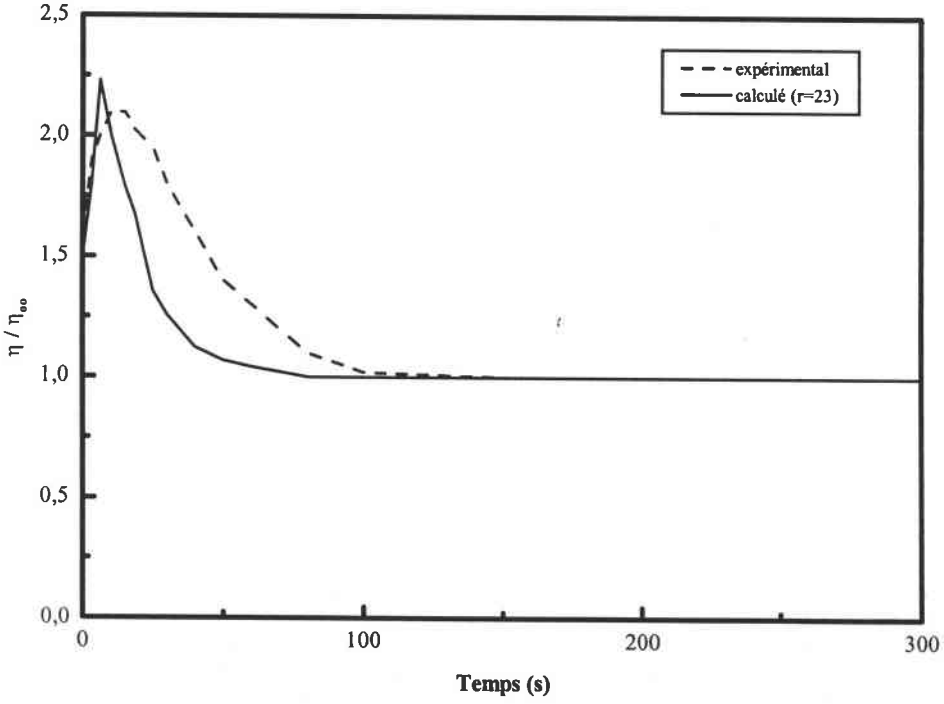


Figure V.B.3 : Modélisation du pic de viscosité dans le cas d'un composite chargé à 30%.
(résine ARC-40/32, fibres T300-mld, $\dot{\gamma} = 20\ s^{-1}$)

V.C - Comportement mécanique

Le comportement mécanique d'un matériau composite à fibres courtes dépend fortement de sa composition et de la sollicitation mécanique imposée.

V.C.1 - Comportement général

On entend par le mot "comportement général", la comparaison entre les propriétés mécaniques obtenues avec les différents types d'essais (traction, flexion, compression).

Lors de la comparaison des rapports entre modules élastiques en traction E_t et flexion E_f, on remarque que ce rapport est pratiquement constant pour une concentration volumique en fibres donnée et quelque soit la nature de la matrice époxyde. (figure V.C.1). L'analyse de la courbe V.C.1 permet de mettre en évidence deux régimes bien distincts en fonction du taux de fibres. Pour des taux inférieurs à 20%, ce rapport des modules augmente avec la fraction volumique en fibres. A partir de 20%, ce rapport est indépendant du taux de fibres et vaut 1,5.
De même, la valeur de ce rapport ne dépend pas de la longueur des fibres et de leur état d'orientation (figure V.C.2).

L'analyse entre traction et compression permet de mettre en évidence un comportement similaire. A partir de 20%, la valeur du plateau est plus importante que précédemment et prend la valeur de 2,6.

Lorsque l'on étudie le rapport des contraintes à la rupture entre les différents essais mécaniques (figure V.C.4 et V.C.5), on remarque également une certaine constance des valeurs calculées :

$$\frac{\sigma_{Rflexion}}{\sigma_{Rtraction}} = 1.4 \qquad \text{(V.C.1)}$$

$$\frac{\sigma_{Rcompression}}{\sigma_{Rtraction}} = 1.6 \qquad \text{(V.C.2)}$$

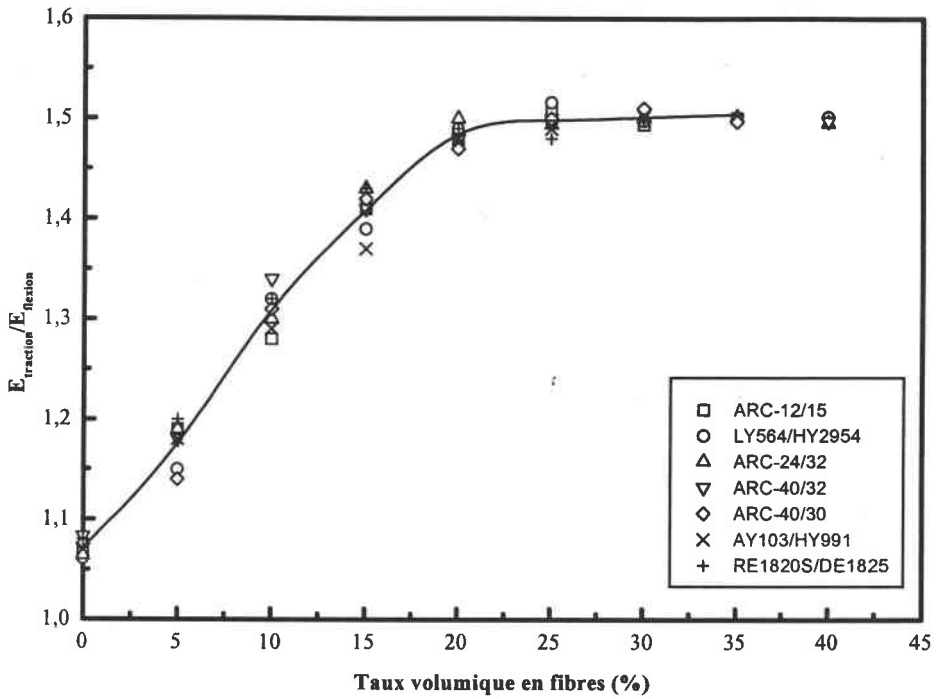


Figure V.C.1 : Rapport des modules en traction et en flexion

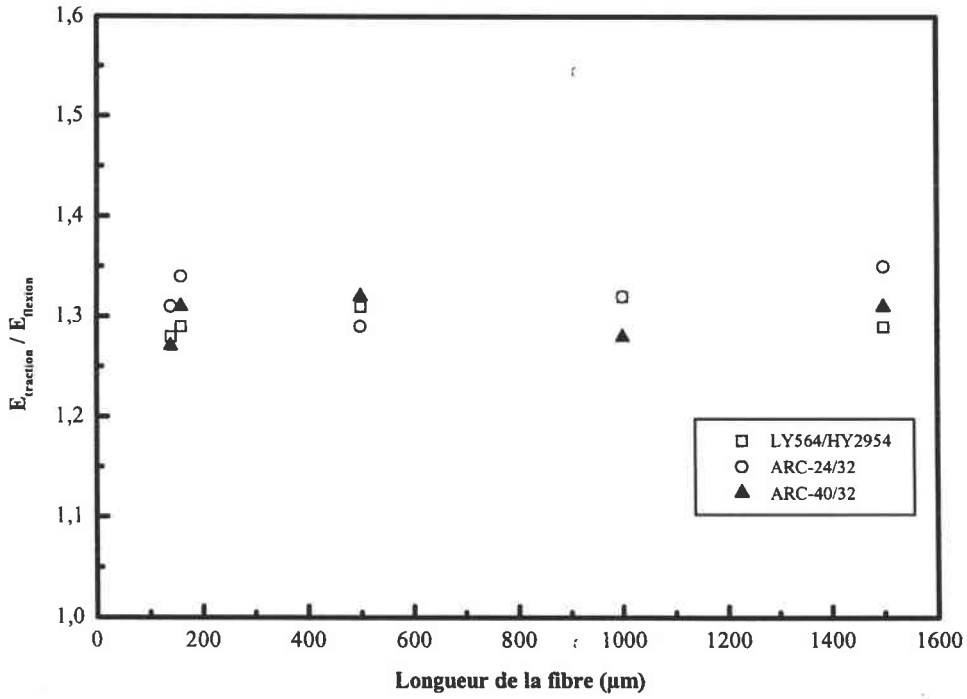


Figure V.C.2 : Rapport des modules en traction et en flexion en fonction de la longueur des renforts ($V_f = 10\%$)

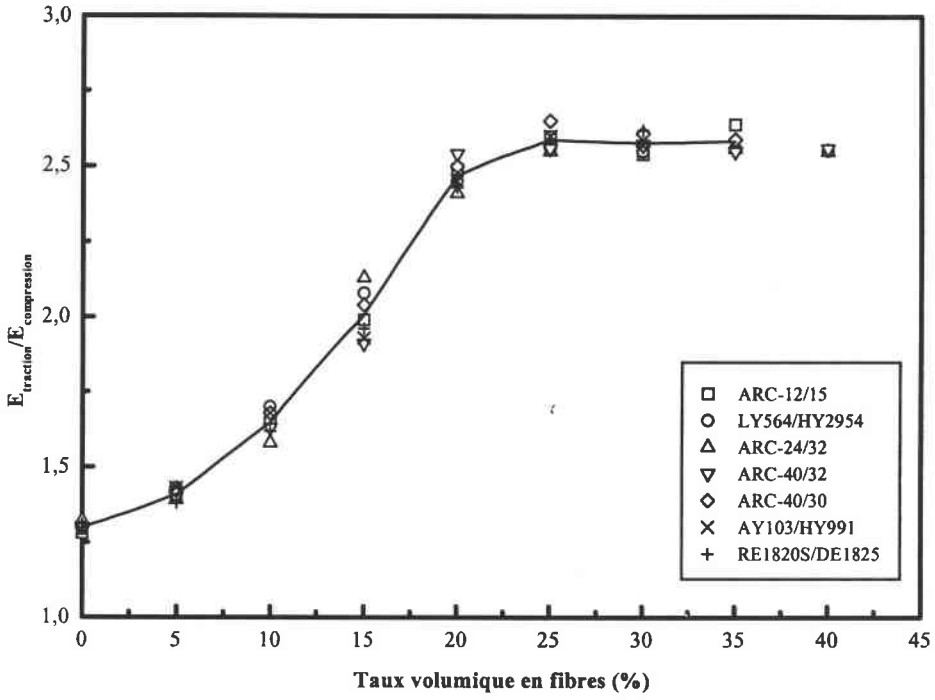


Figure V.C.3 : Rapport des modules en traction et en compression

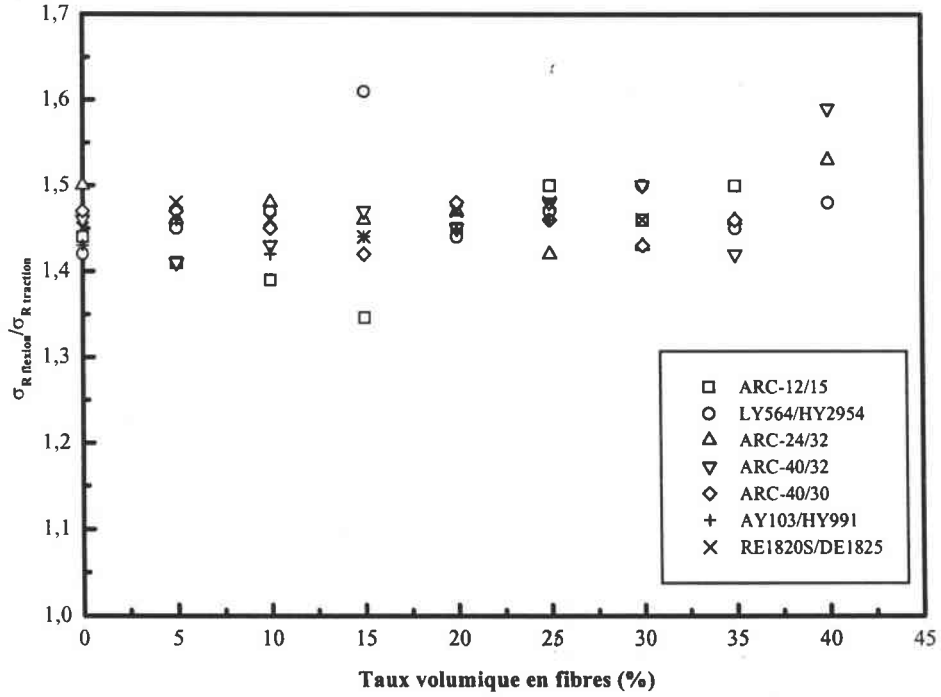


Figure V.C.4 : Rapport des contraintes à la rupture en traction et en flexion

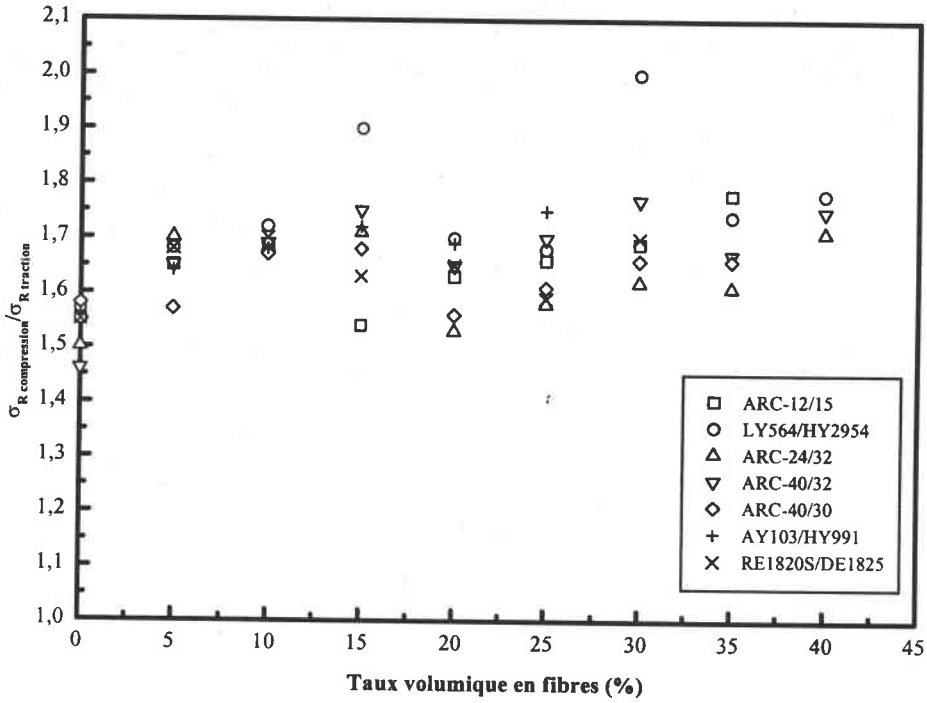


Figure V.C.5 : Rapport des contraintes à la rupture en traction et en flexion

La plus grande dispersion des valeurs constatée pour les essais en compression est due à la nature de ce type d'essai. Il est difficile d'obtenir une bonne reproductibilité des mesures en compression uniaxiale de part les conditions expérimentales (flambage de l'échantillon, friction entre l'échantillon et le plateau de compression).

Pour les résines époxydes sans charges, les rapports mis en évidence sont:

$$\frac{E_{tration}}{E_{flexion}} = 1.08 \qquad \frac{E_{traction}}{E_{compression}} = 1.3 \qquad \text{(V.C.5)}$$

$$\frac{\sigma_{Rflexion}}{\sigma_{Rtraction}} = 1.4 \qquad \frac{\sigma_{Rcompression}}{\sigma_{rRtraction}} = 1.55 \qquad \text{(V.C.6)}$$

La connaissance des propriétés mécaniques pour un type d'essai permet, par l'intermédiaire de ces rapports, d'estimer les propriétés mécaniques pour les deux autres types d'essai.

V.C.2 - Essais en traction

V.C.2.1 - Le module élastique

En fonction des caractéristiques des fibres et de la matrice, différents modèles permettent de définir le domaine des valeurs possibles pour les propriétés élastiques du matériau composite élaboré (figure V.C.6).

Le module élastique est borné par les modèles de REUSS [1929] (association des deux phases en série) et de VOIGT [1889] (association des deux phases en parallèle). Le modèle d'HASHIN-SHTRICKMAN [1963] permet de réduire cet intervalle.

Les modèles utilisant les méthodes d'homogénéisation sont définis pour deux cas bien particulier :

- les fibres sont parfaitement alignées [Chen, 1996 ; Tandon, 1996],
- l'état d'orientation est isotrope [Dunn, 1984].

Les modèles de CHEN [1996]et de DUNN [1984] utilisent le modèle autocohérant développé par HILL [1965]. La fibre courte est traitée comme une inclusion ellipsoïdale. TANDON et WENG [1996] combinent le concept de "contrainte moyenne" proposé par MORY-TANAKA [1973] (le champ de déformation de la matrice est perturbé par les inclusions) et la solution d'ESHELBY [1961] pour la contrainte moyenne dans l'inclusion. Ce modèle prédit des valeurs similaires au modèle de CHEN.
Ces différents modèles ne permettent pas une bonne approximation des modules expérimentaux car ils ne correspondent pas à l'état d'orientation des fibres observé dans les matériaux élaborés. De plus, ils tiennent compte d'un facteur de forme des fibres unique.

Les modèles plus spécifiquement dédiés aux matériaux composites à fibres courtes [Kelly-Tyson, 1965 ; Loi des mélanges améliorées, 1990 ; Hitchen, 1995] intègrent la notion de facteur d'orientation F_p et de distribution en longueur g(L). Ils permettent ainsi une meilleure approximation des résultats expérimentaux.
Les équations de COX [1952] et d'HALPIN-TSAÏ [1969] ne sont pas utilisables pour les forts taux de fibres car ils ne tiennent pas compte du voisinnage de la fibre. Cette

restriction est levée par TERMONIA [1987] qui à partir de la modélisation d'un composite monofibre développe un modèle pour les composites multifibres. Il prédit des solutions en meilleur accord avec les résultats expérimentaux que celles obtenues par les équations d'HALPIN-TSAÏ. Ceci est particulièrement vrai spécialement pour les fortes fractions volumiques, où les interactions fibre-fibre deviennent essentielles. Ces solutions sont similaires à celles prédites par le modèle d'HITCHEN [1995] qui tient compte également des interactions entre les fibres.

Le modèle de KELLY-TYSON [1965] repose sur l'hypothèse de l'existence de zone de plasticité dans la matrice. Cette zone s'étend sur une surface comprise entre deux fibres voisines. On obtient également une très bonne approximation des valeurs expérimentales.

Le modèle de NIELSEN [1970] montre ses limites pour des taux en fibres supérieurs à 30%. Au delà, il diverge fortement des valeurs expérimentales et donne même des valeurs aberrantes pour des taux supérieure à 40%.

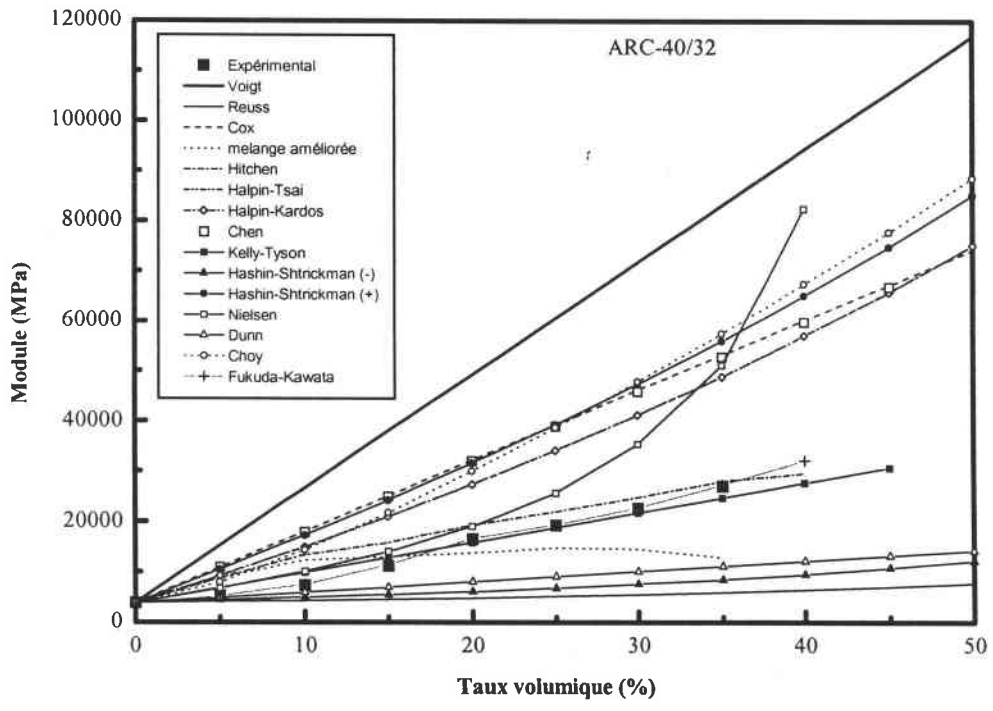


Figure V.C.6 : Comparatif entre les différents modèles et les valeurs expérimentales (résines ARC-40/32, fibres T300-mld)

FUKUDA et KAWATA [1974] introduisent le rapport (E_f/E_m) / (L/d) comme le rapport caractéristique pour un renforcement efficace. TERMONIA [1987] tient également compte de ce rapport. Plus ce rapport est important, plus l'efficacité du renfort est faible.

V.C.2.2 - La contrainte à la rupture

Dans le domaine élastique et pour une interface fibre-matrice parfaite, il existe une relation linéaire entre la contrainte et la déformation. Pour des charges plus importantes, la courbe contrainte-déformation dévie de plus en plus de la droite. Cette déviation est due à l'initiation des mécanismes de la rupture. Dans un premier temps, les dommages se limitent à des redistributions des concentrations de contraintes. Au fur et à mesure que la sollicitation extérieure augmente, la fissuration de la matrice ne peut plus être stabilisée et l'accumulation des fissures locales se transforme en une fracture macroscopique du composite.

Plusieurs mécanismes de la rupture peuvent être proposés [Lauke, 1990]:

1) - rupture des liaisons fibre-matrice à l'interface,
2) - rupture de l'interface avec propagation dans la matrice ,
3) - rupture des fibres,
4) - Instabilité plastique dans la matrice [Kelly 1965].

En général, plusieurs de ces mécanismes se manifestent simultanément.

1) - **Rupture de l'interface** : l'interface fibre-matrice résiste à une certaine contrainte critique σ_c^d. Si la contrainte appliquée atteint cette valeur critique, la rupture de l'interface fibre-matrice s'initie. Ensuite, il y a glissement de la matrice sur la surface de la fibre. Ce glissement peut être complet où partiel. Cette différence se remarque sur la courbe contrainte-déformation. Si le glissement est complet, la contrainte à la rupture est beaucoup plus faible. Lorsque la contrainte appliquée est faible, il n'existe aucun glissement et le matériau a une réponse élastique. Pour une contrainte plus importante, le glissement commence et le module diminue jusqu'à la rupture du matériau. Le transfert de charge fibre-matrice est alors très faible, voire inexistant. Cette hypothèse est applicable dans le

cas d'une mauvaise adhésion de la résine époxyde à la surface des fibres ou pour des fibres de longueur inférieure à la longueur critique.

2) - **Rupture de la matrice** : la partie non-linéaire de la courbe contrainte-déformation s'explique par la réduction de la capacité des fibres à porter la contrainte. Cette diminution s'explique par la formation de microfissures qui sont initiées à l'extrémité des fibres et se propagent dans la matrice jusqu'à ce quelles soient arrêtées par les fibres adjacentes. Le passage à la fracture macroscopique est déterminé par le pouvoir des autres fibres à bloquer ces fissures. La contrainte à la rupture est déterminée par la longueur des microfisssures à l'extrémité de chaque fibre et le nombre total de fibres présentant des microfissures à leurs extrémités.

3) - **Rupture des fibres** : dans le cas d'une interface fibre-matrice parfaite et de fibres ayant une longueur supérieure à la longueur critique L_c, le transfert de charge entre la matrice et la fibre s'effectue dans les conditions optimales. Les fibres seront chargées avec une contrainte maximum à partir de laquelle il y a rupture des fibres. Il se produit ensuite une rupture de l'interface fibre-matrice avec une propagation de la fissure dans la matrice car la longueur des fibres est réduite. Ce cas correspond au cas idéal où toutes les fibres ont une longueur supérieure à la longueur critique et l'adhésion fibre-matrice est parfaite.

4) - **Zone de plasticité dans la matrice** : la non linéarité de la courbe peut également s'expliquer par la plastification de la matrice [Kelly, 1965]. Si la contrainte de cisaillement est uniforme le long de l'interface, la région plastique se déploie de l'extrémité de la fibre jusqu'aux fibres adjacentes. Lorsque la contrainte appliquée est faible, la région plastifiée est petite. Son influence sur les propriétés mécaniques est négligeable et le matériau composite a une réponse linéaire. Pour des contraintes plus importante, l'effet de ces zones n'est plus négligeable. Elles sont le siège de microfissures apparaissant dans la matrice. Dès que la contrainte devient plus élevée, les microfissures se rassemblent et se propagent dans le matériau.

En conclusion, le processus de rupture des composites à fibres courtes est caractérisé par le type d'initiation de la rupture (rupture de fibres, rupture de la matrice et rupture de l'interface fibre-matrice). Dans de nombreux cas, la propagation des fissures se fait depuis

l'extrémité des fibres et continue le long de l'interface et dans la matrice. Le mode de fracture du composite est déterminé par la ductilité de la matrice et par la réaction de la matrice aux contraintes élevées située à l'extrémité de la fissure où dans la zone de plasticité.

Sur la figure V.C.7, sont illustrés différents modèles prédisant la contrainte à la rupture des matériaux composites à fibres courtes.

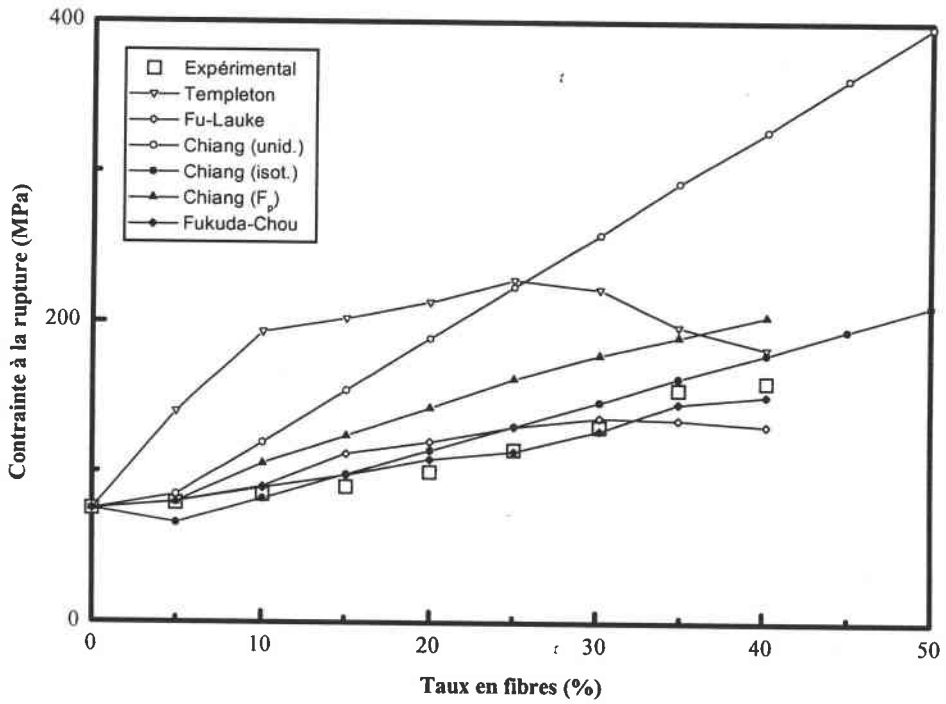


Figure V.C.7 : Comparatif entre les différents modèles et les résultats expérimentaux. (ARC-40/32, fibres T300-mld)

Les modèles tenant compte de la notion de longueur critique et de distribution d'orientation reproduisent relativement bien les résultats expérimentaux. Ces modèles permettent de tenir compte de l'effet néfaste du mésalignement des fibres par rapport à la direction de sollicitation ainsi que du rapport entre longueur des fibres et longueur critique. Si les fibres ont une longueur inférieure à la longueur critique, elles réduisent les propriétés du matériaux aux grandes déformations et donc la contrainte à la rupture.

La longueur critique L_c varie avec le module élastique de la matrice E_m. Connaissant la

longueur critique, on peut déterminer pour un type de fibres, le pourcentage de fibres dont la longueur est supérieure à la longueur critique. Le tableau V.C.1 donne se pourcentage pour les fibres de carbone T300-mld.

n°	résines	E (MPa)	L_c (µm)	% ($L>L_c$)
1	ARC-12/15	1600	197	42
2	AY103/HY991	2100	172	52
3	LY564/HY2954	2600	154	61
4	RE1820/DE1825S	3100	141	67
5	ARC-24/32	3300	137	68
6	ARC-40/39	3600	131	71
7	ARC-40/32	3900	126	73
8	ARC-40/34	4010	124	73,5
9	ARC-40/35	4150	122	75,3
10	ARC-40/30	4300	120	75
11	ARC-40/33	4600	116	76,5
12	ARC-40/38	4900	112	78

Tableau V.C.1 : Longueur critique et pourcentage de fibres de longueur $L > L_c$ pour les fibres de carbone T300-mld

Ce pourcentage augmente avec le module de la matrice. Cela explique l'évolution de la contrainte en fonction du module de la matrice (figure V.C.8). La diminution de la contrainte à la rupture obtenue avec la résine ARC-40/38 provient du fait que cette résine à une déformation à la rupture inférieure à celle des fibres.

Le mode de rupture de la matrice (ductile, fragile) dépend essentiellement de la vitesse de propagation de la fissure et de la vitesse d'application de la charge. Pour les vitesses élevées, la rupture de la matrice polymère est du type fragile.

Si la matrice a une déformation à la rupture inférieure à celle des fibres, la rupture du composite est initiée par la rupture de l'interface fibre-matrice et par le déchaussement de la fibre (pull-out). Le comportement fragile de la matrice domine le mode de rupture du composite. Il n'y a pas de cisaillement dans la matrice.

Dans le cas d'une matrice au comportement ductile, la rupture est initiée par la rupture des liaisons fibre-matrice les plus faibles. Il y a alors rupture de l'interface, glissement de la

fibre et propagation de la fissure dans le matériau. La contrainte d'initiation de ce processus est inférieure à la contrainte de cisaillement de la matrice.

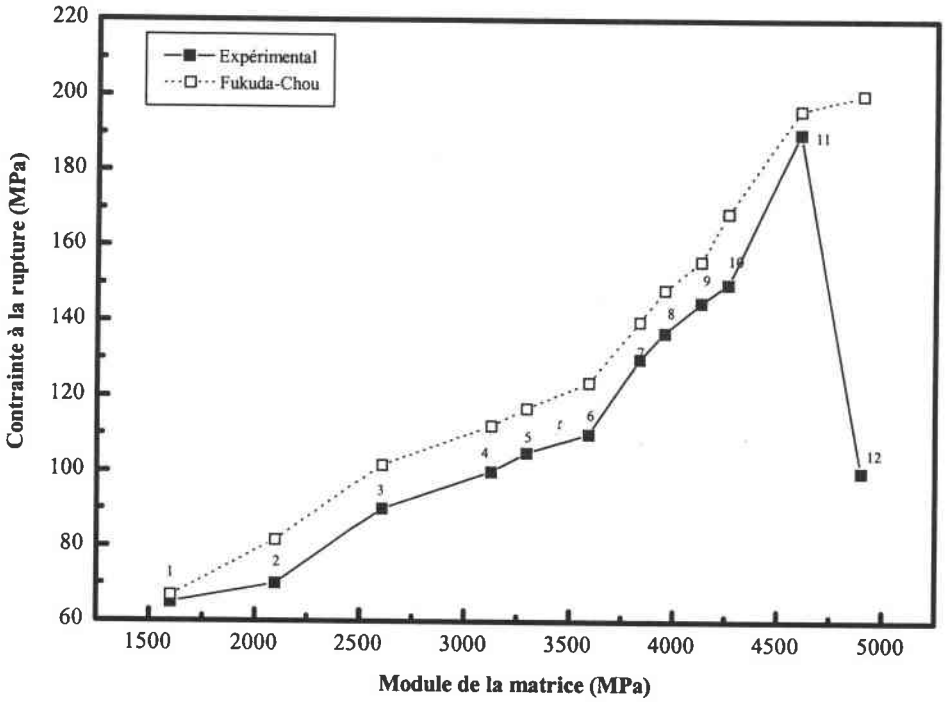


Figure V.C.8 : Contrainte à la rupture en fonction du module de la matrice (fibres T300-mld, $V_f = 30\%$)

V.C.3 - Essais en compression

A ce jour, les modèles prédisant le comportement en compression des matériaux composites à fibres courtes sont relativement rares. Aussi avons nous essayé de développer un model basé sur la théorie de COX.

Notre modèle est dérivé du modèle de FUKUDA et KAWATA [1974] qui prédit le comportement en traction :

$$E_{Fukuda} = E_f C_o C_l V_f + E_m (1 - V_f) \qquad \text{(V.C.7)}$$

C_0 et C_l sont des facteurs tenant compte respectivement de l'état d'orientation des fibres et de leur longueur ; E_f et E_m sont respectivement les modules de la fibre et de la matrice en traction.

- C_0 est donné par :

$$C_0 = 2\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1 \qquad \text{(V.C.8)}$$

α est l'angle en le grand axe de la fibre et la direction de sollicitation. C_0 est mesuré par une technique d'analyse d'images.

- C_l est défini par:

$$C_l = \sum_{l<l_c} \frac{L}{2L_c} + \sum_{l>l_c} (1 - \frac{L_c}{2L}) \qquad \text{(V.C.9)}$$

On a pu mettre en évidence l'existence d'un rapport C(V) entre module en traction et module en compression (chapitre V.C.1). Ce rapport est uniquement fonction du taux de fibres. Il est indépendant de la composition chimique de la matrice époxyde. En tenant compte de se rapport, on peut écrire :

$$\frac{E_{Fukuda}}{E^{exp}_{compression}} = C(V) \qquad \text{(V.C.10)}$$

avec : $E^{exp}_{compression}$, le module expérimental en compression.

L'évolution du rapport C(V) en fonction de la fraction volumique en fibres est donnée sur la figure V.C.9. Les valeurs affichées correspondent à la moyenne des données de la figure V.C.3.

La connaissance de l'évolution de ce rapport permet, par l'intermédiaire de la relation V.C.10, de déterminer l'évolution du module élastique en fonction du taux de fibres (figure V.C.10). On peut remarquer que la relation V.C.10 permet une bonne approximation du module en compression dans le cas de la résine ARC-40/32 chargée avec les fibres de carbone T300-mld.

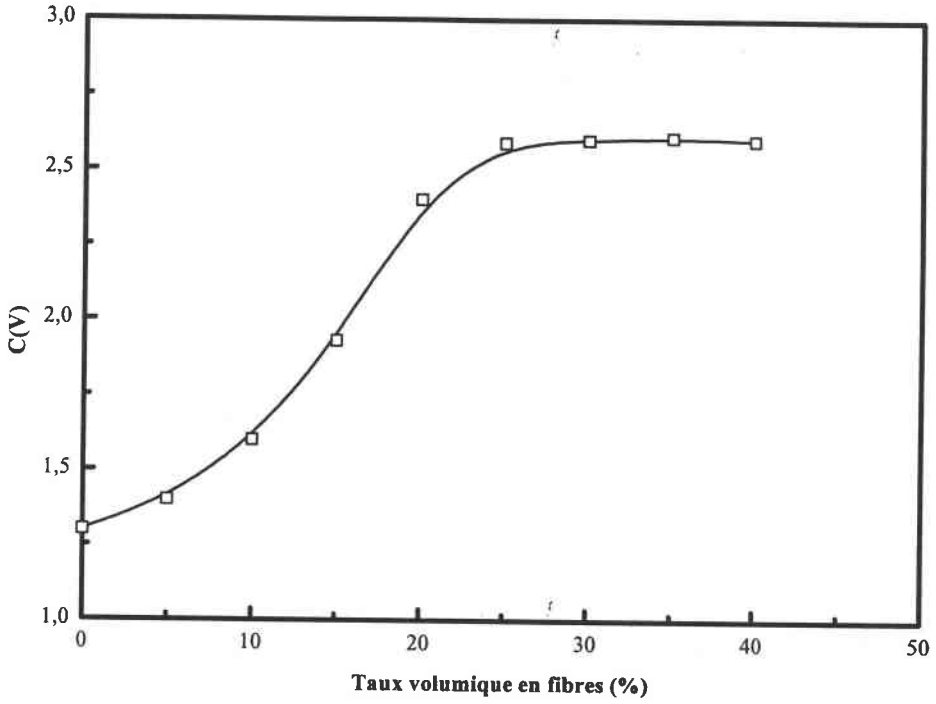


Figure V.C.9 : Evolution de C(V) en fonction du taux de fibres

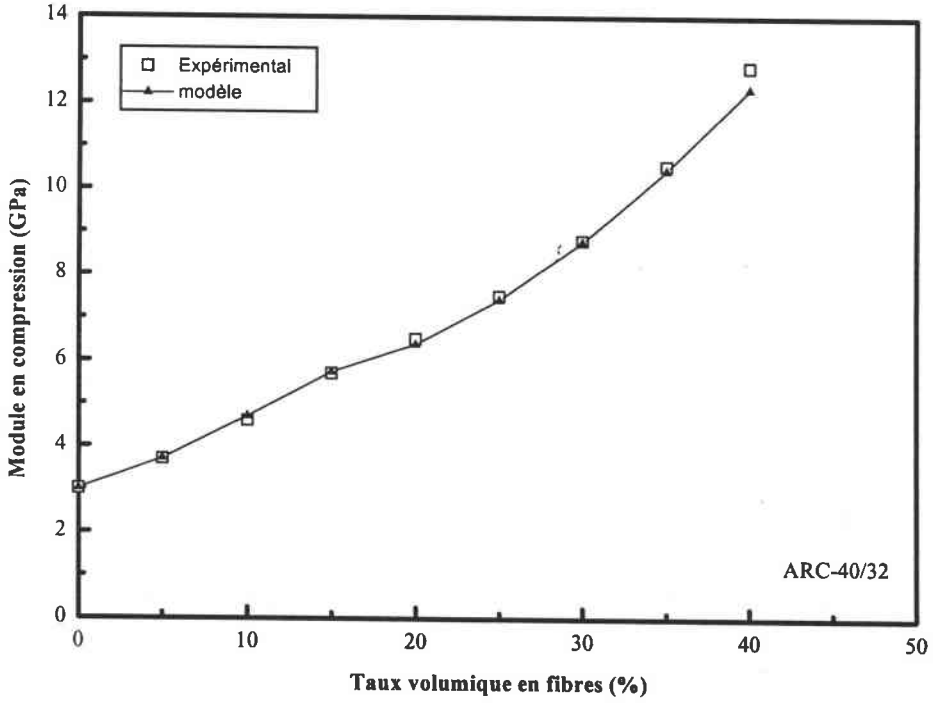


Figure V.C.10 : Modélisation du module en compression en fonction du taux de fibres (ARC-40/32, fibres T300-mld)

Pour les contraintes à la rupture, on développe un modèle similaire en utilisant le modèle de FUKUDA et CHOU [1982] :

$$\sigma_{RFukuda} = \sigma_{Rf} C_o C_l V_f + \sigma'_m (1 - V_f) \qquad \text{(V.C.11)}$$

C_0 et C_1 sont des facteurs tenant compte respectivement de l'état d'orientation des fibres et de leur longueur ; σ_{Rf} et σ'_m sont respectivement la contrainte à la rupture de la fibre en traction et la contrainte dans la matrice pour une déformation équivalente à la déformation à la rupture des fibres.

- C_0 est donné par :

$$C_0 = 2\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1 \qquad \text{(V.C.12)}$$

α est l'angle en le grand axe de la fibre et la direction de sollicitation. C_0 est mesuré par une technique d'analyse d'images.

- C_1 est défini par:

$$C_l = \sum_{l<l_c} \frac{L}{2L_c} + \sum_{l>l_c} \left(1 - \frac{L_c}{2L}\right) \qquad \text{(V.C.13)}$$

On a pu mettre en évidence l'existence d'un rapport (C = 1,6) entre contrainte à la rupture en compression et contrainte à la rupture en traction (chapitre V.C.1). Ce rapport est indépendant du taux de fibres. En tenant compte de se rapport, on peut écrire :

$$\frac{\sigma^{exp}_{Rcompression}}{\sigma_{RFukuda}} = 1,6 \qquad \text{(V.C.14)}$$

La connaissance de ce rapport permet de déterminer l'évolution de la contrainte à la rupture en compression en fonction du taux de fibres (figure V.C.11).

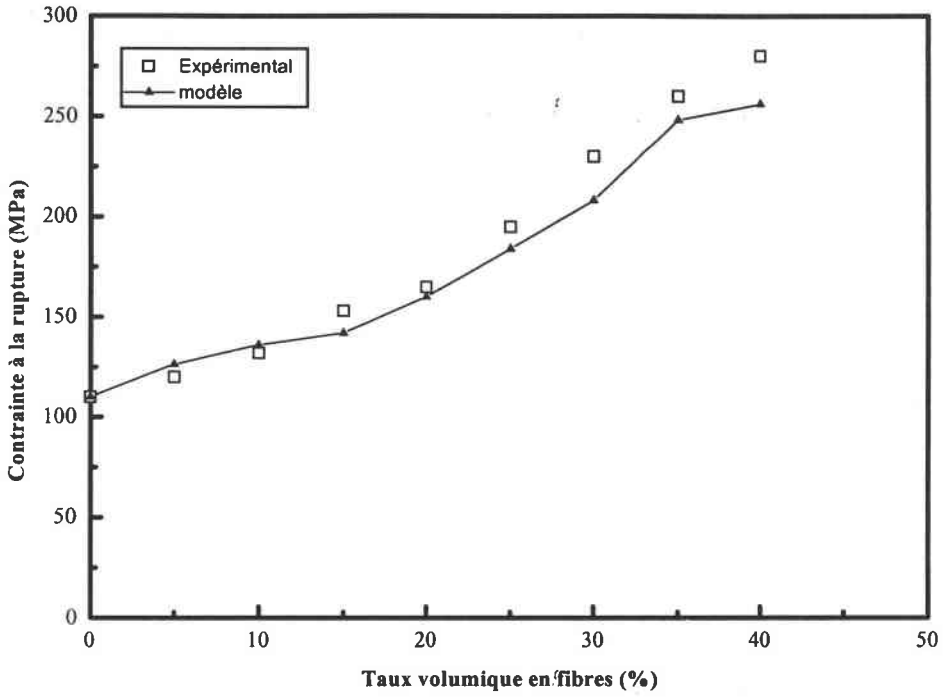


Figure V.C.11 : Modélisation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de fibres (ARC-40/32, fibres T300-mld).

Les déformations à la rupture en compression sont supérieures à celles mesurées en traction (figure V.C.12). En traction, la déformation à la rupture du composite est proche de celle des fibres dès que la fraction volumique devient importante. Elle est comprise entre 1% et 3% en fonction du taux de fibres. En compression, cette déformation prend des valeurs comprises entre 2% et 6%. Dans les deux cas, la déformation à la rupture décroît avec l'augmentation de la concentration volumique en fibres.

L'évolution de la déformation à la rupture suit une loi puissance de la forme :

$$\varepsilon_{Rc} = \varepsilon_{Rm}(1 + V_f)^{-n} \qquad \text{(V.C.15)}$$

ε_{Rc} et ε_{Rm} sont respectivement les déformations à la rupture du matériau composite et de la matrice. La constante **n** est déterminée expérimentalement.

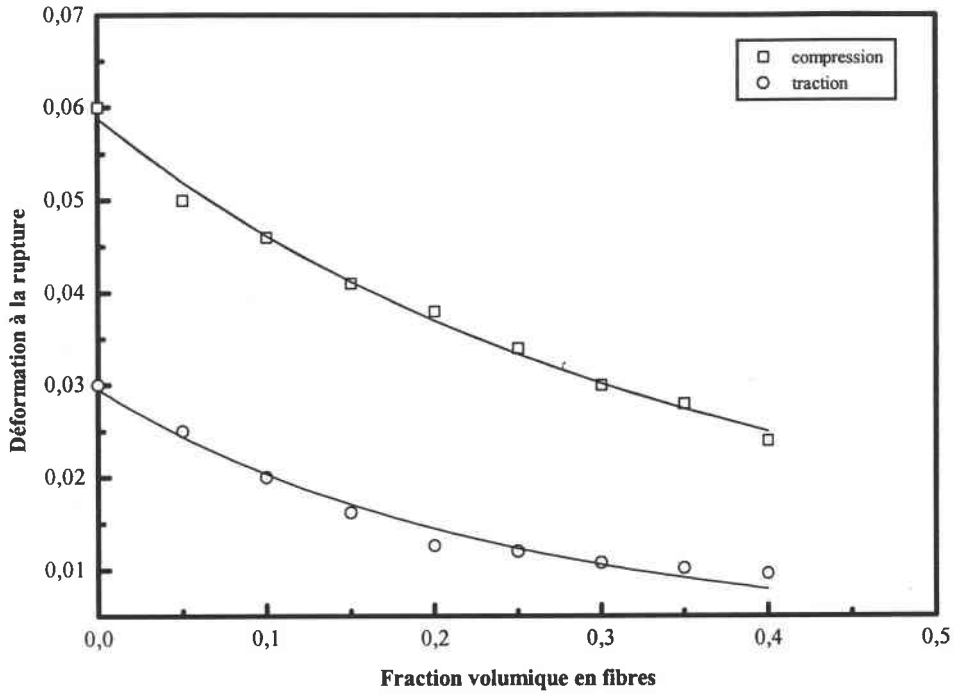


Figure V.C.12 : Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la fraction volumique en fibres (ARC-40/32, fibres T300-mld).

Pour des matériaux composites à base de fibres T300-mld, on a:

- n = 2,5 pour la compression,
- n = 3,8 pour la traction.

La décroissance de la déformation à la rupture en fonction du taux de fibres est plus importante en traction. L'état d'orientation devient de plus en plus isotrope avec le taux de fibres. Les propriétés mécaniques en traction sont beaucoup plus sensibles au mésalignement des fibres qu'en compression. Le transfert de charge entre la matrice et la fibre évolue inversement avec l'angle entre la direction de sollicitation et l'axe principale de la fibre. Si la fibre est quasi-perpendiculaire à la direction de sollicitation, l'interface fibre-matrice est fortement sollicitée en traction. Lorsque la contrainte devient trop importante, il y a rupture de cette interface beaucoup plus rapidement que dans le cas où la fibre est parfaitement alignée selon la direction de sollicitation. La rupture du composite apparaîtra ainsi pour une déformation beaucoup plus faible.

En compression, les conditions sont inversées. Le cas le plus favorable est celui où la fibre est positionnée perpendiculairement à la contrainte appliquée. L'interface est beaucoup moins sollicitée que dans le cas où la fibre est alignée selon la direction de sollicitation. Ceci est confirmé par les essais mécaniques réalisés en fonction de la direction de découpe des éprouvettes dans la plaque composite. (chapitre IV.B.2.6).

Par rapport aux essais en traction, la sollicitation moindre de l'interface fibre-matrice permet d'expliquer les contraintes et les déformations à la rupture plus élevées mesurées pour les essais en compression.

V.C.4 - Essais en flexion

Une étude similaire à la précédente permet de prédire l'évolution du module en flexion à partir du modèle de FUKUDA et KAWATA [1974]. Notre modèle est basé sur la relation suivante :

$$\frac{E_{Fukuda}}{E^{exp}_{flexion}} = F(V) \qquad \text{(V.C.16)}$$

$E^{exp}_{flexion}$ est le module expérimental en flexion. F(V) est le rapport entre module ne traction et module en flexion. Ce rapport dépend uniquement du taux volumique en fibres. L'évolution de F(V) en fonction de la concentration en fibres est donnée par la figure V.C.13. Les valeurs indiquées sur la courbe correspondent à la valeur moyenne des valeurs données par la figure V.C.1. Le module en traction E_{Fukuda} est déterminé grâce à la relation V.C.7.

A partir de la relation V.C.16, on détermine l'évolution du module en flexion en fonction de la fraction volumique en fibres (figure V.C.14). Ce modèle permet de retrouver les valeurs mesurés expérimentalement avec très bonne précision.

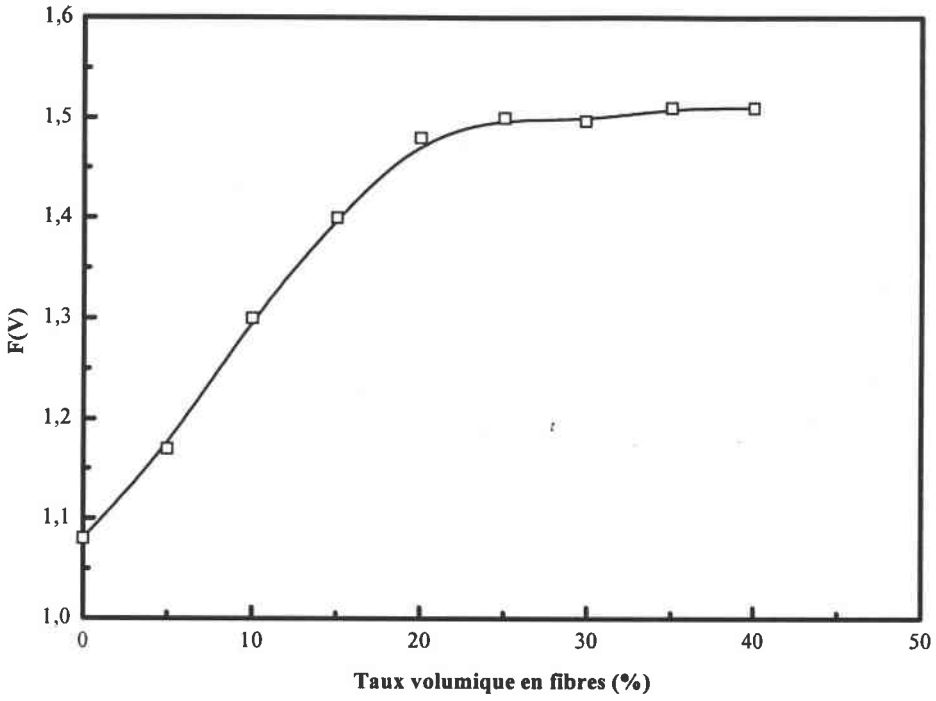


Figure V.C.13 : Evolution de F(V) en fonction du taux volumique en fibres

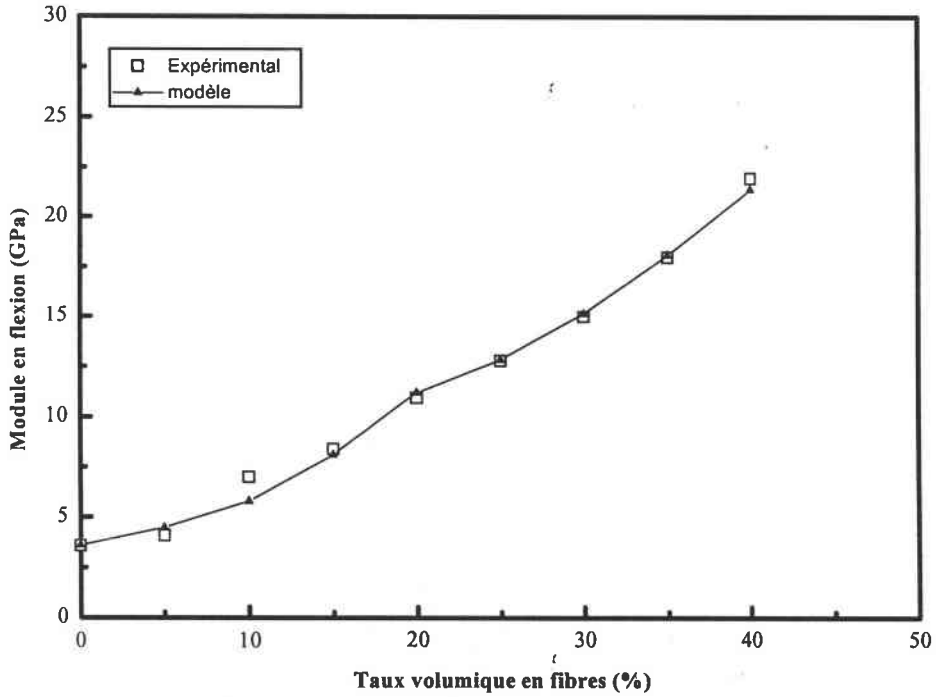


Figure V.C.14 : Evolution du module en flexion en fonction du taux volumique en fibres (ARC-40/32, fibres T300-mld)

En ce qui concerne les contraintes à la rupture, on fait appel au modèle de FUKUDA et CHOU [1982]. La contrainte à la rupture en flexion est déterminée par l'intermédiaire de la relation :

$$\frac{\sigma_{Rflexion}^{exp}}{\sigma_{RFukuda}} = 1{,}4 \qquad \text{(V.C.17)}$$

La contrainte à la rupture $\sigma_{Rfukuda}$ est déterminée par la relation V.C.11.

La figure V.C.15 donne l'évolution de la contrainte à la rupture en flexion en fonction de la fraction volumique en fibres.

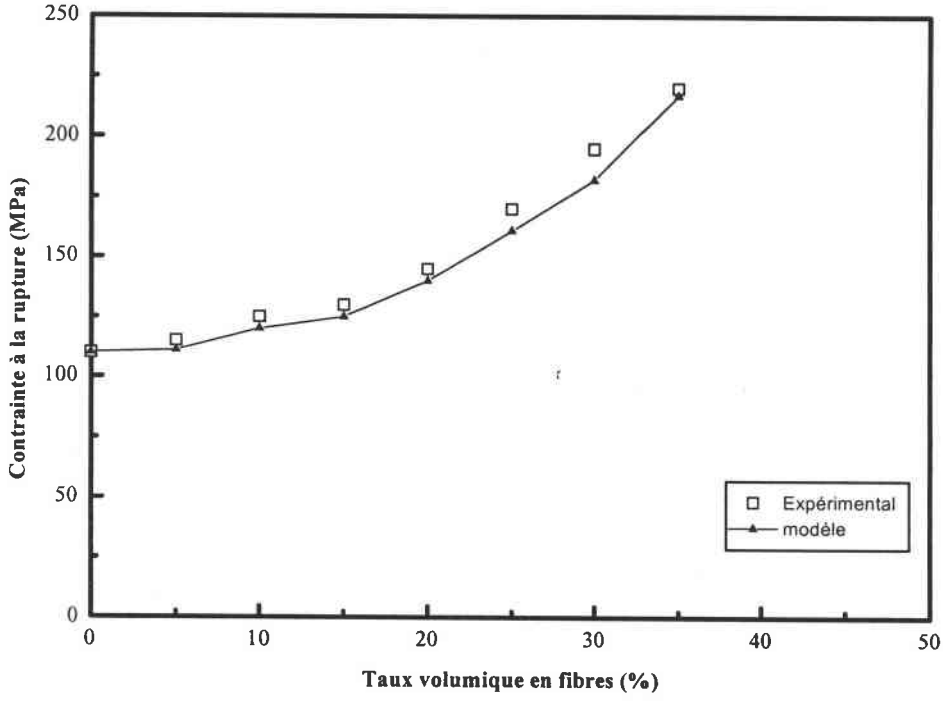


Figure V.C.15 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du taux volumiques en fibres (ARC-40/32, fibres T300-mld)

V.D - Bibliographie

BURGERS J.M. (1938). "Coefficient de frottement sur un cylindre". Hydrodynamique Physique, (GUYON E., HULIN J.-P., PETIT L.), Editions du CNRS, 1991.

CHEN C.-H., CHENG C.-H. (1996). "Effective elastic moduli of misoriented short-fiber composites". International Journal of Solids Structures, vol.33, n°17, p.2519.

CHOY C.L., LEUNG W.P., KOWK K.W., LAU F.P. (1992). "Elastic moduli and thermal conductivity of injection-molded short-fiber-reinforced thermoplastics". Polymer Composites, vol.13, n°2, p.69.

CHIANG C.R. (1994). "A statistical theory of the tensile strenght of short-fiber-reinforced composites". Composites Science and Technology, vol.50, p.479.

COX H.L. (1952). "The elastic and strength of paper and other fibrous materials". British Journal of Physics, vol.53, p.72.

DINH S.M., ARMSTRONG R.C. (1984). "A rheological equation of state for semiconcentrated fiber suspensions". Journal of Rheology, vol.28, p.207.

DUNN M.L., LEDBETTER H., HEYLIGER P.R.,CHOI C.S. (1996). "Elastic constants of textured short-fiber composites". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.44, p.1509.

ESHELBY J.D. (1961). "Elastic inclusions and inhomogeneities". Progress in Solid Mechanics, Sueddon I.N. & Hill R., North Holland Publishing.

FU S.-Y., LAUKE B. (1996). "Effects of fiber length and fiber orienation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers". Composites Science and Technology, vol.56, p.1179.

FUKUDA H., CHOU T.-W. (1982). "A probabilistic theory of the strength of short-fibre composites with variable fibre length and orientation". Journal of Materials Science, vol.17, p.1003.

FUKUDA H., KAWATA K. (1974). "On Young's modulus of short fibre composites". Fibre Science and Technology, vol.7, p.207.

HALPIN J.C., KARDOS J.L. (1972). "Moduli of crystalline polymers employing composite theory". Journal of Applied Physics, vol.43, p.2235.

HALPIN J.C., TSAI S.W. (1969). "Effects of environmental factors on composite materials". AFML-TR, p.67.

HASHIN Z., SHTRICKMAN S. (1963). "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.11, p.127.

HILL R. (1965). "A self-consistent mechanics of composite materials". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.13, p.213.

HITCHEN S.A., OGIN S.L., SMITH P.A. (1995). "Effect of fibre length on fatigue of short carbon fibre/epoxy composite". Composites, vol.26, n°4, p.303.

KELLY A., TYSON W.R. (1965). "Tensile properties of fibre-reinforced metals : Copper/Tungsten and Copper/molybdenum". Journal of Mechanical Physic of Solids, vol.13, p.329.

LAUKE B. (1990). "Theorical considerations of toughness of short-fiber-reinforced thermoplastics". Polymer - Plastics Technology Engineering, vol.29, n°7 et 8, p.607.

LIPSCOMB G.G., DENN M.M., HUR D.U., BOGER D.V. (1988). "The flow of fiber suspensions in complex géométrie". Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol.26, p.297.

MORI T., TANAKA K. (1973). "Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions". Acta Metallurgie, vol.21, p.571.

NIELSEN L.E. (1970). "Generalized equation for the elastic moduli of composite materials". Journal of Applied Physics, vol.41, p.4626.

REUSS A. (1929). "Berechung des flessgrense von mischkritallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle". Zeitung auf Angeweit Mathematik Mechanik, vol.9, p.49.

STOKES G.G. (1991). "Equation de Stokes". Hydrodynamique Physique, (GUYON E., HULIN J.-P., PETIT L.), Editions du CNRS, 1991.

TANDON G.P., WENG G.J. (1984). "The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites". Polymer Composites, vol.5, p.327.

TEMPLETON P.A. (1990). "Strength predictions of injection molding compounds". Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol.9, p.210.

TERMONIA Y. (1987). "Computer model for the elastic properties of short-fiber and particulate filled polymers". Journal of Material Sciences, vol.22, p.1733.

VOIGT W. (1889). "Uber die beziehung zwischen den beiden elastizitätskonstanten isotroper körper". Wied. Ann., vol.38, p.573.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif essentiel de ce travail a été l'étude des relations entre la microstructure et les propriétés macroscopiques des matériaux composites aux moyens de techniques expérimentales (analyse du comportement rhéologique, analyse des propriétés mécaniques, analyse morphologique).

L'analyse du comportement rhéologique des matériaux composites a permis de mettre en évidence :

- les comportements spécifiques liés à la présence de fibres courtes,
- la réduction de la viscosité des mélanges composites en fonction de la technique de mélange utilisée,
- les effets induits par l'ajout d'un faible taux de microbilles.

Les polymères chargés en fibres ont un comportement rhéologique spécifique liés à la présence des fibres. A savoir :

- un comportement rhéofluidifiant,
- une accentuation du caractère pseudoplastique avec l'augmentation du taux de charges,
- la présence d'un pic de viscosité au début d'un essai de rhéomètrie qui est due à la réorganisation spatiale des fibres dans la phase liquide,
- viscosité influencée par le rapport de forme des charges et leur traitement de surface.

Lors de l'étude de l'influence de la matrice sur le comportement rhéologique du matériau composite, l'existence d'une valeur seuil a été mise en évidence lors du suivi de la diminution de la viscosité de la phase liquide. Cette valeur dépend du taux en fibres et de leur rapport de forme. En dessous d'une certaine valeur, la diminution de la viscosité de la matrice n'apporte plus de gain en viscosité au mélange.

La technique de mélange influence fortement le comportement rhéologique final du mélange composite. Le traitement par ultrasons détruit les agrégats de fibres et rend la

solution beaucoup plus homogène. La viscosité est ainsi réduite. De ce fait, l'orientation des fibres suivant la direction de l'écoulement s'effectue plus aisément. Les propriétés mécaniques du matériau ainsi élaboré sont améliorées et beaucoup plus homogènes.

L'analyse du pic de viscosité permet de déterminer le coefficient de couplage μ entre fibres et écoulement. Le modèle proposé par LIPSCOMB donne une bonne estimation de ce couplage dans le cas de nos matériaux composites.

Un effet remarquable, en évidence à notre connaissance pour la première fois, concerne les effets induits par l'ajout d'un faible taux de microbilles de verre sur le comportement rhéologique des mélanges à base d'une matrice polymère

L'ajout d'un faible taux de microbilles de verre (1% en volume) conduit à un gain en viscosité par rapport au polymère non chargé. Pour une résine époxyde, ce gain est d'environ 20% pour un taux de charges de 1,25% en volume.

Ce phénomène n'est observable que dans des solutions de polymères ayant un comportement rhéofluidifiant. Si le comportement du fluide est newtonien, l'ajout de microbilles se traduit par une augmentation de la viscosité conformément à la loi traditionnelle d'Einstein. Cet effet est uniquement dû à la forme sphérique des particules. Aucun effet comparable n'est observable avec des disques ou des fibres. La densité des particules utilisées (microbilles pleines et creuses) n'intervient pas.
Ce gain en viscosité dépend de la taille des microbilles. Plus la taille est petite, plus l'effet sera perceptible aux gradients de vitesse élevés.

Pour les matériaux composites, l'ajout de 1% en volume de microbilles par rapport à la phase liquide produit un gain en viscosité équivalent à une variation de 5% en taux de fibres. On facilite ainsi la mise en forme des matériaux composites lors de la phase de moulage.

Les propriétés mécaniques du composite sont liées à la morphologie des renforts et à leur distribution spatiale. La matrice est également un facteur déterminant pour les

propriétés mécaniques à la rupture.

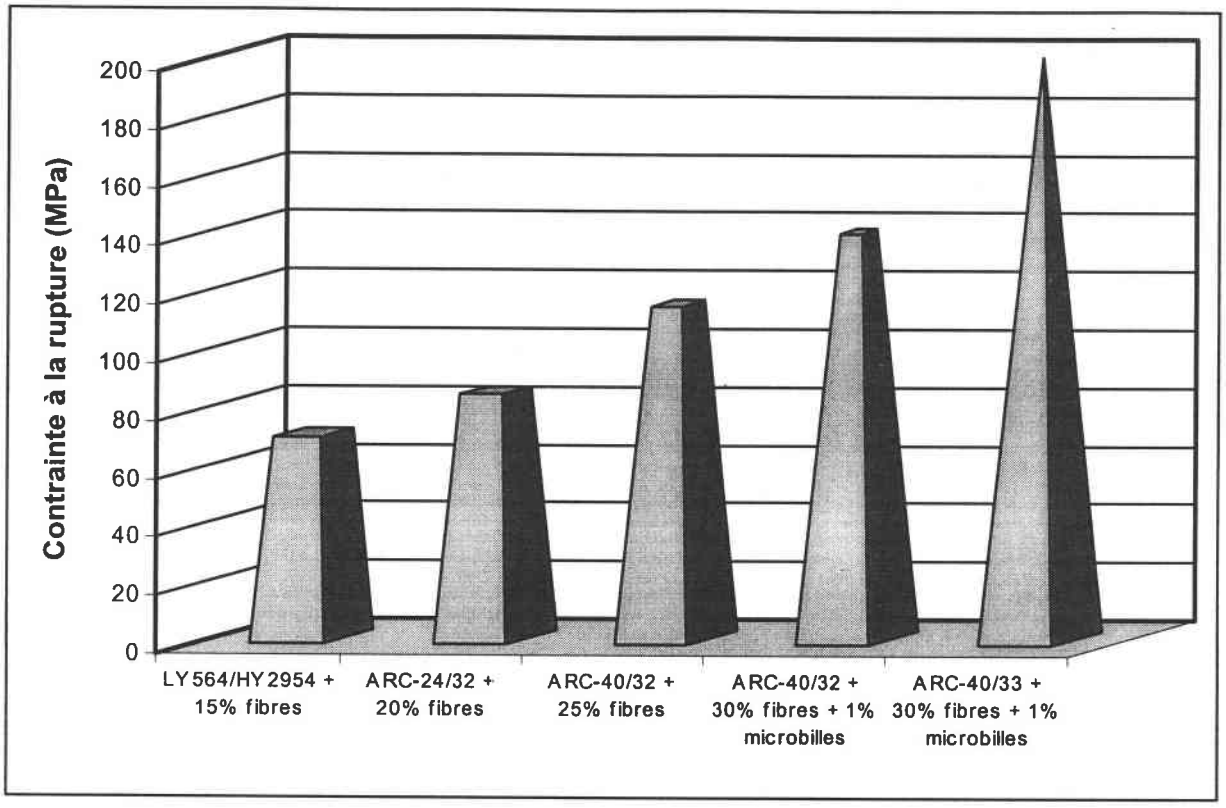
L'augmentation de la longueur des fibres se traduit par un gain sur les propriétés mécaniques si l'état d'orientation des fibres dans la matrice polymère est conservé. Les fibres T300-mld donnent des propriétés supérieures aux fibres T300-500, car elles s'orientent plus aisément dans l'écoulement. Les propriétés mécaniques des matériaux composites dépendent directement de l'état d'orientation des fibres.

Lors de l'utilisation de fibres courtes, il est très intéressant de jouer sur les propriétés mécaniques de la matrice. Un paramètre mécanique important qui conditionne les caractéristiques du composite final lors de la rupture est le module élastique de la matrice. Une condition restrictive est toutefois à prendre en compte dans ce cas : la déformation à la rupture des fibres doit être supérieure à celle des fibres.

Les propriétés mécaniques élastiques du matériau composite sont relativement peu influencées par les propriétés de la matrice polymère.

La technique de mélange développée, utilisant vide et ultrasons réduit le taux de porosité. Le matériau est plus homogène. On augmente ainsi les propriétés mécaniques finales.

La mise en application des différents résultats expérimentaux établis au cours de ce travail de recherche va permettre de développer des matériaux composites aux propriétés spécifiques proches de celles de l'aluminium avec une viscosité du mélange relativement faible lors de la phase de mise en forme. La figure ci-jointe résume pour une viscosité de mélange identique, l'évolution de la contrainte à la rupture des matériaux composites élaborés au cours de ce travail de recherche et permet d'envisager d'autres évolutions possibles.

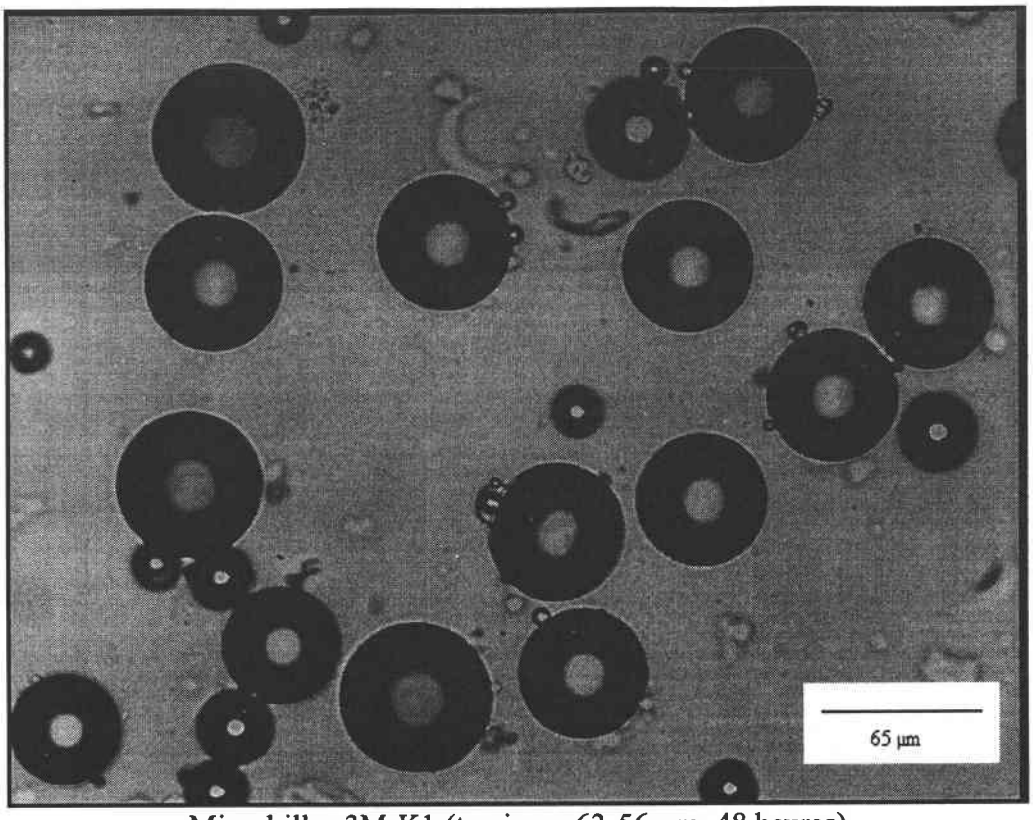


Progression	**1996**	← **1997** →		**1998**
Propriétés				
Viscosité des résines (mPa.s)	**1050**	**700**	**400**	**300**	**300**
Contrainte à la rupture de la matrice (MPa)	**70**	**60**	**75**	**80**	**90**
Module d'Young de la matrice (MPa)	**2700**	**3300**	**3900**	**3950**	**4600**
Longueur critique des fibres T300 (µm)	**155**	**137**	**125**	**125**	**115**

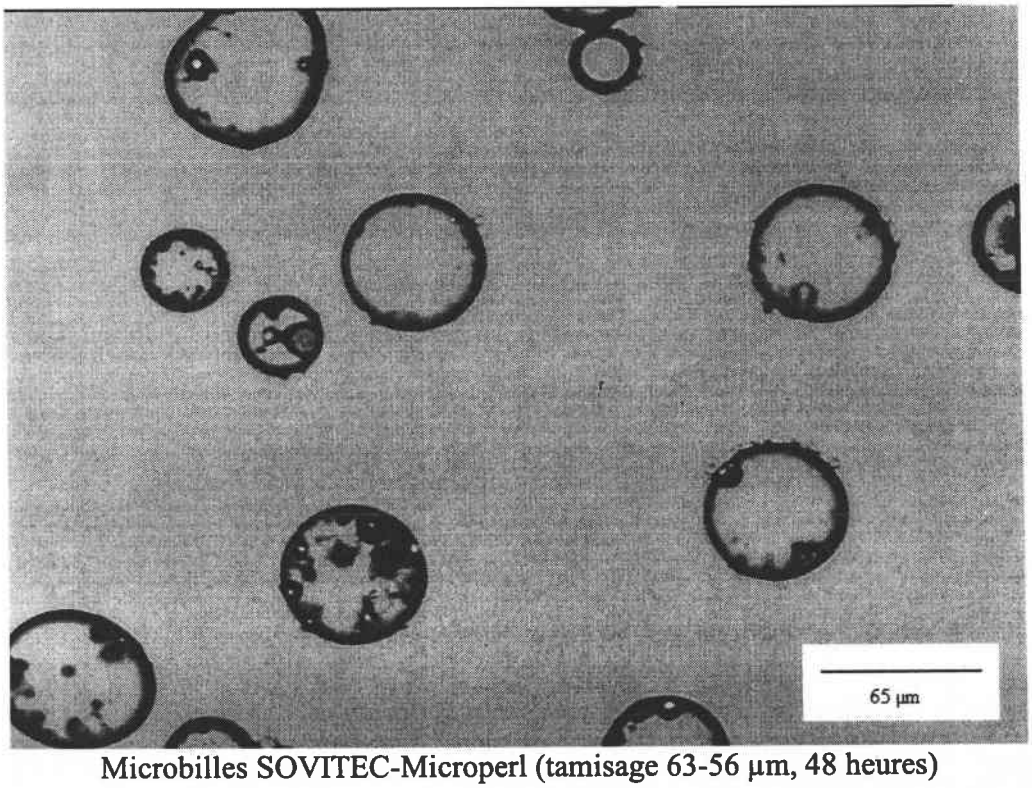
Figure : Evolution des propriétés mécaniques des matériaux composites ayant une viscosité de mélange identique.

ANNEXE 1

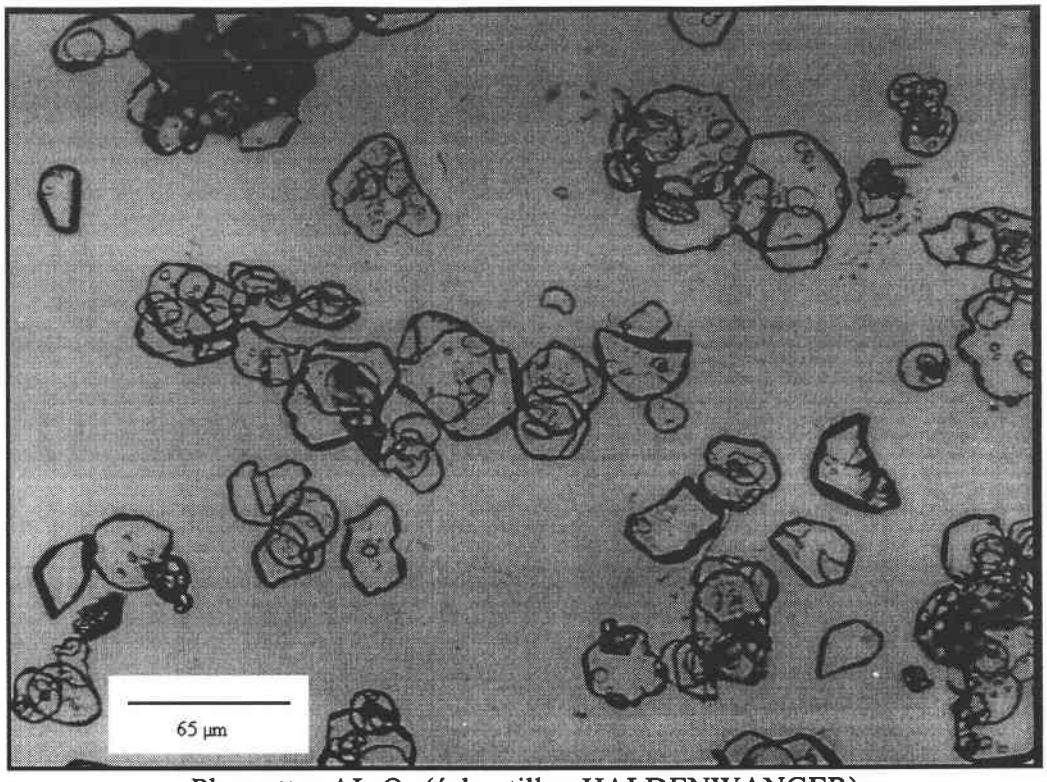
PHOTOGRAPHIES



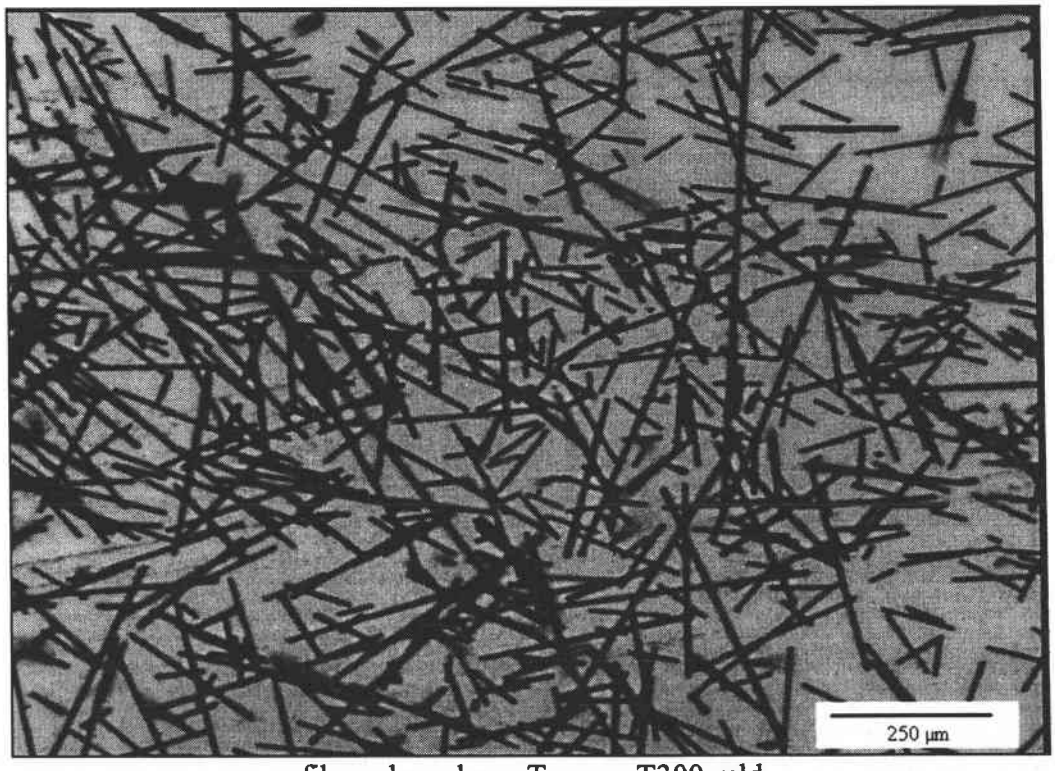
Microbilles 3M-K1 (tamisage 63-56 µm, 48 heures)



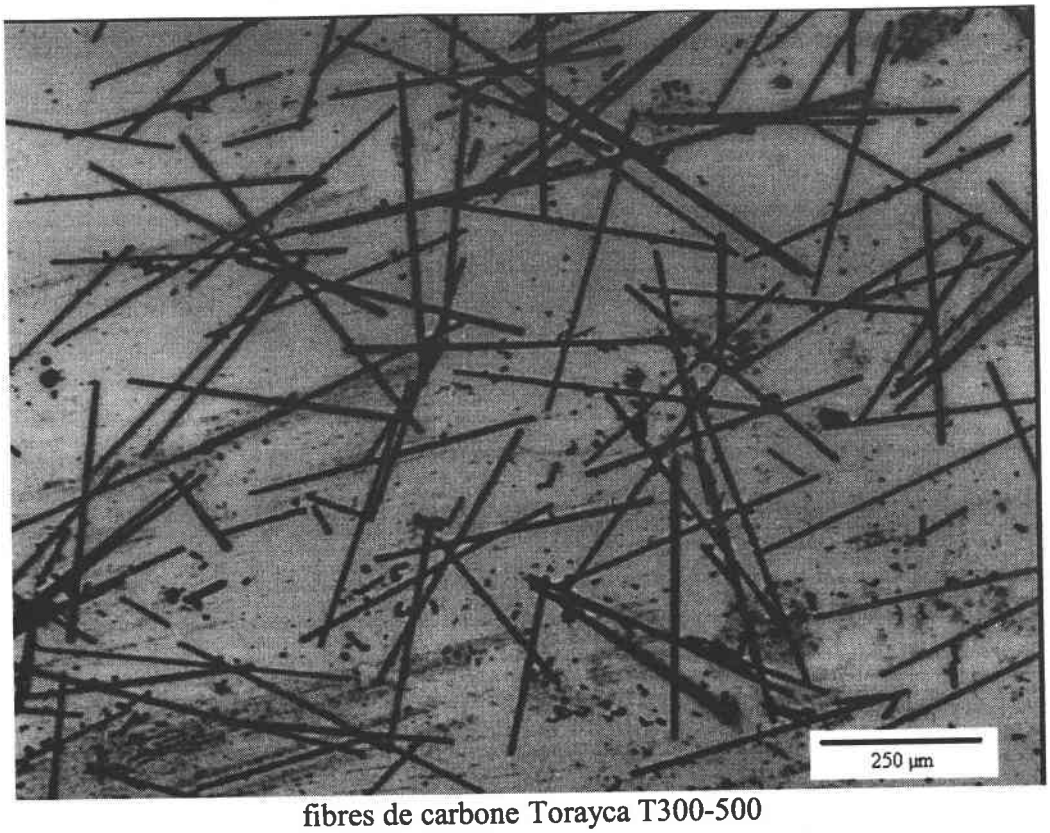
Microbilles SOVITEC-Microperl (tamisage 63-56 µm, 48 heures)



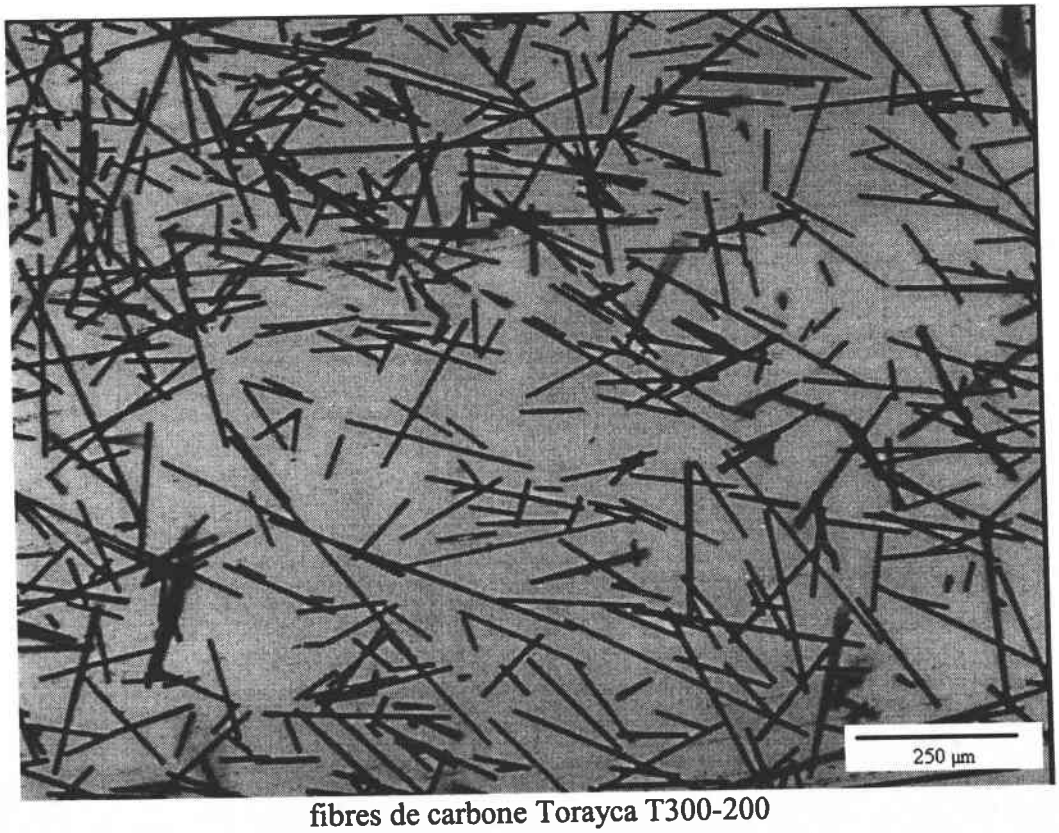
Plaquettes AL_2O_3 (échantillon HALDENWANGER)
(épaisseur 7 µm, tamisage 63-56 µm, 48 heures)



fibres de carbone Torayca T300-mld
(diamétre 7 µm, longueur moyenne 160 µm)



fibres de carbone Torayca T300-500
(diamétre 7 µm, longueur moyenne 500 µm)



fibres de carbone Torayca T300-200
(diamétre 7 µm, longueur moyenne 140 µm)