

N° d'ordre : 65

50376
1986
263

50376
1986
263

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Spécialité «Physique des Matériaux»

par

Xavier CAUX



RESINES THERMODURCISSABLES : RELATION STRUCTURE - PROPRIETES MECANIQUES NON ELASTIQUES

Soutenue le 26 Novembre 1986 devant la Commission d'Examen

M.	E.	MARECHAL	Professeur Université PARIS VI	Président
Melle	G.	COULON	Maître de Conférence USTL FA	Directeur de travail
M.	B.	ESCAIG	Professeur USTL FA	Rapporteur
M.	L.	MONNERIE	Professeur ESPCI	Rapporteur
M.	B.	BLOCH	Ingénieur ONERA	Examineur
M.	F.X.	de CHARENTENAY	Professeur UTC	Examineur
M.	J.C.	ROBINET	Ingénieur CdF Chimie	Examineur

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide associé au C.N.R.S. et dirigé par Jean-Claude DOUKHAN.

Je suis reconnaissant aux membres du jury de l'intérêt qu'ils ont porté à mes recherches.

Je tiens à remercier Bertrand ESCAIG et Ghislaine COULON pour la formation que j'ai pu acquérir à leurs côtés.

Bertrand ESCAIG, par ses conseils et suggestions, m'a guidé dans ce travail et m'a fait profiter pleinement de ses connaissances théoriques.

Les discussions avec Ghislaine COULON, à chaque étape de cet ouvrage, m'ont permis d'élaborer progressivement cette thèse.

Enfin, je voudrais citer pour les précieux services qu'ils m'ont rendus: Philippe FRANCOIS, Claude RINGEVAL, Max RAFFAUD (dessin), Catherine PARSY (dactylographie), sans oublier Daniel NOIRET pour son excellente collaboration.

A Christine

S O M M A I R E

	Pages
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> - ANALYSE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE	7
<u>CHAPITRE II</u> - PRE-PLASTICITE DES RESINES POLYIMIDES APRES UN ESSAI DE FATIGUE ET DE FLUAGE	25
<u>CHAPITRE III</u> - CARACTERISATION ET PRE-PLASTICITE DES COMPOSITES A BASE DE POLYSTYRYLPYRIDINE	51
<u>CHAPITRE IV</u> - PROCESSUS DE DEFORMATION DE RESINES EPOXY/DIAMINE AU SEUIL D'ECOULEMENT PLASTIQUE	77
CONCLUSION	101
ANNEXES	103
BIBLIOGRAPHIE	109

INTRODUCTION

La détermination des mécanismes de déformation dans les polymères vitreux est un sujet qui a suscité et suscite encore de nombreuses études. Ces travaux ont mis en évidence le caractère hétérogène de la déformation plastique des polymères vitreux, qui se manifeste soit par bandes de cisaillement (Bowden, Argon, Li, Escaig) soit par craquelures (Kramer). L'objectif de ces études reste le même aujourd'hui : déterminer les paramètres microscopiques qui contrôlent la déformation plastique des matériaux polymériques.

L'équipe "Plasticité des polymères vitreux" du Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, s'intéresse spécialement à la plasticité par bandes de cisaillement. L'analyse de la déformation plastique est envisagée d'un point de vue métallurgique ; elle est basée sur l'existence de défauts mobiles dans l'arrangement des chaînes macromoléculaires, analogues aux dislocations dans les cristaux (Escaig [4]). La présence de ces défauts a d'ailleurs été suggérée par des expériences de diffusion neutronique aux petits angles, dans le cas du polystyrène déformé [1].

Dans une telle approche, la courbe contrainte-déformation obtenue lors d'un essai de compression à vitesse constante, peut être subdivisée en trois parties :

- une zone purement élastique, où la contrainte σ varie linéairement avec la déformation ϵ .
- un stade pré-plastique qui correspond à la nucléation des défauts de type dislocations. La déformation totale s'écrit comme la somme de deux termes : ϵ_e la déformation élastique et ϵ_p la déformation que nous qualifions de plastique. Au fur et à mesure que la contrainte appliquée augmente, la nucléation des défauts s'intensifie. La mesure du taux de consolidation plastique K dans le stade pré-plastique, a permis de relier le processus de nucléation des défauts avec le taux de réticulation de résines polyimides PABM [2], avec la présence de greffons d'élastomères dans une matrice polyester [3], avec le vieillissement physique du PMMA [2].

Il ressort de ces études que la nucléation des défauts dépend donc de la méso-structure du polymère ($1 \mu\text{m}$).

- une zone d'écoulement plastique, limitée par le seuil d'écoulement plastique σ_Y et la contrainte à la rupture σ_R . Cette partie de la courbe $\sigma(\epsilon)$ correspond à la propagation des défauts type dislocations, nucléés dans le stade pré-

plastique. L'analyse thermodynamique au seuil d'écoulement plastique, adaptée par Escaig [4], permet de déterminer le caractère local de la déformation plastique et de décrire le comportement des polymères vitreux (PS [5,6], PMMA [6,7], PC [8], Résine PABM [2,9]) par des mécanismes de déformation rencontrés en métallurgie : glissement des dislocations avec ou sans accommodation diffusionnelle.

Les travaux sur la résine PABM [2] ont montré que le seuil d'écoulement plastique σ_Y ne varie pas lorsque le taux de réticulation des résines évolue. Une étude sur la dépendance de K en fonction de la déformation plastique [10] a permis d'obtenir une loi de comportement dans le stade pré-plastique du type : $\dot{\epsilon}_p \approx \frac{1}{K} \exp - \frac{\Delta G(\sigma - \sigma_i)}{kT}$, où le terme préexponentiel est directement relié à K, donc à la mésostructure et où $\Delta G(\sigma - \sigma_i)$ contrôle la variation de σ_Y avec la température ; ce terme doit donc dépendre principalement des obstacles à la propagation des dislocations, c'est-à-dire la flexibilité de la chaîne et la longueur entre points de réticulation. La propagation des défauts semble dépendre ainsi d'une microstructure encore plus fine (10-20 Å).

Le but de notre étude est de vérifier ce modèle théorique et de répondre à la question suivante : Quels sont les paramètres qui gouvernent d'un côté la pré-plasticité et d'un autre côté, l'écoulement plastique ?

Pour mieux connaître le processus de nucléation des défauts, nous avons choisi tout d'abord de voir si la sous-structure de dislocations est sensible à une sollicitation dynamique ("fatigue") ou au fluage. Cette étude a porté sur la résine polyimide PABM, dont nous connaissons parfaitement le comportement en déformation [2,9]. Par la même occasion, l'endommagement de la résine a été étudié.

Ensuite, nous avons entrepris l'étude complète d'un composite modèle : résine Poly-styrylpyridine + 2 % billes de verre. Nous avons observé comment les propriétés mécaniques non-élastiques de ces matériaux peuvent varier avec le degré de réticulation de la matrice thermodurcissable PSP, avec la présence de billes de verre et selon l'ensimage utilisé.

Enfin, pour aller plus avant dans la connaissance des processus de propagation en fonction de la structure chimique, nous avons étudié deux résines Epoxy

DGEBA + diamine, de flexibilité de chaîne identique, mais de degré de réticulation différent.

Pour parfaire l'étude, il est bien évident qu'il est nécessaire d'observer le comportement de deux époxy de taux de réticulation identique, mais de flexibilité différente. Nous pourrions alors mesurer l'effet du taux de réticulation et de la flexibilité de la chaîne sur l'écoulement plastique et donc sur la propagation des défauts.

CHAPITRE I

ANALYSE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE

I - Caractères généraux de la déformation

I-1 : Concept du défaut de type dislocation

I-2 : Modèles de déformation à l'écoulement plastique

II - Mesure du taux de consolidation plastique K

II-1 : Consolidation plastique et contrainte interne

II-2 : Essai de relaxation de contrainte

II-3 : Essai de relaxations successives de contrainte

III - Analyse thermodynamique et cinétique au seuil d'écoulement plastique

III-1 : Thermodynamique de la déformation plastique

III-2 : Calcul de l'énergie d'activation ΔG_a

III-3 : Interprétation de $\Delta G_a (T)$

III-4 : Localisation de la limite élastique σ_y

Il est bien connu que les polymères à l'état solide peuvent supporter de grandes déformations, grâce à la contribution importante de la déformation plastique. Celle-ci se manifeste de deux manières [11].

Tout d'abord le crazing, identifié à une importante plasticité locale accompagnée de la décohésion du polymère [12]. Les régions endommagées ont la forme de craquelures dont les lèvres sont reliées par des fibrilles du polymère. Ce sont les tenseurs de contrainte hydrostatique de dilatation qui provoquent ces craquelures et nous les retrouvons principalement lors des essais de traction [11,12].

En revanche, les essais de compression permettent d'éviter le crazing et d'étudier uniquement la déformation plastique par bandes de cisaillement. La plasticité des polymères vitreux par bandes de cisaillement est généralement appréhendée suivant deux démarches : une approche rhéologique qui offre des équations fiables, modélisant la déformation sous forme de spectres de relaxations (Bauwens et al.) ; une approche métallurgique, que nous allons détailler par la suite et qui permet de déterminer les paramètres élémentaires de la déformation (Argon, Bowden, Li, Escaig).

I - CARACTERES GENERAUX DE LA DEFORMATION

I-1 Concept du défaut de type dislocation

Les polymères thermoplastiques et thermodurcissables sont des chaînes de longueur variable, plus ou moins flexibles et enchevêtrées les unes dans les autres (enchevêtrements physiques pour les thermoplastiques, pontages chimiques pour les thermodurcissables). Dans l'état solide, on ne peut envisager que le mouvement de quelques groupements chimiques, dont l'amplitude dépend de la flexibilité et de la longueur de la chaîne polymérique et de la densité des enchevêtrements physiques ou chimiques.

Les travaux de Argon [13], Bowden-Raha [14], Li [15] et Escaig [4,16] permettent d'analyser la déformation par bandes de cisaillement des polymères vitreux, à partir de défauts qui proviennent du cisaillement d'une molécule par rapport à ses voisines. Ces lignes de défauts sont décrites comme des dislocations de Somigliana [15,16]. La figure 1-1 d'après Li [17], montre comment on peut représenter ces défauts : une boucle de dislocation de Somigliana dont le vecteur de burgers \vec{b} change tout le long de la ligne, associée avec des

boucles de dislocation secondaires, de vecteur $\vec{\beta}$, qui accomodent la perturbation locale de la structure non périodique dans les polymères.

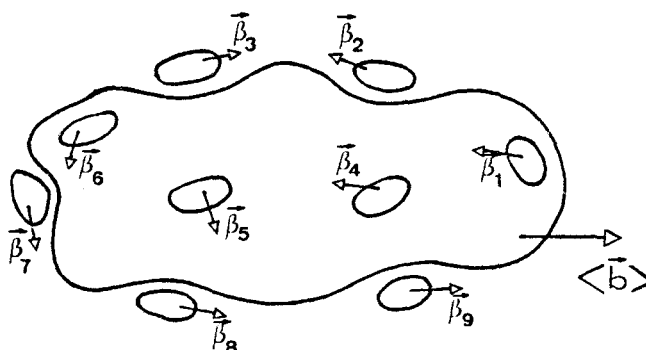


Figure 1.1 :
Représentation des dislocations de Somigliana

Ces défauts de type dislocations sont créés lors d'un essai de déformation (compression) à vitesse constante et sous une contrainte appliquée σ_a suffisante. La déformation plastique macroscopique observée résulte du développement de bandes de cisaillement à partir de ces défauts. Escaig [16] montre que ces défauts restent très localisés et ne se développent pas sous la forme de larges fronts de cisaillement comme c'est le cas dans les verres métalliques par exemple [18].

I-2 Modèles de déformation à l'écoulement plastique

Des modèles théoriques de la déformation plastique ont été proposés pour expliquer le comportement mécanique des polymères à l'état vitreux. Ces modèles reposent sur l'idée de réarrangements locaux, où la déformation est accomodée par de petites parties de la chaîne macromoléculaire. Nous résumons brièvement ces modèles :

- le modèle de Robertson [19] met en jeu des événements intra-moléculaires ; il envisage des changements structuraux des chaînes macromoléculaires. Ce modèle est satisfaisant pour un certain nombre de polymères amorphes pour des températures suffisamment proches de la température de transition vitreuse.
- le modèle de Bowden [14] a pour base l'existence de zones cisailées analogues à des boucles de dislocation nucléées sous l'action combinée de la contrainte appliquée et des fluctuations thermiques ; il propose une formulation de l'énergie de boucle à la limite élastique (dépendante du vecteur de burgers \vec{b}).

- le modèle d'Argon [13] , où la déformation locale est envisagée comme la formation d'un double décrochement sur une molécule. La résistance à la nucléation de ce défaut résulte de l'interaction élastique de la molécule avec ses voisines. Ce modèle formule la variation d'énergie libre en fonction de paramètres géométriques, de la contrainte de cisaillement et de la pression hydrostatique.

- le modèle d'Eyring [20] , qui sert de base à l'analyse rhéologique (Bauwens et al.). Les segments moléculaires sont considérés individuellement dans des positions d'équilibre et le passage d'une position à une autre suppose l'acquisition de l'énergie d'activation nécessaire au franchissement d'une barrière de potentiel E_0 . L'effet de la contrainte τ est de réduire ou d'augmenter la hauteur de cette barrière selon le sens de son application. A grande vitesse et basse température, nous obtenons l'expression de la contrainte d'écoulement en fonction de la température, de la barrière de potentiel E_0 et des vitesses de déformation en cisaillement. Bauwens a perfectionné ce modèle en faisant intervenir deux mécanismes indépendants et caractérisés par des énergies d'activation différentes [21].

II - MESURE DU TAUX DE CONSOLIDATION PLASTIQUE K

II-1 Consolidation plastique et contrainte interne

La nucléation des défauts sous l'effet de la contrainte appliquée lors d'un essai de compression à vitesse constante, va provoquer un changement de la sous-structure de dislocations. Dans le stade pré-plastique, ces défauts n'ont pas la mobilité nécessaire pour se propager et leur nombre N augmente. Ils vont provoquer l'apparition d'un champ de contrainte interne σ_i qui augmente avec la création de nouveaux défauts. Ce champ σ_i s'oppose à l'expansion de nouveaux défauts et on définit alors le taux de consolidation plastique K

$$[4,22] : K = \frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p} \quad (1.1)$$

A tout instant de la déformation, la contrainte appliquée σ_a est la somme de la contrainte interne σ_i et de la contrainte effective σ^* [4,16] :

$$\sigma_a = \sigma_i(\varepsilon_p) + \sigma^*(T, \dot{\varepsilon}_p) \quad (1.2)$$

Si on considère que $\frac{\sigma_i}{\mu}$ (μ est le module de cisaillement) ne dépend pas de la température, alors que $\frac{\sigma^*}{\mu}$ est une composante thermique, on peut écrire :

$$K = \frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p} = \left(\frac{\partial \sigma_a}{\partial \varepsilon_p} \right)_{T, \dot{\varepsilon}_p} \quad (1.3)$$

Ce paramètre K est relié directement au nombre de défauts N créés pendant la déformation car $d\varepsilon_p = e dN$, où e est la déformation plastique associée au développement complet d'un seul défaut :

$$K = \frac{1}{e} \left(\frac{\partial \sigma_a}{\partial N} \right)_{T, \dot{\varepsilon}_p} \quad (1.4)$$

Ainsi, plus le taux de nucléation des défauts est élevé, plus K est faible ; et donc, théoriquement, K tend vers zéro lorsque la contrainte approche le seuil d'écoulement plastique σ_Y .

Ce paramètre K est mesuré grâce à deux essais différents, effectués dans le stade pré-plastique, au même taux de déformation plastique ε_p , c'est-à-dire à la même sous-structure de défauts :

- l'essai de relaxation de contrainte.
- l'essai de relaxations successives de contrainte.

II-2 Essai de relaxation de contrainte

Lors d'un essai de compression à vitesse constante, la déformation totale est rendue constante en arrêtant la traverse de la machine :

$$\varepsilon_T(0) = \varepsilon_p(0) + \varepsilon_{e1}(0) \quad (1.5)$$

La contrainte mesurée au cours du temps de la relaxation va diminuer, ce qui signifie que la diminution de déformation élastique ε_{e1} est compensée par la création de déformation plastique ε_p :

$$\Delta\varepsilon_p(t) = -\Delta\varepsilon_{e1}(t) = -\frac{\Delta\sigma(t)}{M} \quad (1.6)$$

(M est le module d'élasticité).

Nous supposons que la vitesse de déformation plastique suit une loi d'arrhénus :

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_p(o) \exp - \frac{\Delta Ga}{kT} \quad (1.7)$$

où l'énergie libre ΔGa varie avec la température, la contrainte effective $\sigma^* = \sigma_a - \sigma_i$ [4] ; le terme $\dot{\epsilon}_p(o)$ dépend de la sous-structure S de dislocations, c'est-à-dire de la densité, de la taille des défauts.

En faisant le développement limité de (1.7) et en posant $V_{exp} = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma} \right)_{T,S}$ [4,23] on obtient l'équation suivante :

$$\ln \dot{\epsilon}_p(A') = \ln \dot{\epsilon}_p(A) + \frac{V_{exp}}{kT} \Delta\sigma \quad (1.8)$$

On voit figure 1.2 que A et A' représentent respectivement l'état de déformation à l'instant initial et final de l'essai de relaxation de contrainte.

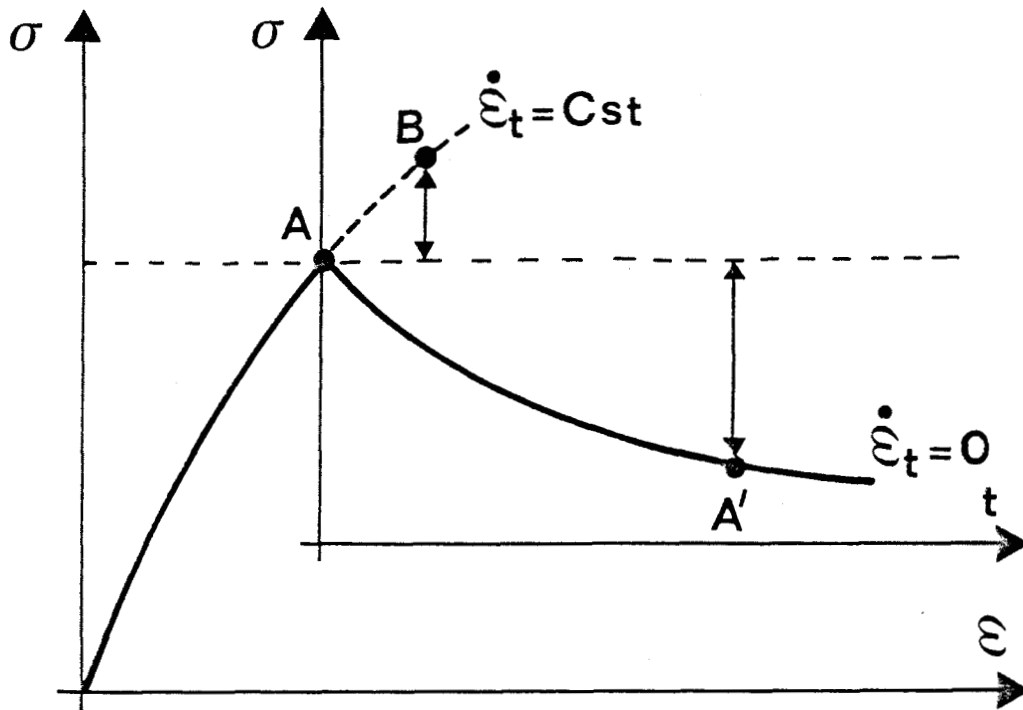


Figure 1.2 :

Essai de relaxation de contrainte

V_{exp} est un volume d'activation expérimental, mesuré pour une température et valable pour une déformation plastique donnée. Aucun recuit structural ne doit apparaître pendant la relaxation de contrainte. C'est pourquoi on n'analyse que le début de la courbe, là où le développement limité de (1.7) reste valide.

L'intégration de (1.8) donne la loi classique de relaxation de contrainte pour les processus thermiquement activés [4,6] :

$$\Delta\sigma(t) = - \frac{kT}{V_{\text{exp}}} \text{Ln} \left(\frac{t}{c} + 1 \right) \quad (1.9)$$

c est une constante de temps : $c = \frac{kT}{M V_{\text{exp}} \dot{\epsilon}_p(A)}$

- si on fait l'hypothèse que la structure de défauts n'as pas changé au cours de l'essai de relaxation de contrainte, le volume V_{exp} déduit de la pente de $\Delta\sigma = f(\text{Ln} (\frac{t}{c} + 1))$, correspond au volume d'activation vrai V_0 [4] :

$$V_{\text{exp}} = V_0 = - \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma_a} \right)_T \quad (1.10)$$

- si maintenant, on tient compte du changement microstructural entre A et A', dû à la création de nouveaux défauts, alors il faut définir un état isostructural B tel que la déformation plastique en B soit la même qu'en A'. Les facteurs préexponentiels de (1.7) restent très proches et le développement de $\dot{\epsilon}_p$ en prenant B comme état de référence (au lieu de A) donne :

$$\text{Ln} \dot{\epsilon}_p(A') = \text{Ln} \dot{\epsilon}_p(B) + \left(\frac{\partial \text{Ln} \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma} \right) \Delta\sigma' \quad (1.11)$$

avec $\Delta\sigma' = \sigma(A') - \sigma(B)$.

Nous calculons l'incrément de contrainte entre A et B :

$$\sigma(B) - \sigma(A) = \int_B^A \left(\frac{d\sigma}{d\epsilon_p} \right) d\epsilon_p = K \Delta\epsilon_p$$

Nous supposons que $K(B) = K(A)$; les points A et B sont assez proches pour assurer cette égalité.

$$\begin{aligned} \Delta\sigma' &= \sigma(A') - \sigma(B) = \sigma(A') - \sigma(A) - K \Delta\varepsilon_p \\ &= \Delta\sigma - K \Delta\varepsilon_p \\ &= \Delta\sigma \left(1 + \frac{K}{M}\right) \quad \text{car } \Delta\varepsilon_p = -\frac{\Delta\sigma}{M} \end{aligned}$$

On aboutit ainsi à la même équation (1.8) à intégrer mais avec

$$V_{\text{exp}} = V_0 \left(1 + \frac{K}{M}\right) \quad (1.12)$$

En résumé, l'essai de relaxation de contrainte fournit donc le volume d'activation expérimental $V_{\text{exp}} = V_0 \left(1 + \frac{K}{M}\right)$.

II-3 Essai de relaxations successives de contrainte

Pour déterminer le paramètre K, il est nécessaire d'obtenir une deuxième relation contenant K.

La répétition des relaxations de contrainte à partir du point A (voir figure 1.3) et le durcissement induit lors de chaque relaxation, font que le temps nécessaire pour relaxer $\Delta\sigma_0$ fixé arbitrairement, devient de plus en plus long. En choisissant $\Delta\sigma_0$ suffisamment petit pour que $\Delta\sigma_0 V_0 \ll kT$, Kubin a montré que les intervalles de temps Δt_N pour les N relaxations, suivent une variation exponentielle [24] :

$$\Delta t_N = \Delta t_1 \exp - (N-1) \frac{V_0 K}{M} \frac{\Delta\sigma_0}{kT} \quad (1.13)$$

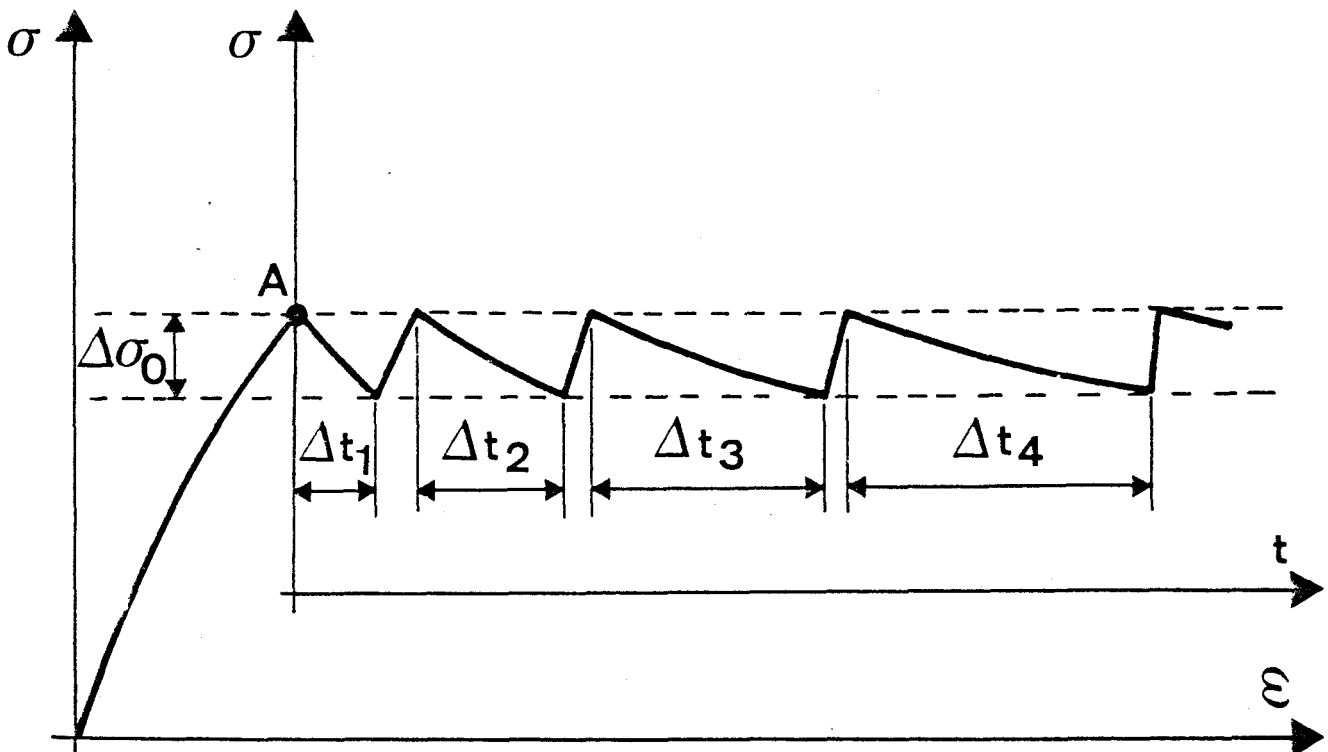


Figure 1.3 : Essai de relaxations successives de contrainte.

Le terme de durcissement $V_0 \frac{K}{M}$ qui ralentit la cinétique des défauts pendant la relaxation, s'obtient à partir de la pente de la courbe $\ln \frac{\Delta t_N}{\Delta t_1} = f(N-1)$.

En conclusion, avec les équations (1.12) et (1.13), nous obtenons le volume d'activation vrai V_0 :

$$V_0 = V_{\text{exp}} - V_0 \frac{K}{M} \quad (1.14)$$

et le taux de durcissement plastique K :

$$K = M \frac{V_0 \frac{K}{M}}{V_{\text{exp}} - V_0 \frac{K}{M}} \quad (1.15)$$

M est le module d'élasticité de Young, mesuré dans la partie linéaire de la courbe $\sigma(\epsilon)$.

III - ANALYSE THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE AU SEUIL D'ÉCOULEMENT PLASTIQUE

III-1 Thermodynamique de la déformation plastique

Cette analyse a fait l'objet de deux présentations tout à fait détaillées [4,6]. Nous relatons dans cette partie les faits les plus marquants :

L'analyse thermodynamique provient directement des concepts et des techniques expérimentales de la métallurgie physique [23], qui a été étendue avec succès aux cas des polymères solides [2,6,7,8,9]. Elle repose sur le franchissement activé thermiquement d'obstacles localisés, par les dislocations dans les solides cristallins.

Nous avons vu que la vitesse de déformation plastique à la limite élastique peut être donnée sous la forme d'une équation d'arrhénius :

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_p(0) \exp - \frac{\Delta G (\sigma_a - \sigma_i, T)}{kT} \quad (1.7)$$

σ_a est la contrainte appliquée et σ_i la contrainte interne.

Les défauts qui ont été nucléés dans le stade pré-plastique et qui ont atteint une taille critique V_c vont, sous l'effet de la contrainte appliquée et des fluctuations thermiques, se propager à travers tout le matériau et conduire à un écoulement plastique caractérisé par la limite élastique σ_Y .

Les temps de relaxation caractéristiques des réarrangements moléculaires sont de l'ordre de 100 secondes dans les polymères à l'état solide [6]. Avec une fréquence de l'évènement activé thermiquement de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-4} s^{-1} pour la plupart des solides, on peut qualifier l'état du système comme un état de quasi-équilibre et donc appliquer les lois de la thermodynamique.

La déformation moyenne étant ϵ_s lors d'un essai de compression, on écrit que :

$$d\epsilon_s = \frac{\Delta e_0}{V_{\text{tot}}} dV \quad (1.16)$$

où V_{tot} est le volume total de l'échantillon, V le volume du défaut nucléé et Δe_0 le cisaillement élémentaire de ce défaut. Bowden-Raha ont montré que $\Delta e_0 = 1$ [14].

La variation d'énergie libre de Gibbs est :

$$dG = dH - TdS = dU + PdV_{\text{tot}} - TdS \quad (1.17)$$

dU est la variation d'énergie interne et s'écrit :

$$dU = TdS - PdV_{\text{tot}} + \delta W_H + \delta W_S \quad (1.18)$$

- δW_H représente la barrière d'énergie élastique locale (h) et à longue distance (due à la contrainte interne) et s'écrit :

$$\delta W_H = [h(\epsilon_s, T) + \sigma_i V_{\text{tot}}] d\epsilon_s \quad (1.19)$$

- δW_S traduit l'élasticité caoutchoutique liée à la diminution d'entropie :

$$\delta W_S = kT \frac{\nu_e}{2} dV \quad (1.20)$$

où ν_e est le nombre de chaînes actives par unité de volume [25].

La variation d'énergie libre s'écrit donc : $dG = \delta W_H + \delta W_S$ (1.21)

En considérant le système thermodynamique à température et pression constantes et sous une contrainte appliquée σ_a dont le travail vaut $\sigma_a V_{tot}$, la variation d'énergie libre de ce système s'écrit :

$$dG' = dG - \sigma_a V_{tot} d\epsilon_s \quad (1.22)$$

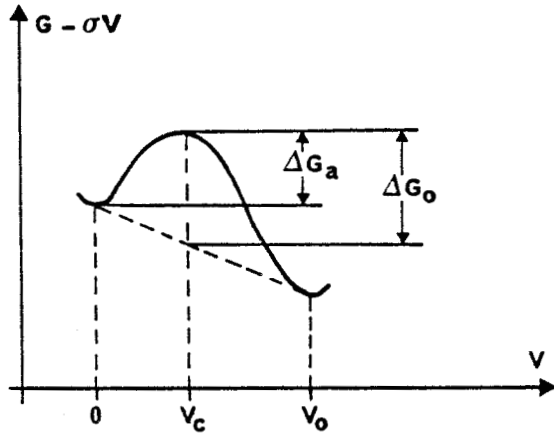


Figure 1.4 :
Définition de l'énergie d'activation ΔG_a
et de la hauteur de barrière ΔG_o .

L'intégration de dG' entre la position d'équilibre (o) et la position de col (c) de la barrière d'énergie, donne :

$$\Delta G_a = \int_{\epsilon_s(o)}^{\epsilon_s(c)} [h(\epsilon_s, T) + V_{tot} (kT \frac{v_e}{2} - (\sigma_a - \sigma_i))] d\epsilon_s \quad (1.23)$$

A pression et structure S constantes, on a :

$$d\Delta G_a = -\Delta S_a dT - V_a d\sigma_a \quad (1.24)$$

et donc :

$$\Delta S_a = - \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial T} \right)_{P, \sigma_a, S} \quad (1.25)$$

et

$$V_a = - \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma_a} \right)_{P, T, S} \quad (1.26)$$

Cagnon, Schoeck montrent alors [23,26] que :

$$V_a = V_{tot} (\epsilon_s(c) - \epsilon_s(o)) = V_c \Delta \epsilon_o$$

c'est-à-dire

$$V_a = V_c \quad (1.27)$$

V_a est donc égal au volume critique du germe de cisaillement. C'est le volume de la zone où les mouvements des segments sont corréllés sous l'effet des fluctuations thermiques.

L'analyse thermodynamique nous permet ainsi de mettre en relief le caractère local de la déformation lors de l'écoulement plastique, par le biais de la mesure du volume d'activation V_0 et du calcul de l'énergie d'activation.

III-2 Calcul de l'énergie d'activation ΔG_a

Méthode n° 1

L'analyse thermodynamique de l'écoulement plastique permet d'écrire l'énergie libre ΔG_a selon l'équation (1-28) :

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_{e1} - T \Delta S_{\mu} \quad (1.28)$$

Flory a montré que le terme entropie ΔS_{e1} dû à l'élasticité pouvait être majoré par k [27].

Le terme entropique dû à la variation des constantes élastiques, ΔS_{μ} , est calculé à partir de [4,2,6] :

$$\Delta S_{\mu} = - \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \frac{\Delta H_a + \sigma_Y V_a}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}} \quad (1.29)$$

V_a est le volume critique de cisaillement, σ_Y la limite élastique et μ le module de cisaillement.

- le volume V_a défini selon l'éq. (1.26) est égal au volume d'activation expérimental V_{exp} , sous réserve que le terme préexponentiel de (1.7) ne dépende que faiblement des contraintes et que le durcissement soit nul à la limite élastique : $V_a = V_{exp} = V_0$ [4,6]

- la variation d'enthalpie ΔH_a est calculée à partir de ΔH_0 , pourvu que le terme préexponentiel de (1.7) ne dépende pas de la température [4,6].

Cagnon a montré [23] que l'on obtient ΔH_0 à partir d'un essai de fluage, car $\Delta H_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial T} \right)$.

Le terme de variation d'enthalpie ΔH_0 égal à ΔH_a , peut aussi être déterminé à partir d'un essai de relaxation simple de contrainte : en effet, on peut écrire $d \ln \dot{\epsilon}$ en fonction de ses dérivées partielles [23] :

$$d \ln \dot{\epsilon} = \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} \right)_T d\sigma + \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial T} \right)_\sigma dT \quad (1.30)$$

Cette quantité est nulle dans le cas d'un essai de compression à vitesse constante et avec les valeurs de V_{exp} et ΔH_0 données par Cagnon [23], on obtient :

$$0 = \frac{V_0}{kT} d\sigma + \frac{\Delta H_0}{kT^2} dT$$

d'où : $\Delta H_0 = \Delta H_a = - V_0 T \left(\frac{d \sigma_Y}{dT} \right)$ (1.31)

En conclusion, nous obtenons $\Delta G_a(T) = \frac{\Delta H_0 + \sigma_Y \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} V_0}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}}$ (1.32)

où σ_Y est la contrainte au seuil d'écoulement, V_0 le volume d'activation mesuré à la limite élastique et μ le module de cisaillement.

Méthode n° 2

Comme $V_{exp} = V_0 = \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma_a} \right)_{P,T,S}$, l'intégration de la courbe $V_0(\sigma_Y)$ peut nous conduire à ΔG_a .

Pourtant, comme ΔG_a est fonction à la fois de la contrainte et de la température, il faut construire une fonction qui ne dépend que d'une variable.

Cagnon a montré [23] que si on porte $\tau = \frac{\mu(0)}{\mu(T)} \sigma_Y$ (où $\mu(0)$ est le module de cisaillement au zéro absolu), en fonction de V_0 , on obtient alors une courbe $V_0(\tau)$ dont l'intégration donne directement ΔG_a :

$$\Delta G_a = \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau}^{\tau(0)} V_0(\tau) d\tau \quad (1.33)$$

L'extrapolation trop imprécise de τ au zéro absolu fait qu'on sépare ΔG_a en deux termes :

$$\Delta G_a = (A+B)(T) = \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau}^{\tau(T_m)} V_0(\tau) d\tau + \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau(T_m)}^{\tau(0)} V_0(\tau) d\tau$$

T_m est la température minimale d'expérimentation.

- A(T) s'obtient en intégrant graphiquement la courbe $V_0(\tau)$ pour les valeurs de τ de T à T_m .

- B(T) est calculé à partir de la valeur obtenue grâce à la méthode 1 ; on écrit : $\Delta G_a(T_m) = B(T_m)$

d'où
$$B(T) = \frac{\Delta G_a(T_m)}{\mu(T_{min})} \mu(T)$$

III-3 Interprétation de $\Delta G_a(T)$

Ces deux méthodes permettent d'obtenir l'énergie libre d'activation ΔG_a en fonction de la température. Lorsqu'il y a désaccord entre les résultats, cela indique que l'hypothèse selon laquelle le terme préexponentiel de (1.7) ne dépend pas de la contrainte, est fautive.

Dans le cas où $\dot{\epsilon}_0 = f(\sigma_a - \sigma_i)^n$ (typiquement au dessus de la transition secondaire β [6]), il faut distinguer le volume V_a et le volume d'activation V_0 :

$$V_0 = V_a + \frac{n kT}{\sigma_a - \sigma_i} \quad (1.34)$$

Lefebvre a montré que le terme correctif $\frac{n kT}{\sigma_a - \sigma_i}$ peut être estimé à partir des mesures de $V_0(T)$. On obtient ainsi des résultats cohérents entre les deux méthodes [6].

L'étude du PS, PMMA, PEMA [5,6,7] et du PC [8] a révélé un processus de déformation unique jusqu'à une température T_c , où l'énergie d'activation varie linéairement avec la température : $\Delta G_a = \alpha kT$ (1.35)

Ceci suggère une déformation selon le mode de glissement des dislocations [4,23].

Au-delà de T_c et après la correction effectuée sur le volume [6], l'énergie ΔG_a est constante. C'est un régime de type "diffusionnel". Cette température T_c est fréquemment reliée à la température de transition secondaire T_β [4,6].

L'accord des deux méthodes sans la correction du volume, montre pour la résine PABM [2,9] un mécanisme d'activation unique, quelle que soit la température : c'est le mode de glissement des dislocations.

III-4 Localisation de la limite élastique σ_Y

Le calcul de l'énergie d'activation rend nécessaire la connaissance de σ_Y . La mesure de la contrainte au seuil d'écoulement plastique peut poser un problème. En effet, le comportement à l'écoulement plastique varie selon les résines étudiées et surtout avec la température.

Nous devons donc proposer une définition de la limite élastique σ_Y , cohérente et adaptée pour toutes les résines étudiées, quelle que soit la température. Nous avons vu que σ_Y doit marquer la fin du stade pré-plastique (nucléation des défauts de type dislocations) et le début de la zone d'écoulement (propagation des dislocations à travers tout le réseau).

Théoriquement, dans les solides cristallins, la limite élastique est définie comme la contrainte à partir de laquelle la déformation ne s'annule pas quand la contrainte appliquée est annulée [28]. Dans le cas des cristaux de tellure [29], l'anélasticité du matériau est telle que cette définition ne peut s'appliquer. On a alors observé que le volume d'activation expérimental ne varie plus lorsque la sous-structure de dislocations reste constante. Ceci a été vérifié par la méthode de Berg-Barrett.

Dans le cas des polymères amorphes, de telles méthodes d'observation sont impossibles ; mais certains auteurs retiennent comme limite élastique σ_Y la contrainte qui correspond à la déformation à partir de laquelle le volume d'activation expérimental ne varie plus. C'est le cas du PS, PMMA, PEMA [5,6,7] où σ_Y correspond à la valeur du palier en contrainte.

La fin de la zone purement élastique peut également déterminer la contrainte σ_Y [30].

En ce qui concerne les résines thermodurcissables que nous avons étudiées, la définition de σ_Y à partir de la constance de V_{exp} ne peut pas toujours s'appliquer. Il est nécessaire de modifier le critère dans le cas où les courbes contrainte-déformation présentent une forte consolidation plastique. En effet, les volumes d'activation expérimentaux continuent d'évoluer alors jusqu'à des taux de déformation très importants (36 %).

En conclusion, nous choisissons comme σ_Y la contrainte qui correspond à une déformation à partir de laquelle le volume d'activation expérimental varie linéairement avec la déformation ϵ .

Nous illustrons ce critère grâce aux figures 1-5 et 1-6 représentatives de la déformation de polymères vitreux avec ou sans consolidation plastique.

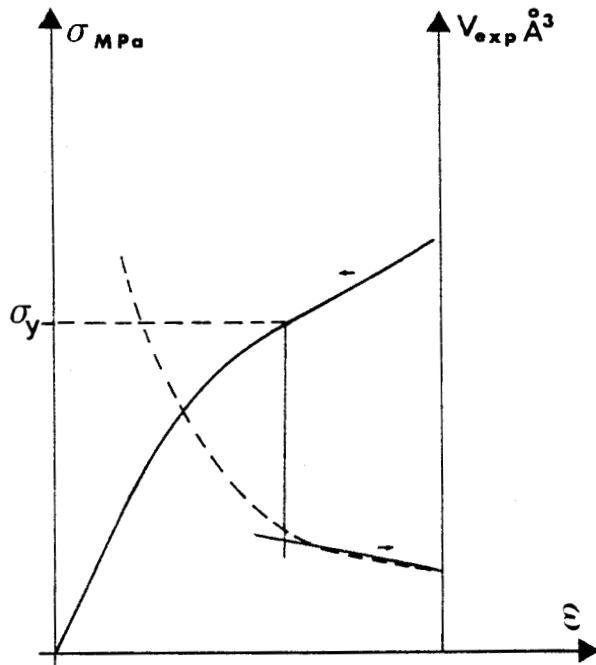
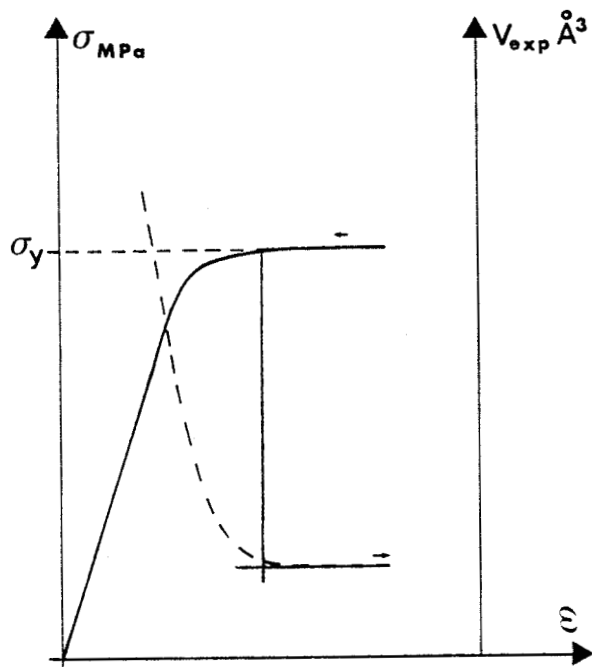


Figure 1.5 :
Courbe contrainte-déformation : avec consolidation plastique.

Figure 1.6 :
Courbe contrainte-déformation : sans consolidation plastique.



Nous reportons en Annexe 1 les courbes de la contrainte σ et du volume V_{exp} en fonction de la déformation, relatives à quelques résines que nous avons étudiées.

CHAPITRE II

PRE-PLASTICITE DES RESINES POLYIMIDES APRES UN ESSAI DE FATIGUE ET DE FLUAGE

I - Essais de fatigue et de fluage

- I-1 : Elaboration des échantillons
- I-2 : Procédure de déformation
- I-3 : Mesures de K après fatigue et fluage
- I-4 : Discussions

II - Déformation plastique induite par la fatigue et le fluage

- II-1 : Interprétation du comportement en fluage
- II-2 : Interprétation du comportement en fatigue
- II-3 : Conclusions

III - Essais fatigue + fluage et fluage + fatigue

- III-1 : Procédure de déformation et résultats expérimentaux
- III-2 : Observations microscopiques
- III-3 : Conclusions

IV - Essais complémentaires

- IV-1 : Influence de la contrainte de fluage
- IV-2 : Influence de la procédure de déformation utilisée
- IV-3 : Influence du taux de réticulation

V - Résumé

Les propriétés mécaniques macroscopiques des résines polyimides PABM telles que limites élastiques et modules de Young, ne permettent pas de caractériser les résines selon leur traitement thermique (temps et température de cuisson). C. Bultel a montré [2] que seule la mesure du taux de consolidation plastique permet de caractériser les différences entre divers traitements thermiques effectués. Bultel a montré que cette consolidation plastique mesurée dans le stade de pré-plasticité lors d'un essai de compression à vitesse constante, augmente avec le temps de recuit, c'est-à-dire avec la réticulation de la résine. Il en a conclu que K varie d'un facteur 3 de la résine recuite 3^H à 200°C , la moins réticulée, à la résine recuite 24^H à 200°C + 24^H à 250°C , la plus réticulée. La nucléation des défauts type dislocations, responsables de la plasticité, est ainsi de plus en plus difficile, lorsque le degré de réticulation augmente. L'augmentation continue du taux de consolidation plastique avec le temps de recuit permet de considérer K comme une sonde très fine de la mésostructure des résines.

L'analyse thermodynamique d'une résine très réticulée [2,9] a montré un seul mode de déformation pour cette résine : le mode de glissement des dislocations, caractéristique des basses températures. Grâce à la sensibilité de la mesure de K , il devient intéressant de voir si la nucléation des défauts de plasticité varie lors d'un essai de compression à vitesse constante avec le passé mécanique, tel que fluage ou "fatigue". En effet, ces sollicitations sont susceptibles de modifier l'état structural du matériau, c'est-à-dire la sous-structure de dislocations.

Dans les métaux [31], on observe un fluage logarithmique pour des températures basses et des contraintes modérées : c'est le fluage α . Un stock de défauts est disponible au début de l'essai de fluage : pendant l'essai, ces défauts se développent suivant leur propre cinétique et deviennent des obstacles immobiles qui s'opposent à la création de nouveaux défauts lors d'un essai postérieur de compression. Par ailleurs, Vellaïkal [32] a montré qu'une contrainte appliquée dans les deux sens alternativement ("fatigue") provoque un recuit "athermique dynamique".

I - ESSAIS DE FATIGUE ET DE FLUAGE

L'intérêt de cette étude n'est pas de voir comme c'est en général le cas [33], le stade ultime de la déformation : la rupture. Nous appelons "fatigue", tout essai qui consiste à faire subir à un échantillon une contrainte variant lentement entre deux valeurs limites σ_{\max} et σ_{\min} . Nous choisissons la valeur moyenne σ_0 de la fatigue dans le stade pré-plastique. Jamais la limite élastique n'est atteinte ; l'échantillon est toujours dans un stade où la nucléation des défauts est prépondérante sur la propagation. L'idée principale est de faire subir un essai de fatigue ou de fluage à ces résines PABM, puis de mesurer l'influence de ces essais sur la nucléation des défauts, grâce à la mesure du taux de consolidation plastique K. Les conditions de ces essais ont été choisies de façon à ne pas aboutir à des phénomènes irréversibles tels que fissures et fractures. On remarquera que dans nos conditions, l'échantillon est sollicité sous des contraintes habituelles de service, pour une déformation totale de 5 % à 10 %.

I-1 Elaboration des échantillons

Les résines polyimides PABM étudiées ont été élaborées par Rhône-Poulenc (centre de Saint-Fons). Ce sont des polymères thermodurcissables, très réticulés (voir Annexe 2). Ils possèdent de bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Les résines PABM choisies pour cette étude ont été recuites 24^h à 200°C. Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'analyse thermodynamique de cette résine très réticulée a clairement mis en relief un seul mode de déformation [2,9] : le mode de glissement, où l'énergie libre de Gibbs dépend de la température, mais aussi de la contrainte. Quelques essais ont été réalisés sur des résines recuites 3^h à 200°C, afin de voir l'influence de la réticulation sur ce type d'essais.

La procédure de fabrication et de recuit est reportée dans l'annexe 2. Les échantillons de compression sont des cylindres de 11 mm de long et 6 mm de diamètre, tournés à partir de plaques ; ils sont polis mécaniquement et l'on s'assure que les têtes soient parfaitement parallèles. Le tableau 2-I montre les caractéristiques mécaniques des deux résines. Seul le taux de consolidation plastique K différencie nettement les deux matériaux. Le module élastique M et la limite élastique σ_y sont quasiment identiques - voir figure 2-1 -

	résine recuite 3 ^H à 200°C	résine recuite 24 ^H à 200°C	Δ %
M MPa	3200	3100	3
σ_y MPa	221	237	7
K MPa $\epsilon_p = 4.5 \cdot 10^{-3}$	3500	4650	30

Tableau 2-1 : Caractérisation des résines PABM

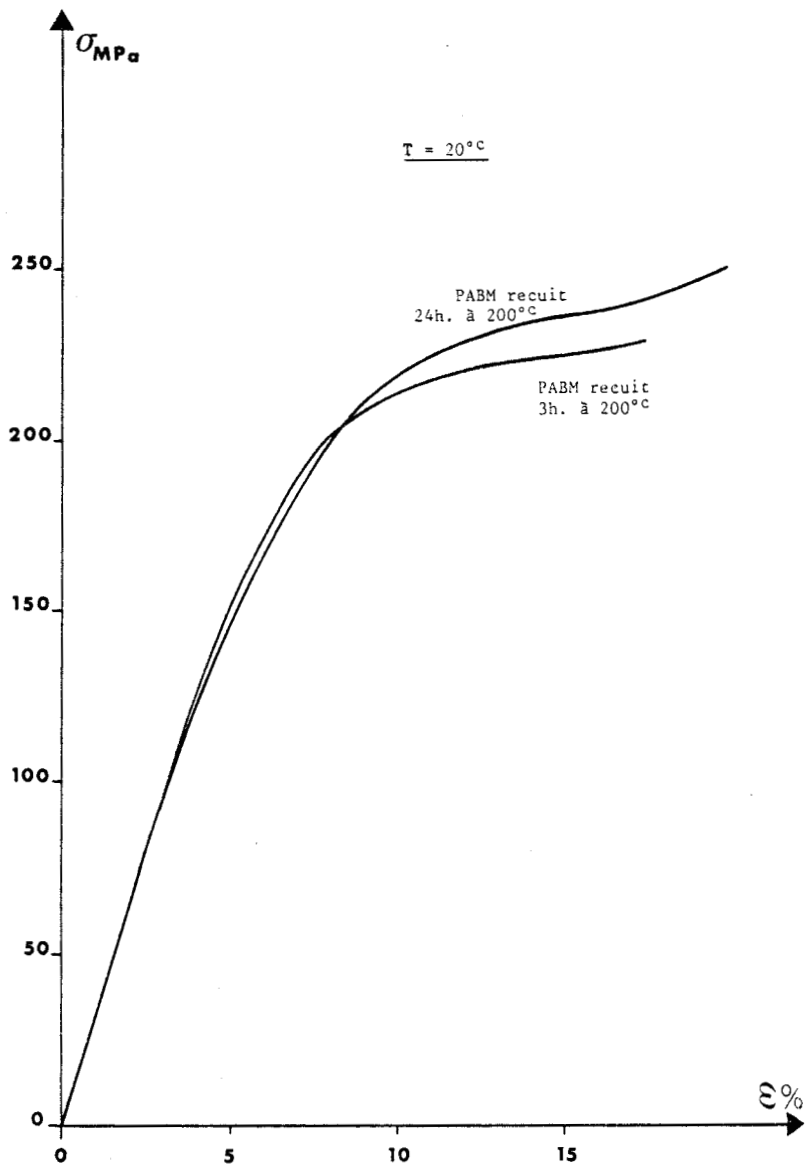


Figure 2.1 :

Courbe contrainte-déformation des résines polyimides PABM.

I-2 Procédure de déformation

L'essai se décompose en trois phases :

- la mesure du taux de consolidation plastique de l'échantillon vierge. Cette mesure sert de référence.
- l'essai de fatigue ou de fluage.
- la mesure de K de l'échantillon après l'essai de fatigue ou de fluage.

Il faut noter que contrairement à l'habitude, les essais de relaxations simples et successives de contrainte sont effectués l'un après l'autre. On évite ainsi les incertitudes expérimentales dues aux variations de modules de Young.

(Par exemple, une variation de 5 % de M peut faire varier le taux de déformation plastique initial de 50 %, au temps $t = t_3$ voir figure 2.2). Nous avons vérifié que le fait d'accomplir l'essai de relaxations successives de contrainte juste après l'essai de relaxation simple conduit à des valeurs de K identiques à celles mesurées avec deux échantillons différents.

Tous les essais ont été réalisés à la température ambiante, sur une machine Instron. Le montage de déformation est représenté figure 2-3. Sa rigidité est de 8600 MPa et sa conception est de P. François : La compression est parfaitement uniaxiale, assurée par un guidage complet autour de la tige de compression, reliée à une cellule de force. La déformation mesurée correspond à la déformation de l'échantillon et du montage. Elle est mesurée par un capteur LVDT placé entre la traverse de la machine et la cellule de force.

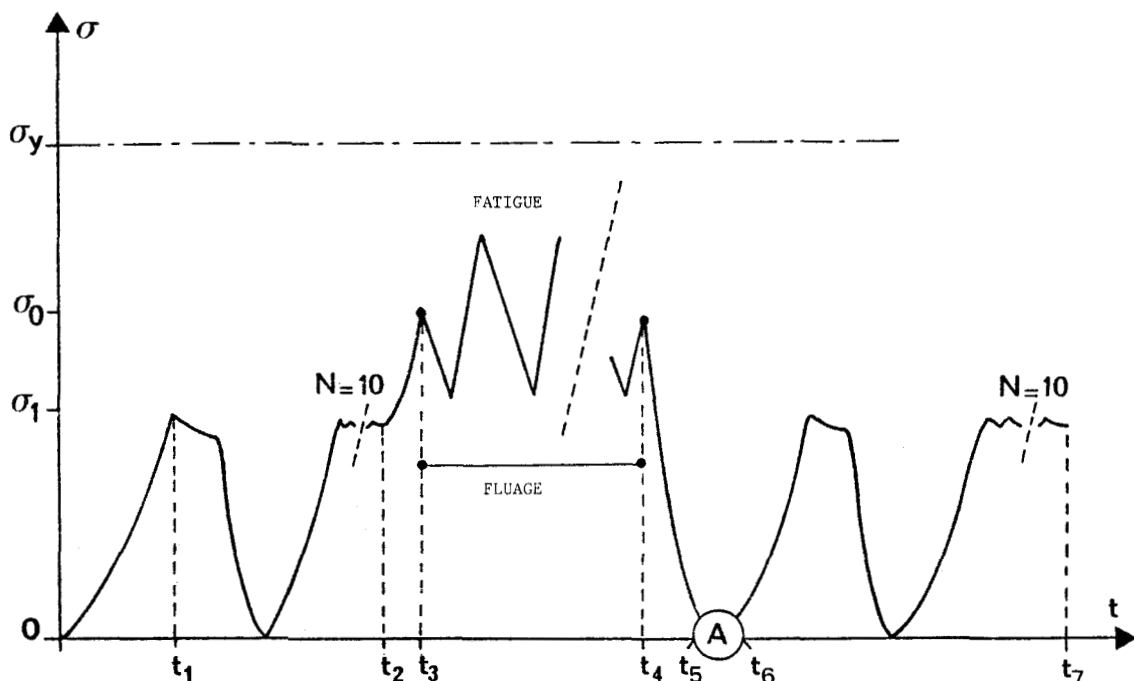


Figure 2.2 :

Procédure de déformation lors des essais de fatigue et de fluage.

- de $t = 0$ à $t = t_1$: Compression à vitesse constante $\dot{\epsilon}_T = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.
- de $t = t_1$ à $t = t_2$: Mesure du taux de consolidation plastique à σ_1 tel que $\epsilon_p = 4.5 \cdot 10^{-3}$.
- de $t = t_2$ à $t = t_3$: Compression à vitesse constante $\dot{\epsilon}_T = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ jusqu'à $\sigma = \sigma_0$.
- de $t = t_3$ à $t = t_4$: Fluage à $\sigma_0 = 158 \text{ MPa}$, ou fatigue, avec comme niveau moyen de contrainte la même valeur $\sigma_0 = 158 \text{ MPa}$, l'amplitude du signal est $\Delta\sigma = 39 \text{ MPa}$, la période du signal est $T = 96 \text{ s}$.
- de $t = t_4$ à $t = t_5$: Décharge rapide à $\dot{\epsilon}_T = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, afin de geler la sous-structure de dislocations induite par l'essai précédent.
- de $t = t_5$ à $t = t_6$: Anti-relaxation de contrainte (voir figure 2.6).
- de $t = t_6$ à $t = t_7$: Mesure finale de K, après l'essai.

Le niveau moyen de contrainte σ_0 pendant l'essai de fatigue est choisi à 158 MPa ; ceci correspond à $2/3 \sigma_Y$ ($\sigma_Y = 237 \text{ MPa}$, limite élastique pour la résine recuite 24^H à 200°C). La contrainte maximale de sollicitation est ainsi de $158 + 39$, soit 197 MPa , bien inférieure à la limite élastique (237 MPa).

I-3 Mesures de K après fatigue et fluage

Les relaxations de contrainte sont dépouillées sur une durée suffisamment longue (voir figure 2-4) pour que le volume d'activation expérimental soit indépendant de cette durée de dépouillement. Rappelons que la constante de temps c vaut : $c = \frac{kT}{M V_{\text{exp}} \dot{\epsilon}_p(0)}$. Elle dépend donc du matériau testé (M, V_{exp}), de la température (T), du taux de déformation plastique ($V_{\text{exp}} \dot{\epsilon}_p(0)$). Pour les résines PABM, à 20°C , et pour $\epsilon_p = 4.5 \cdot 10^{-3}$, la constante de temps vaut environ 70 secondes. La relaxation de contrainte dure cinq minutes, soit environ $4c$. Ce temps est suffisant car le volume mesuré ne change plus à partir de $3c$. Il reste suffisamment petit devant le temps à partir duquel intervient le recuit structural dans les PABM.

Pour cette étude, les essais de relaxation de contrainte ont été dépouillés "à la main". L'erreur de mesure de la constante c est d'environ 15 secondes, ce qui porte l'erreur du volume d'activation expérimental à 50 \AA^3 .

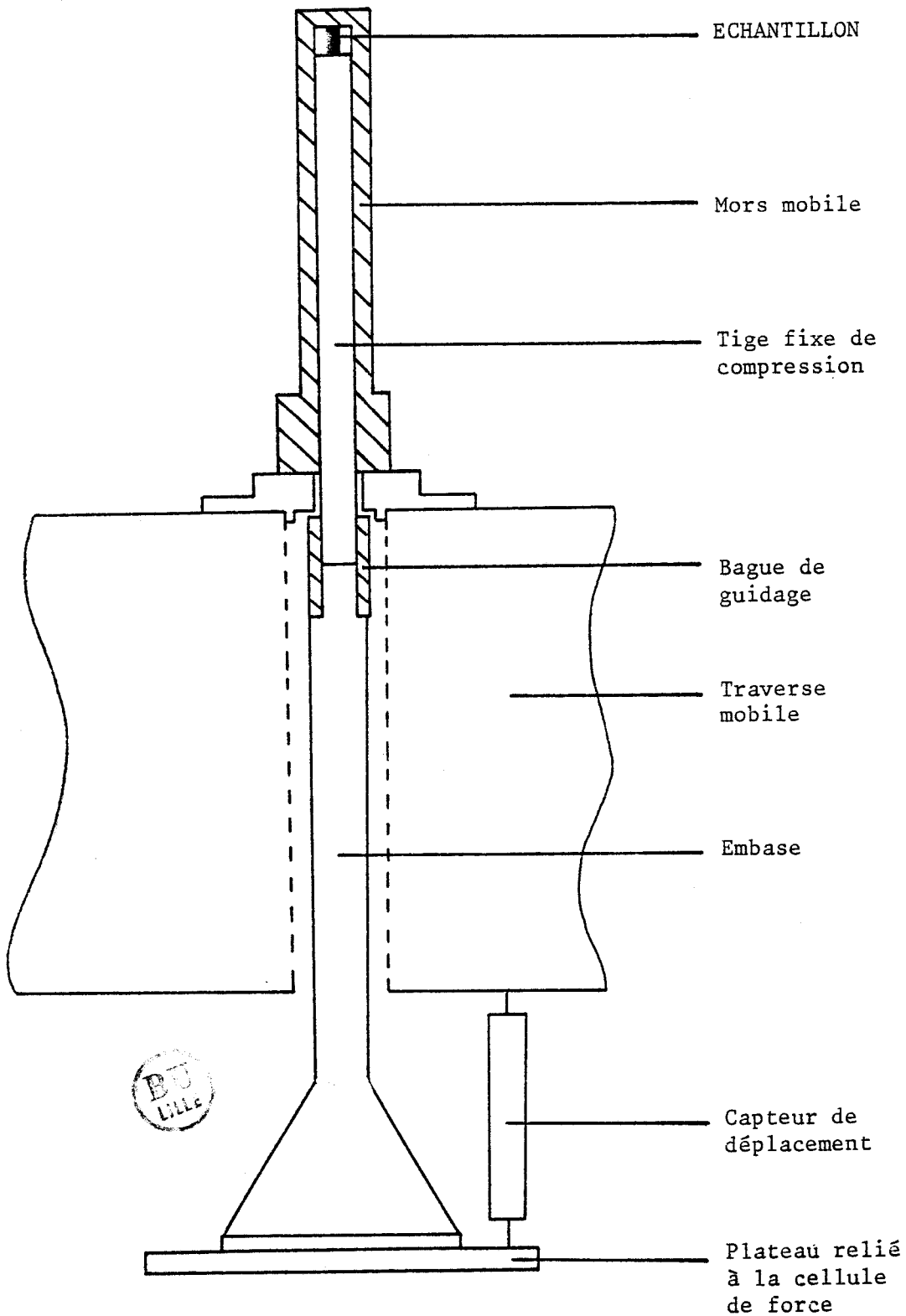


Figure 2.3 :

Montage de déformation utilisé à la température ambiante

Le nombre de relaxations successives de contrainte qui a été choisi, est dix. Pour les résines PABM, on n'observe aucun changement, si l'on augmente ce nombre jusqu'à 25 relaxations ; c'est-à-dire que les points expérimentaux (voir figure 2-5) s'alignent remarquablement sur une droite, de 5 à 25 relaxations. L'erreur de mesure est de 20 \AA^3 pour $V_0 \frac{K}{M}$.

Le volume d'activation V_0 est évalué avec une erreur de 70 \AA^3 .

L'erreur relative sur le taux de consolidation plastique est de $\pm 10 \%$.

La mesure du module d'élasticité M ne présente aucune difficulté pour les résines PABM. En effet, ces résines présentent une partie initiale tout à fait linéaire de leur courbe contrainte-déformation. On choisit arbitrairement de mesurer M entre 18 et 36 MPa. Ce module correspond à la déformation élastique de l'association montage + échantillon. Néanmoins, la rigidité du montage est bien supérieure à celle de l'échantillon et donc la courbe $\sigma(\epsilon)$ obtenue reflète correctement le comportement de la résine PABM.

Pour cette étude, le taux de déformation plastique ϵ_p pour la mesure de K a été choisi à : $\epsilon_p = 4.5 \cdot 10^{-3}$. Si on veut étudier uniquement l'effet de la mésostructure sur K , il faut travailler à ϵ_p constant, car K dépend à la fois de la mésostructure et de la déformation plastique [10]. $\epsilon_p = 4.5 \cdot 10^{-3}$ correspond à un niveau de contrainte σ tel que $\frac{\sigma}{\sigma_Y} = 0.6$. Pour des niveaux de contrainte plus bas (pour une déformation plastique plus faible), les relaxations de contrainte sont très faibles et peuvent être du même ordre de grandeur que celles du montage. De plus, le volume V_{exp} , ainsi que $V_0 \frac{K}{M}$ ont une décroissance très rapide pour les faibles déformations plastiques [10] et une faible variation de ϵ_p entraîne une forte variation de V_{exp} et $V_0 \frac{K}{M}$. Pour des niveaux de contrainte plus élevés, ($\frac{\sigma}{\sigma_Y} = 0.9$ par exemple), l'échantillon se trouve en fin de stade pré-plastique et le phénomène de propagation des défauts commence à être important.

Dans le cas de la résine PABM, la meilleure procédure pour la mesure de K est donc de mesurer la déformation plastique dès les premiers instants de la plasticité et d'arrêter la déformation aussitôt que ϵ_p égale $4.5 \cdot 10^{-3}$. Un capteur de déplacement mesure la déformation totale ; on connaît le module de Young M mesuré dans le début de la déformation et on obtient la déformation élastique grâce à la lecture de la force. ϵ_p est donné par l'équation (2-1) : $\epsilon_p = \epsilon_T - \frac{\sigma}{M}$. L'erreur commise sur cette mesure est de 8 %.

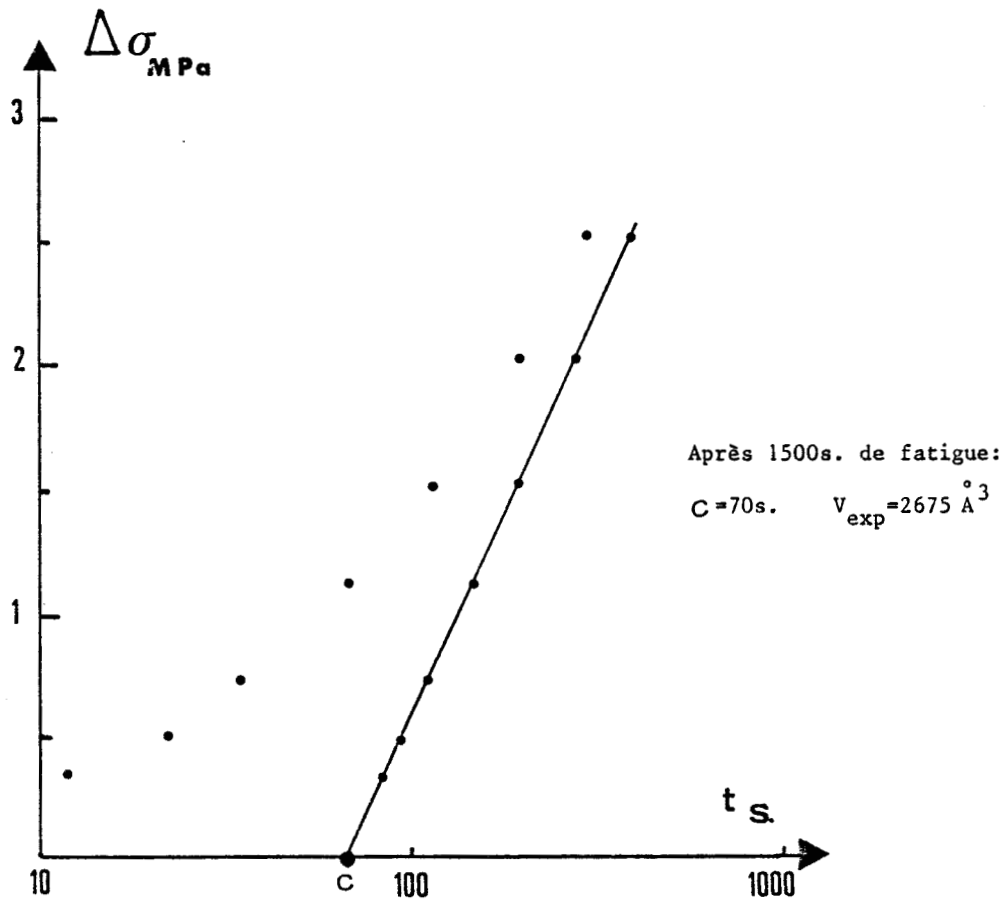


Figure 2.4 :

Dépouillement d'un essai de relaxation de contrainte

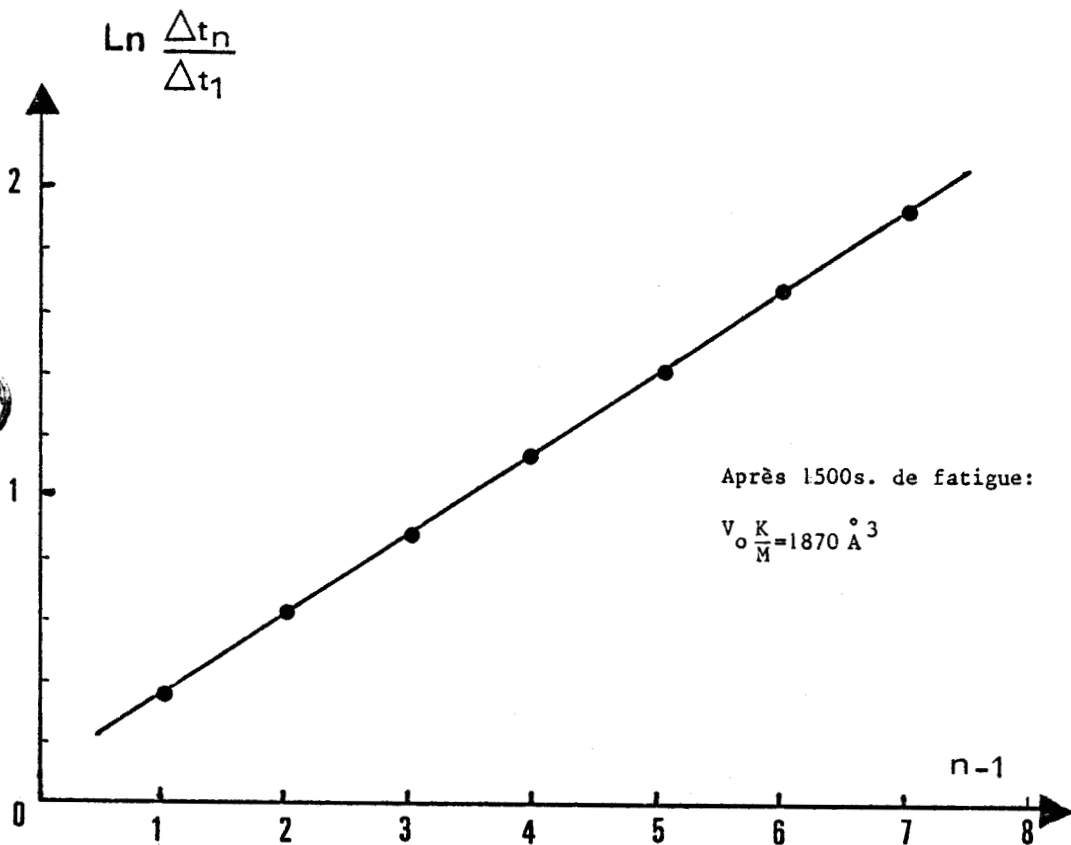


Figure 2.5 :

Dépouillement d'un essai de relaxations successives de contrainte.

I-4 Discussions

Les résultats du tableau 2-II montrent bien les possibilités qu'offrent les mesures de K pour distinguer, à déformation plastique constante, l'aptitude d'un matériau à se déformer plastiquement.

	référence résine recuite à 200°C	Après fatigue			après fluage 12 heures
		1500 s	10000 s	12 heures	
$V_{exp} \text{ \AA}^3 \pm 50$	3000	2675	2470	2575	2580
$V_o \frac{K}{M} \text{ \AA}^3 \pm 20$	1800	1870	1940	2315	2300
$V_o \text{ \AA}^3 \pm 70$	1200	805	530	260	280
$K \text{ MPa} \begin{matrix} + 10\% \\ \varepsilon_p=4.5 \\ 10^{-3} \end{matrix}$	4650	7200	11450	27590	25420

Tableau 2-II : Mesures de K après fatigue et fluage

Ces résultats sur l'essai de fatigue et de fluage donnent :

- la décroissance continue du volume d'activation V_o avec la durée de l'essai de fatigue. Le volume V_o varie de 1200 \AA^3 pour un échantillon non fatigué à 260 \AA^3 pour un essai de 12 heures (diminution d'un facteur 5).

- l'augmentation continue du taux de consolidation plastique K de 4650 MPa à 27590 MPa (augmentation d'un facteur 6). Après 12 heures de fluage, on obtient des résultats très proches de ceux de l'essai 12^H fatigue :

$V_o = 280 \text{ \AA}^3$ et $K = 25420 \text{ MPa}$.

- Le module M n'est modifié ni par l'essai de fatigue, ni par l'essai de fluage.

Il faut noter et expliquer l'importance de la procédure de déformation utilisée et plus particulièrement de l'anti-relaxation de contrainte qui apparaît entre $t = t_5$ et $t = t_6$ (voir figure 2.6) : à la fin de l'essai de fatigue ou de fluage, l'échantillon est déchargé à grande vitesse pour geler la sous-structure de défauts créée pendant l'essai. Une anti-relaxation de contrainte apparaît

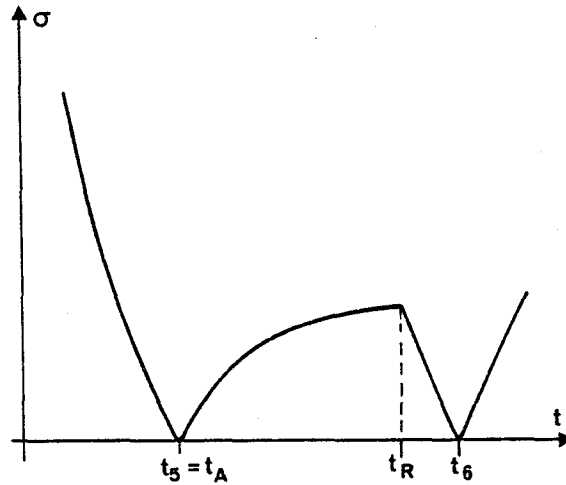


Figure 2.6 :

Anti-relaxation de contrainte après l'essai de fatigue et de fluage.

à $t_A = t_5$, lorsque la traverse de la machine de déformation est arrêtée, signifiant qu'une partie de la déformation plastique se transforme en déformation élastique : $\dot{\epsilon}_T = 0 = \dot{\epsilon}_{pl} + \dot{\epsilon}_e$ donc $\dot{\sigma} = -\dot{\epsilon}_{pl}$. Après dix minutes d'anti-relaxation, on peut avoir $\Delta\sigma = 45$ MPa. Cette déformation élastique s'élimine facilement en relevant à nouveau la traverse de la machine au temps t_R . Finalement, après une anti-relaxation de contrainte de 10 minutes effectuée pour chaque essai, on obtient un échantillon qui a retrouvé pratiquement sa dimension initiale. Au moment de la mesure de K , à $t = t_6$, on ne relève plus que 0.2 % de déformation plastique résiduelle provenant de l'essai 12^H fatigue, et 0.1 % pour l'essai 12^H fluage.

L'augmentation du taux de consolidation plastique K après les essais de fatigue et de fluage signifie, avec la procédure de déformation utilisée, que la nucléation de nouveaux défauts de plasticité au cours d'un nouvel essai de compression à vitesse constante, est rendue plus difficile.

L'étude de la déformation plastique créée lors des essais de fatigue et de fluage va nous permettre de préciser certains points : Que se passe-t-il au niveau de la structure de dislocations pendant le fluage et la fatigue ? Quelle est la différence entre les deux essais ? Il faut également expliquer pourquoi la fatigue est responsable de deux fois plus de déformation plastique que le fluage.

II - DEFORMATION PLASTIQUE INDUITE PAR LA FATIGUE ET LE FLUAGE

En métallurgie physique, le fluage a fait l'objet de nombreuses études. Selon les conditions expérimentales comme niveau de contrainte σ_0 , température, on distingue plusieurs types de fluage : fluage $\alpha, \beta \dots$ [31,34]. Nous allons donc tenter de rapprocher le comportement en fluage des résines PABM à ceux observés dans les métaux. Pour le comportement en fatigue, il faudra tenir compte de la variation cyclique de la contrainte et se rapporter aux travaux de Vellaïkal [32].

II-1 Interprétation du comportement en fluage

Lors du fluage effectué sur les résines recuites 24^H à $200^\circ C$, la déformation plastique suit une variation logarithmique avec le temps - voir figure 2.7. C'est le même comportement que celui des métaux, à basse

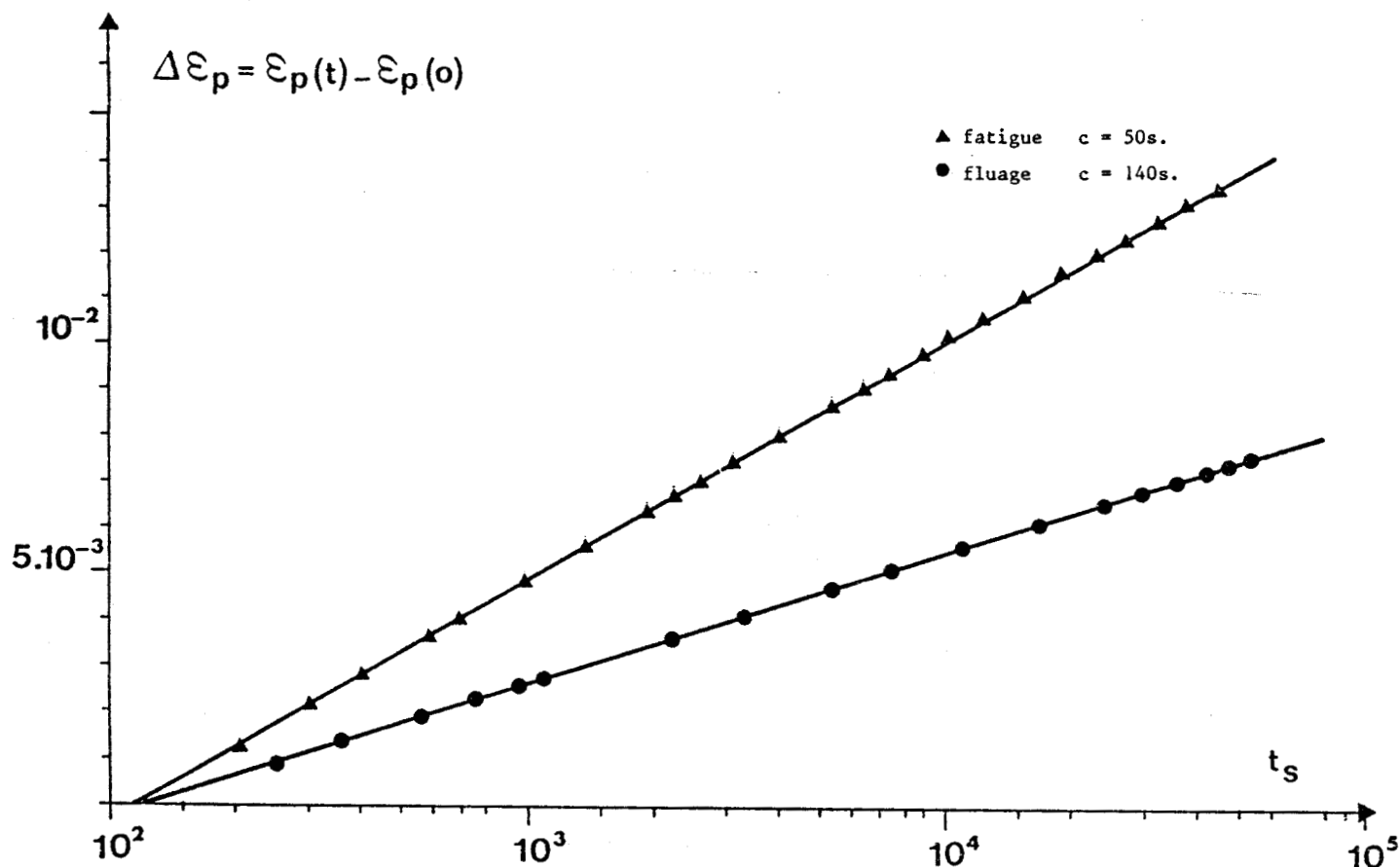


Figure 2.7 :
Déformation plastique $\Delta \epsilon_p$ en fonction du temps.

température et à faible contrainte [34] : le fluage α , où la nucléation des défauts type dislocations n'est pas activé thermiquement et où la vitesse de déformation plastique devient de plus en plus faible. Au début de l'essai de fluage, un stock de défauts mobiles est disponible. Dans l'hypothèse où la nucléation n'est pas activée thermiquement, toutes les dislocations vont se propager, au début du fluage, selon leur propre cinétique ; puis, au fur et à mesure que l'essai dure, le nombre de dislocations mobiles diminue, alors qu'apparaissent des obstacles à la propagation des dislocations encore mobiles. Ces obstacles pourraient être par exemple formés des dislocations précédemment bloquées. Comme il n'y a pas de création de nouveaux défauts et que la contrainte est constante, nous obtenons une variation linéaire de $\Delta \epsilon_p$ en fonction de $\text{Ln} t$.

En ne supposant aucun recuit lors du fluage, ni phénomène d'annihilation entre dislocations, on peut écrire à partir de l'équation (1.7) :

$$\text{Ln } \dot{\epsilon}_p = \text{Ln } \dot{\epsilon}_p(0) + \left(\frac{\partial \text{Ln } \dot{\epsilon}_p}{\partial (\sigma_a - \sigma_i)} \right)_T \left(\frac{\partial (\sigma_a - \sigma_i)}{\partial \epsilon_p} \right)_{\sigma_a, T} \Delta \epsilon_p \quad (2.2)$$

$$\text{avec } \Delta \epsilon_p = \epsilon_p(t) - \epsilon_p(0)$$

L'intégration de (2.2) donne immédiatement :

$$\Delta \epsilon_p(t) = \frac{kT}{KV_0} \text{Ln} \left(1 + \frac{t}{c} \right) \quad \text{avec } c = \frac{kT}{KV_0 \dot{\epsilon}_p(0)} \quad (2.3)$$

K et V_0 sont les valeurs du taux de consolidation plastique et du volume d'activation prises au temps $t = 0$ du fluage. La connaissance de K et V_0 permet donc de définir le comportement de la résine à partir de l'équation (2-3), pendant toute la durée du fluage.

Si on appelle P la pente de $\Delta \epsilon_p = f(\text{Ln } t)$, $P = \frac{kT}{KV_0}$, on note alors que le rapport $\left(\frac{P}{c}\right)$ est égal à $\dot{\epsilon}_p(0)$.

Expérimentalement, on observe bien la concordance entre $\frac{P}{c}$ et la vitesse de déformation plastique mesurée au début du fluage :

$$P = 1.3 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 140 \text{ s}$$

$$\frac{P}{c} = \underline{9.3 \cdot 10^{-6}} \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad \dot{\epsilon}_p(0) = \underline{8.5 \cdot 10^{-6}} \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{P}{c} \approx \dot{\epsilon}_p(0)$$

De plus, si l'on calcule $P = P_{th}$ à partir de K et V_0 connus à $\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_p(0)$ du fluage [10], on obtient des résultats qui correspondent également :

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_p &= \dot{\epsilon}_p(0) = 6 \cdot 10^{-3} \\ \text{on a } K &= 4200 \text{ MPa} \\ \text{et } V_0 &= 950 \text{ \AA}^3 \\ \text{donc } P_{th} &= 1 \cdot 10^{-3} \text{ et } \frac{P_{th}}{c} = \underline{7.2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}} \end{aligned}$$

Le comportement en fluage des résines PABM ($\dot{\epsilon}_p \propto \sigma_0 = \frac{2}{3} \sigma_Y$) est analogue au fluage logarithmique observé dans les métaux à basse température (fluage α).

Ceci tend à prouver que :

- la nucléation des défauts n'est pas activée thermiquement : aucun nouveau défaut n'est créé pendant le fluage à température ambiante.
- chaque dislocation bloquée devient un obstacle à la propagation des défauts mobiles, puisque la vitesse de déformation plastique $\dot{\epsilon}_p$ décroît.

II-2 Interprétation du comportement en fatigue

Précisons tout d'abord le mode de calcul de la déformation plastique pendant l'essai de fatigue (illustré figure 2.8). Nous prenons comme référence

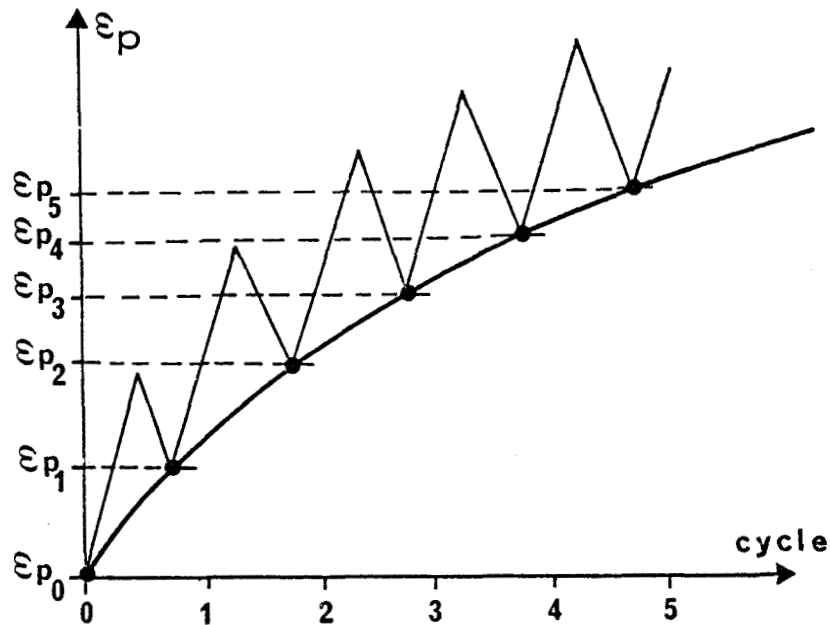


Figure 2.8 :

Mode de calcul de $\Delta\epsilon_p$ pendant l'essai de fatigue.

$\varepsilon_p(0)$, la déformation plastique créée à la première contrainte minimale. Ensuite pour le cycle N, nous mesurons la différence $\Delta\varepsilon_p$ entre la déformation plastique minimale ε_{pN} obtenue pour le cycle N et $\varepsilon_p(0)$. On aboutit ainsi à une suite de points qu'on assimile à une courbe (figure 2-7).

On remarque tout de suite que la variation de déformation plastique $\Delta\varepsilon_p$ suit une variation logarithmique. Mais la déformation plastique finale (après 12 heures d'essai) atteint 1.5 % (ce qui est environ le double de ce que l'on obtient lors du fluage).

Si l'on fait le rapport $(\frac{P}{c})$ dans le cas de l'essai de fatigue, on n'obtient plus ici la concordance précédente entre $(\frac{P}{c})$ et $\dot{\varepsilon}_p(0)$:

$$P = 2.3 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 50 \text{ s}$$

$$\frac{P}{c} = \underline{4.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} \quad \text{et} \quad \dot{\varepsilon}_p(0) = \underline{3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} .$$

$$\text{donc} \quad \frac{P}{c} \neq \dot{\varepsilon}_p(0) .$$

Une loi analogue à celle du fluage serait d'écrire :

$$\Delta\varepsilon_p = \frac{kT}{KV_0} \ln \left(1 + \frac{t}{c} \right) \quad (2.3)$$

En calculant $P = P_{th}$ à partir des valeurs de K et V_0 connus à $\varepsilon_p = \varepsilon_p(0) = 6 \cdot 10^{-3}$, on n'obtient pas non plus de résultats correspondants.

En revanche, si on choisit les valeurs de K et V_0 se rapportant à une déformation plastique telle que $\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma = \sigma_{max}$, on obtient [10] :

$$\begin{aligned} \text{à} \quad & \sigma = \sigma_{max} = 197 \text{ MPa} , \quad \varepsilon_p(0) = 10 \cdot 10^{-3} \\ \text{on a} \quad & K = 3200 \text{ MPa} \\ \text{et} \quad & V_0 = 750 \text{ \AA}^3 \\ \text{donc} \quad & P_{th} = 1.65 \cdot 10^{-3} \quad \text{et} \quad \frac{P_{th}}{c} = \underline{3.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} \\ \text{donc} \quad & P_{th} \approx \dot{\varepsilon}_p(0) . \end{aligned}$$

En conséquence, la déformation logarithmique (équation (2.3)) s'applique si on rapporte l'état de déformation de référence (à $t = 0$) non pas à celui de la déformation acquise sous la contrainte moyenne σ_0 , mais à celui de la déformation acquise sous la valeur maximale (197 MPa) de la contrainte. L'essai de fatigue donne ainsi lieu à une déformation plus grande que celle du fluage .

Ceci n'est pas inattendu car les sous-structures de défauts ne sont pas identiques, ce qui entraîne des essais non équivalents.

Nous pensons qu'un essai de fluage réalisé à la contrainte σ_{\max} correspondant à la contrainte maximale de l'essai de fatigue, provoquerait certainement la même déformation plastique finale.

II-3 Conclusions

Les mesures du taux de consolidation plastique K et du volume d'activation V_0 ne permettent pas de distinguer les effets d'un essai 12^H fatigue ou 12^H fluage. Les résultats sont très proches (K et V_0 valent respectivement 27000 MPa et 260 \AA^3). Pourtant les situations sont différentes :

- Au début de l'essai de fluage, un stock de défauts est disponible ; les défauts mobiles vont se développer selon leur propre cinétique. L'analogie avec le fluage α des métaux montre que pendant le fluage, aucun défaut n'est créé. Le ralentissement de la vitesse de déformation plastique est dû au caractère monotone de l'essai : après leur mouvement, chaque dislocation mobile devient à son tour un obstacle à la propagation des autres défauts mobiles. Le déplacement de ces dislocations va créer un champ de contrainte interne σ_i qui augmente durant l'essai. Lors de la mesure finale de K , cette contrainte interne va agir contre la nucléation de nouveaux défauts ; et le taux de consolidation plastique K , inversement proportionnel au nombre de défauts créés, va augmenter.
- L'essai de fatigue se distingue par le caractère oscillatoire de la contrainte effective $\sigma_a - \sigma_i$, qui permet ainsi un plus grand déplacement des dislocations, mais aussi affaiblit le blocage de celles-ci. Des dislocations qui pourraient devenir des obstacles peuvent s'annihiler, ou tout du moins se désancrer du fait du changement de signe de la contrainte effective $\sigma_a - \sigma_i$. Leur accumulation provoque comme pour le fluage, l'apparition de contraintes internes responsables de l'augmentation de K . L'action de ce type de fatigue (faible amplitude, grande période) peut s'apparenter à une déformation en présence d'une restauration dynamique. Malgré une grande déformation plastique finale (1.5 %), on n'observe en effet aucun endommagement après 12 heures de fatigue.

III - ESSAIS FATIGUE + FLUAGE ET FLUAGE + FATIGUE

Le but initial de ces essais était de voir l'effet de la fatigue sur un échantillon ayant subi préalablement un essai de fluage. En effet, après l'essai de fluage, le taux de consolidation plastique a fortement augmenté ; le nombre de défauts mobiles à $\epsilon_p = 4.5 \cdot 10^{-3}$ est donc beaucoup plus faible. Nous voulions voir si, dans ce cas, la fatigue créerait un endommagement sur un matériau rendu plus fragile par le fluage. Finalement, nous avons aussi effectué l'essai fatigue + fluage, compte-tenu des résultats obtenus après l'essai fluage + fatigue.

III-1 Procédure de déformation et résultats expérimentaux

Les essais de déformation ont été strictement réalisés de la même manière que pour les essais simples - voir figures 2-9a et 2-9b. On a choisi les mêmes conditions de fatigue ($\sigma_0, \Delta\sigma, T$) et de fluage (σ_0) ; les mesures de K ont été effectuées pour une déformation plastique $\epsilon_p = 4.5 \cdot 10^{-3}$. Les temps de fluage et de fatigue sont de 12 heures pour chaque essai.

Le tableau 2-III regroupe les mesures finales de K après les essais fluage + fatigue et fatigue + fluage

	Après fatigue 12 ^H + fluage 12 ^H	Après fluage 12 ^H + fatigue 12 ^H
$V_{exp} \text{ \AA}^3$	1860	2700
$V_0 \frac{K}{M} \text{ \AA}^3$	1240	2520
$V_0 \text{ \AA}^3$	620	180
$K \text{ MPa}$ $\epsilon_p = 4.5 \cdot 10^{-3}$	6200	43400

Tableau 2-III : Mesures de K après les essais couplés

- Dans le cas fluage + fatigue, on aboutit finalement à un taux de consolidation plastique neuf fois plus grand que celui de l'échantillon de référence :

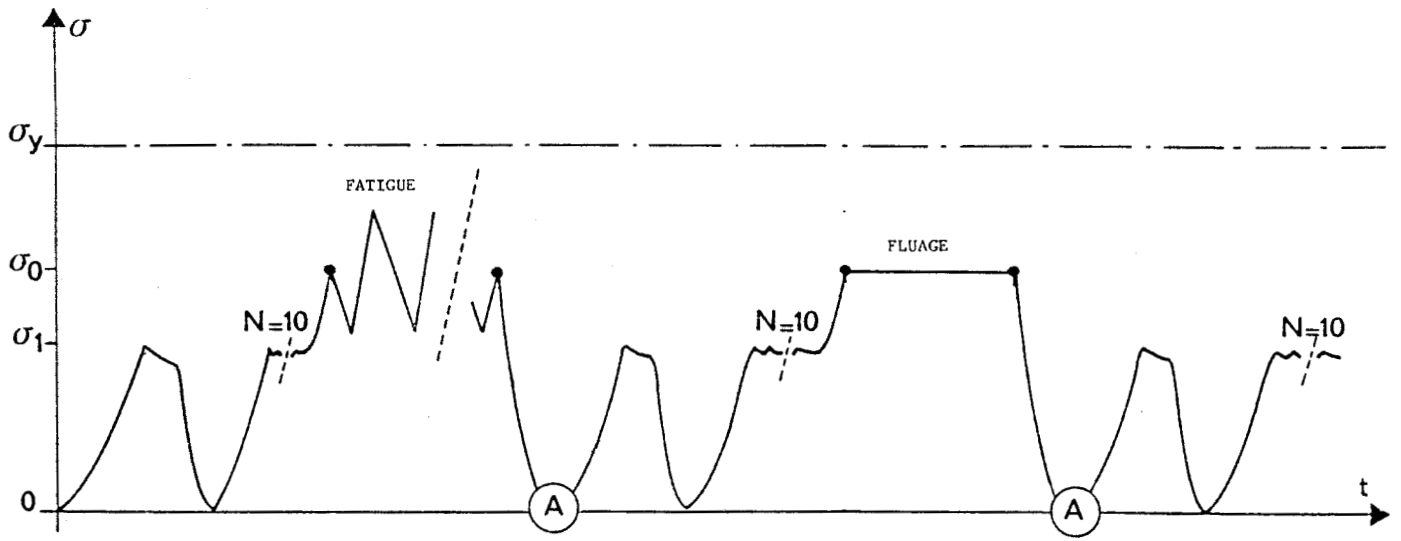


Figure 2.9-a :
Procédure de déformation lors de l'essai fatigue + fluage

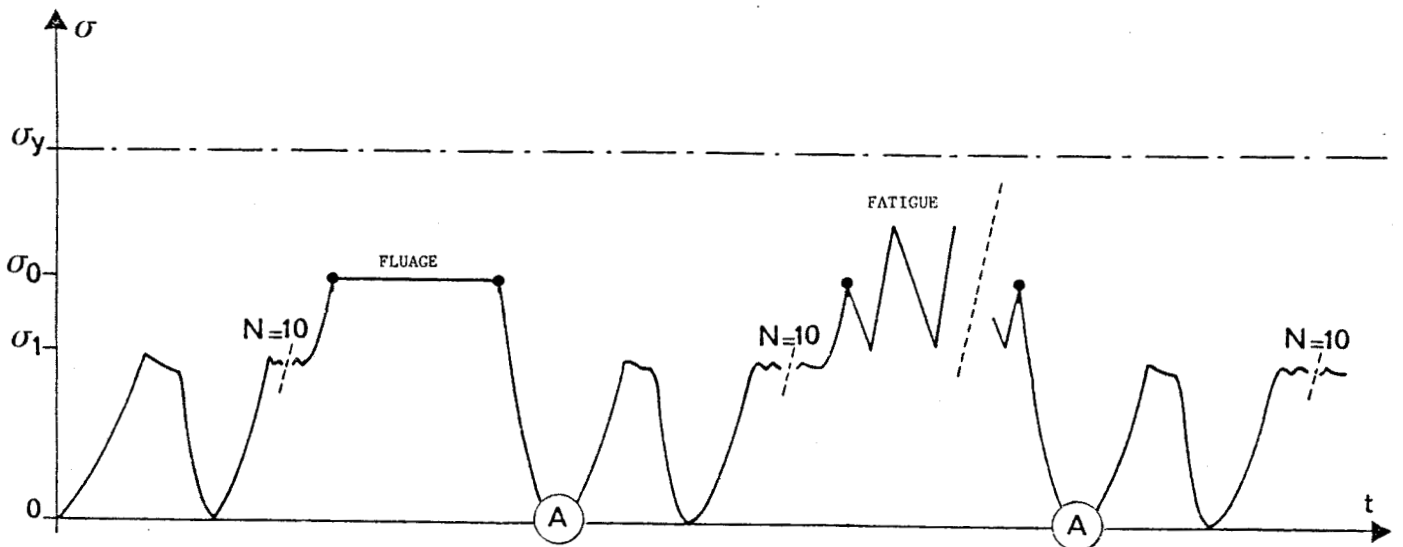


Figure 2.9-b :
Procédure de déformation lors de l'essai fluage + fatigue



$K = 43400$ MPa. Le volume d'activation est de 180 \AA^3 , volume voisin de celui obtenu à la limite élastique lors d'un essai de compression à vitesse de déformation constante.

- Dans le cas fatigue + fluage, au contraire, le taux de consolidation plastique est de l'ordre de celui de l'échantillon de référence : $K = 6200$ MPa. Le volume d'activation est de 620 \AA^3 .

L'observation à l'oeil nu des échantillons après l'essai fatigue + fluage indique la présence de fissures ou d'éclats (à relier avec le faible K). C'est pourquoi les observations au microscope optique sont nécessaires.

III-2 Observations microscopiques

Les observations ont été réalisées sur un microscope Zeiss. Tous les échantillons ont été observés en réflexion. Nous observons, sans aucun doute possible, que seuls les échantillons ayant subi l'essai fatigue + fluage présentent une surface extérieure endommagée : fissures ou éclats inclinés de 10° environ par rapport à l'axe de compression. Leurs tailles sont en moyenne de $250 \mu\text{m}$ de long, leur densité est de 4 par mm^2 - voir photos. L'observation des plans parallèles à l'axe de compression (voir figure 2.10) montre une profondeur maximale de fissures de 0.3 mm. Lors de ces observations, les échantillons subissent d'abord l'examen de leur surface extérieure ; puis ils sont polis mécaniquement, le long de plans parallèles à l'axe de compression - 4 profondeurs sont observées : 0.01 mm, 0.07 mm, 0.3 mm et 0.6 mm. Au-delà de 0.3 mm, aucune trace de fissures n'est visible.

Ceci signifie donc que l'endommagement ne se produit que dans une zone périphérique d'épaisseur 0.3 mm environ. Cela est couramment observé, spécialement dans les métaux, où les fissures dues à des essais classiques de fatigue, s'amorcent aussi de façon préférentielle sur les surfaces extérieures [35].

III-3 Conclusions

Les mesures mécaniques des propriétés non-élastiques sont évidemment à relier avec les observations au microscope optique :

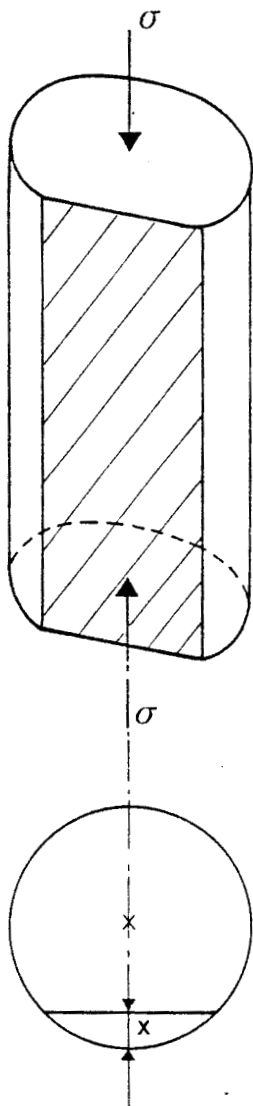
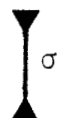


Figure 2.10 :
Plan d'observation des échantillons.



Photos 30 μm |

Fissures après un essai fatigue + fluage
Profondeur $x = 0.07 \text{ mm}$



Dans le cas fatigue + fluage, le taux de consolidation plastique augmente avec la fatigue et diminue fortement après l'essai de fluage final. Parallèlement, les observations au microscope optique indiquent que l'échantillon en fin d'essai est endommagé. Nous avons souvent remarqué que les valeurs de K sur des échantillons fissurés (à cause par exemple d'un refroidissement trop rapide en fin de cuisson) étaient anormalement basses. Comment expliquer dans le cas présent, la grande valeur du volume d'activation V_0 , associée à la présence de l'endommagement ? En fait, la mesure de K et de V_0 est effectuée à la déformation plastique $\epsilon_p = 4.5 \cdot 10^{-3}$, mesurée selon l'équation (2-1) grâce au capteur de déplacement. Mais dans ce cas, cette déformation plastique provient d'une part de la nucléation de nouveaux défauts de plasticité et d'autre part des fissures. Il est impossible de chiffrer la proportion entre les deux contributions. Mais le taux de déformation plastique provenant des nouveaux défauts est probablement inférieur à $4.5 \cdot 10^{-3}$. D'où une valeur importante pour le volume d'activation.

Dans le cas de l'essai fatigue + fluage, le taux de consolidation plastique augmente après le fluage et continue d'augmenter après la fatigue. Le volume quant à lui, continue de diminuer jusqu'à une valeur proche de la valeur obtenue à la limite élastique. La fatigue intervenant après le fluage, l'effet de la restauration dynamique est amplifié et provoque une grande déformation plastique (2.3 %). Cette valeur est atteinte sans créer d'endommagement, comme on le vérifie au microscope optique.

En conclusion, ces essais couplés ont permis de mettre en relief les caractères propres des essais de fatigue et de fluage

- l'aspect monotone du fluage induit un blocage des dislocations et ne permet qu'une faible déformation plastique à la fin de l'essai. Ainsi, réalisé après l'essai de fatigue, il amène l'échantillon à se fissurer. On peut penser qu'un essai simple de fluage pourrait conduire à un endommagement équivalent pourvu qu'on atteigne des taux de déformation plastique importants (2 %). Cet essai serait long, il durerait plus de 100 jours...
- le caractère de "restauration dynamique" de l'essai de fatigue, permet au contraire une grande déformation plastique due au mouvement dans les deux sens des défauts mobiles. Cet essai n'endommage pas l'échantillon, du moins jusqu'à une déformation plastique de 2.3 %.

IV - ESSAIS COMPLEMENTAIRES

Ces essais ont été réalisés pour préciser certains points qui concernent l'influence de :

- la déformation plastique initiale $\epsilon_p(o)$
- la mesure préliminaire de K
- la réticulation des résines

sur le comportement mécanique des résines PABM lors des essais de fatigue et de fluage.

IV-1 Influence de la contrainte de fluage

Tous les essais de fluage décrits précédemment ont été effectués à $\sigma_0 = 158$ MPa, ce qui correspond à une déformation plastique initiale de $\epsilon_p(o) = 6 \cdot 10^{-3}$ pour la résine recuite 24^H à 200°C. En augmentant la valeur de σ_0 , on augmente évidemment $\epsilon_p(o)$:

	σ_0 MPa	$\epsilon_p(o)$	$\Delta\epsilon_p=f(Lnt)?$	$\Delta\epsilon_p$ (12 ^H)
PABM recuite 24 ^H à 200°C $\sigma_Y=237$ MPa	158	$6 \cdot 10^{-3}$	oui	$7.5 \cdot 10^{-3}$
	194	$15 \cdot 10^{-3}$	oui	$17 \cdot 10^{-3}$
	202	$20 \cdot 10^{-3}$	non	$25 \cdot 10^{-3}$
PABM recuite 3 ^H à 200°C $\sigma_Y=221$ MPa	148	$5.5 \cdot 10^{-3}$	oui	$7 \cdot 10^{-3}$
	158	$7.5 \cdot 10^{-3}$	oui	$10 \cdot 10^{-3}$
	179	$14.5 \cdot 10^{-3}$	non	$26 \cdot 10^{-3}$
	190	$16.5 \cdot 10^{-3}$	non	$32 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2-IV : Influence de $\epsilon_p(o)$ sur le fluage

Pour les PABM recuites 24^H à 200°C, à $\sigma = 202$ MPa, de nouveaux défauts de plasticité sont probablement produits pendant le fluage et la propagation des défauts est facilitée : la vitesse de déformation plastique est constante. C'est le fluage secondaire.

Dans le cas des résines recuites 3^H à $200^\circ C$, le seuil en $\epsilon_p(0)$ à partir duquel nous n'avons plus la variation logarithmique de $\Delta\epsilon_p$, est plus bas.

IV-2 Influence de la procédure de déformation utilisée

La question se pose de savoir si la mesure préliminaire de K peut avoir une influence sur le comportement de la résine PABM pendant l'essai de fluage et de fatigue : nous avons donc été amenés à faire des essais de fluage et de fatigue sans mesure de K préalable, c'est-à-dire sur des échantillons vierges de toute relaxation de contrainte. Dans le tableau 2-V, nous comparons les caractéristiques du fluage et de la fatigue sur de tels échantillons avec celles obtenues sur des échantillons ayant subi une mesure de K préalablement.

	Essai	$\epsilon_p(0)$	c_s	$\Delta\epsilon_p (12^H)$
PABM recuite 3^H à $200^\circ C$	Mesure de K + fluage	$5.5 \cdot 10^{-3}$	450	$7 \cdot 10^{-3}$
	fluage	$7.5 \cdot 10^{-3}$	120	$10 \cdot 10^{-3}$
PABM recuite 24^H à $200^\circ C$	Mesure de K+ fatigue	$6 \cdot 10^{-3}$	50	$15 \cdot 10^{-3}$
	fatigue	$7 \cdot 10^{-3}$	20	$20 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2-V : Influence de la procédure de déformation

Pour les deux résines recuites 3^H à $200^\circ C$ ou 24^H à $200^\circ C$, il n'y a pas d'influence majeure de la mesure préliminaire de K sur le comportement en fatigue et en fluage, si ce n'est l'augmentation de la constante de temps c. Les autres caractéristiques ne varient pas : variation logarithmique, déformation plastique finale.

L'augmentation de la constante c peut s'expliquer facilement : les défauts immobilisés durant l'essai de relaxations successives jouent le rôle d'obstacles ; l'échantillon possède ainsi un champ de contrainte supérieur à celui d'un échantillon vierge. Les nouveaux défauts créés entre t_2 et t_3 (voir figure 2.2) ont plus de difficultés à se propager pendant les premiers temps du fluage et de la fatigue.

IV-3 Influence du taux de réticulation

Réalisés dans les mêmes conditions de fatigue ($\sigma_0 = 158$ MPa, $\Delta\sigma = 39$ MPa, $T = 96$ s) pour les résines recuites 3^H à 200°C ou 24^H à 200°C , les résultats sont tout à fait différents : (ces essais sont réalisés sans mesure préliminaire de K)

	$\epsilon_p(o)$	$\Delta\epsilon_p=f(Lnt)?$	$\Delta\epsilon_p (12^H)$
PABM recuite 3^H à 200°C	$14.5 \cdot 10^{-3}$	non	$90 \cdot 10^{-3}$
PABM recuite 24^H à 200°C	$14 \cdot 10^{-3}$	oui	$55 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2-VI :

Influence de la réticulation pour un même essai de fatigue

Toutefois, si l'on rapporte l'amplitude $\Delta\sigma$ et le niveau moyen de contrainte σ_0 par rapport au seuil d'écoulement plastique σ_Y (si l'on travaille à même $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_Y}$ et même $\frac{\sigma_0}{\sigma_Y}$ pour les deux résines), on observe alors des comportements semblables en fatigue et en fluage :

		$\epsilon_p(o)$	$\Delta\epsilon_p (12^H)$	essai
PABM recuite à 200°C	3^H	$7 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-3}$	fatigue : même $\frac{\sigma_0}{\sigma_Y}, \frac{\Delta\sigma}{\sigma_Y}$
	24^H	$7 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-3}$	
	3^H	$5.5 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	fluage : même $\frac{\sigma_0}{\sigma_Y}$
	24^H	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	

Tableau 2-VII : Résultats des essais de fatigue à même $\frac{\sigma_0}{\sigma_Y}$ et $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_Y}$ et des essais de fluage à même $\frac{\sigma_0}{\sigma_Y}$

V - RESUME

Le fluage des résines PABM réalisé dans des conditions bien précises (à température ambiante, en-dessous de la limite élastique) est similaire au fluage α des métaux :

- variation logarithmique de la déformation plastique avec le temps,
- nucléation des défauts de plasticité non activée thermiquement.

Le caractère monotone de l'essai de fluage provoque un blocage des dislocations mobiles. L'augmentation de la contrainte interne due à la propagation des dislocations provoque une forte augmentation du taux de consolidation plastique K .

Finalement, après une forte déformation plastique, donc lorsque le nombre d'obstacles est important, le matériau se fissure pour accommoder le fluage.

La fatigue caractérisée par un signal de contrainte particulier ($\Delta\sigma$ faible, période T importante) et réalisée avant la limite élastique, est au contraire responsable d'une plus grande déformation plastique qui correspond probablement à une situation où les défauts se déplacent tantôt dans un sens, tantôt dans le sens opposé. La contrainte interne σ_i augmente et le taux de consolidation plastique augmente d'un rapport 6 après l'essai de fatigue. La déformation plastique suit également une variation logarithmique.

Cet essai ne crée pas d'endommagement, même à grande déformation plastique. C'est un cas de "restauration dynamique".

CHAPITRE III

CARACTERISATION ET PRE-PLASTICITE DES COMPOSITES A BASE DE POLYSTYRYLPIRIDINE

I - Propriétés non-élastiques en fonction de la structure chimique de la matrice PSP

I-1 : Synthèse et élaboration des échantillons de PSP

I-2 : Expérimental

I-3 : Mesures de K sur la matrice PSP

I-4 : Discussions

II - Pré-plasticité du composite modèle PSP + 2 % billes de verre

II-1 : Fabrication et contrôle des composites

II-2 : Mesures de K sur les composites

II-3 : Discussions

II-4 : Conclusions

Nous avons vu précédemment que les concepts de la métallurgie physique, appliqués aux polymères à l'état solide, permettent un nouveau type de caractérisation des polymères vitreux ou des résines thermodurcissables. Ainsi, au niveau de la pré-plasticité, nous pouvons déterminer l'aptitude du matériau à se déformer plastiquement par bandes de glissement. Notre but, ici, est d'étendre la mesure du taux de consolidation plastique K , aux systèmes biphasés comme les matériaux composites.

En général, dans la littérature, l'étude des propriétés des matériaux composites reste basée sur des essais de résistance en traction, en cisaillement, en flexion. Ces essais concernent les propriétés mécaniques à la rupture et s'appuient sur des critères de rupture, comme celui de Von Mises, de Tsai-Hill, pour calculer par exemple les contraintes maximales dans un champ de contrainte biaxial [36].

De nombreux auteurs ont déjà constaté que les propriétés mécaniques à la rupture des matériaux composites dépendent de plusieurs paramètres :

- la matrice : thermoplastique (ductile et à haut module élastique) ou thermodurcissable (thermostable et fragile).
- la nature et le pourcentage du renfort (fibre de Carbone, de verre, de Kevlar) et leurs paramètres géométriques (longueur, diamètre, orientations dans la matrice).
- l'interface, déterminant pour assurer la transmission des contraintes de la matrice vers le renfort. La présence d'un agent de liaison entre la matrice et le renfort (ensimage) peut-être très influent sur la qualité de l'interface.

La plupart des études expérimentales ont été menées sur des systèmes industriels très complexes et il est alors très difficile de savoir la part exacte de chaque paramètre dans le comportement mécanique global. L'étude d'un système modèle simple semble donc indispensable.

Des modèles mathématiques sont nécessaires pour prédire la réponse des matériaux composites soumis à un champ de contrainte. Vu la complexité des calculs, ces modèles sont basés sur des hypothèses qui ne sont pas toujours conformes à la réalité (comportement élastique des renforts et de la matrice).

De plus, si le comportement à la rupture est très important, nous pensons qu'il est du plus grand intérêt de prévoir le comportement des matériaux composites lors de leurs conditions usuelles d'emploi. En effet, si on arrive à comprendre l'influence exacte de différents paramètres comme matrice, ensimage, renfort, au tout début de la plasticité, on pourra alors prévoir le comportement ultime du matériau et éviter la rupture.

C'est pourquoi nous proposons une méthode d'investigation à mi-chemin entre la déformation élastique et la rupture du matériau : c'est la mesure du taux de consolidation plastique, défini dans le stade pré-plastique, c'est-à-dire au début de la plasticité. Ce paramètre est très sensible aux variations de la mésostructure ($1 \mu\text{m}$). Nous allons tenter de montrer dans quelle mesure K peut caractériser le comportement en déformation plastique, par bandes de cisaillement, en fonction des caractéristiques du matériau composite.

I - PROPRIETES NON-ELASTIQUES EN FONCTION DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DE LA MATRICE PSP

L'objectif de ce paragraphe est de définir l'influence de la structure chimique de la matrice seule, sur ses propriétés non-élastiques définies dans le stade pré-plastique.

Nous étudions ici la résine polystyrylpyridine (PSP) qui est une résine thermodurcissable utilisée comme matrice de matériaux composites pour la réalisation de préimprégnés (fibres de Kevlar, de verre, de carbone), de bandes unidirectionnelles (fibres de carbone). Ces matériaux composites se distinguent surtout par de très bonnes propriétés mécaniques jusqu'à des températures de 350°C . La figure 3-1 montre, par exemple, que la contrainte de cisaillement inter-laminaire de stratifiés reste importante, même à 400°C , et supérieure aux valeurs des produits concurrents au-delà de 350°C .

Néanmoins, deux problèmes sérieux subsistent pour les matériaux composites à base de PSP : leurs faibles propriétés mécaniques à 20°C , dues à trop grande rigidité ; et l'existence de microfissures dues aux tensions de retrait, qui provoquent l'oxydation et la dégradation de la résine. Déjà, la SNPE qui fabrique les PSP a lancé un nouveau produit : la PSP à "rotules", qui devrait

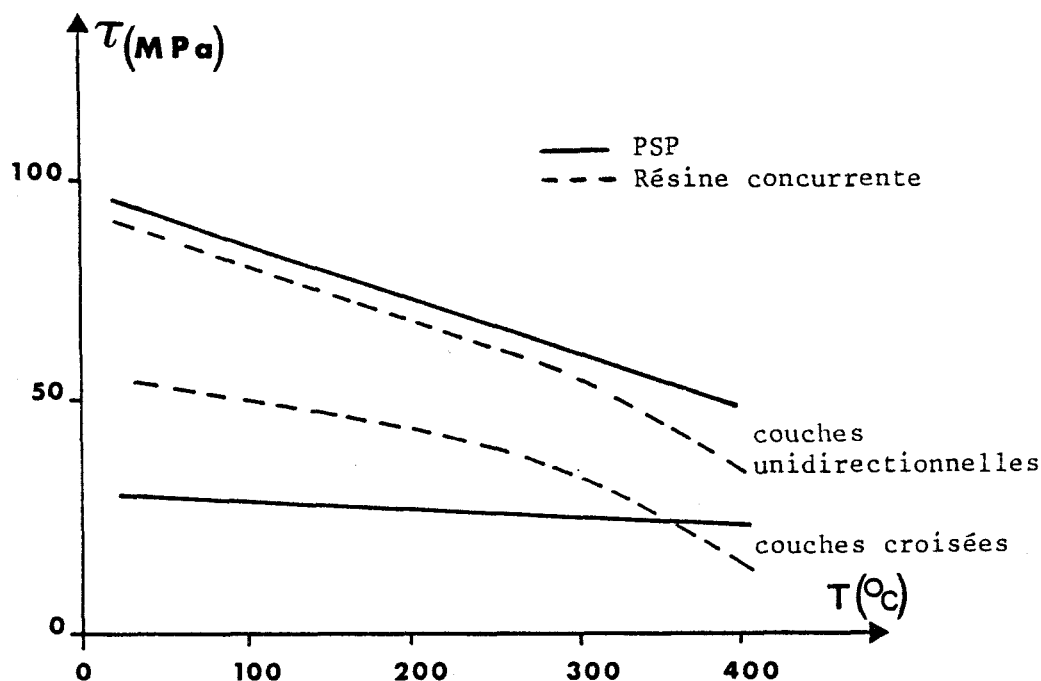


Figure 3.1 :

Cisaillement inter-laminaire de stratifiés PSP + fibres de carbone

résoudre ces problèmes. Le réseau est rendu plus flexible, grâce à l'addition de dialdéhydes à pont oxyméthylène. Ces PSP gardent de bonnes propriétés à haute température et possèdent de meilleures qualités à 20°C.

L'étude sur la résine PSP doit aboutir à une meilleure connaissance de la relation entre :

- conditions de cuissons , post-cuissons et structure chimique, afin d'obtenir une méthodologie optimale de préparation des matériaux composites.
- structure chimique et propriétés mécaniques, afin de corrélérer paramètres moléculaires et propriétés non-élastiques.

La première partie de l'étude a été effectuée par le Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire de l'ESPCI de Paris du Professeur Monnerie, où Me Lauprêtre a analysé les PSP par RMN ^{13}C haute résolution de l'état solide.

Cette technique a l'avantage de pouvoir travailler sur des échantillons à l'état solide et de mesurer quantitativement les fonctions chimiques présentes dans le matériau. Ainsi, on suit l'évolution chimique de la résine PSP en fonction des cycles de cuisson subis par la résine. La figure 3-2 donne un exemple de spectres RMN ^{13}C obtenus pour deux PSP ayant subi un cycle de cuisson différent [37].

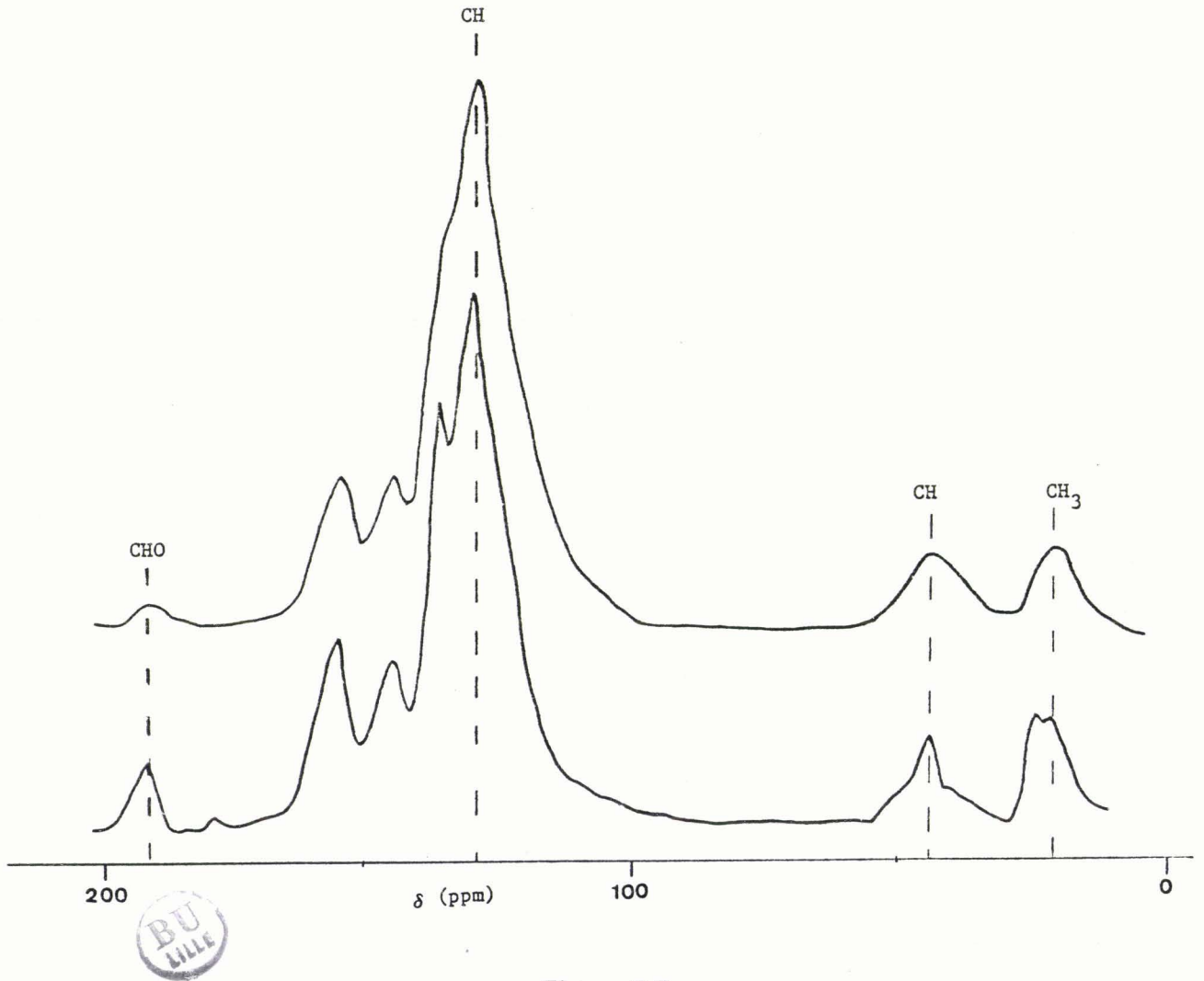


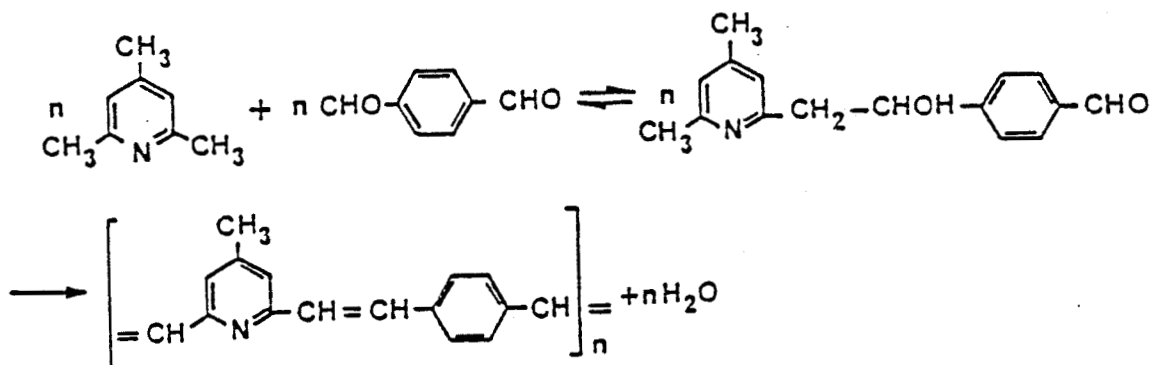
Figure 3.2 :

Spectres RMN ^{13}C de résines PSP ayant subi un cycle de cuisson différent

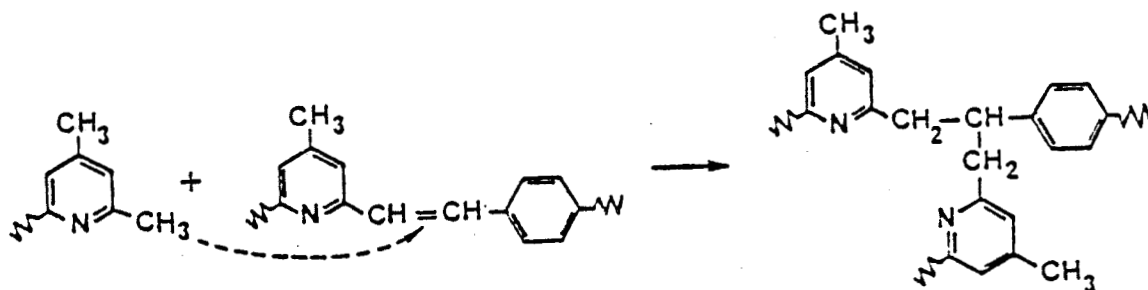
Nous nous sommes intéressés quant à nous, à la deuxième partie de l'étude.

I-1 Synthèse et élaboration des échantillons de PSP

Le schéma de la réaction chimique a été proposé par M. Maréchal et M. Bloch [38] : les PSP sont obtenues à partir d'aldéhyde téréphtalique et de pyridine. Deux réactions se suivent dans un premier temps : l'addition puis l'élimination d'eau :



Ensuite une réaction de réticulation se produit au niveau de la double liaison CH = CH :



Ce mécanisme, s'il n'est pas le seul possible, apparaît comme le plus favorisé [38]. Les figures ci-dessus montrent l'importance des groupements fonctionnels CHO et CH dans le déroulement de la réaction chimique. En effet, l'avancement de la polyaddition (et donc la longueur de la macromolécule du prépolymère) peut être mesuré par la diminution du taux de CHO. De même, le nombre de points de réticulation est directement relié au taux de CH.

La synthèse de la résine PSP a été mise au point par l'ONERA ; les résines PSP sont actuellement élaborées à la SNPE à partir de collidine industrielle (60 % de collidine pure + collidine 2.3.6 et d'autres alcoylpyridine) utilisée pour sa meilleure réactivité par rapport à la collidine pure.

Le cycle de cuisson industriel utilisé pour les préimprégnés, est effectué de la façon suivante :

Cycle n° 1 : cuisson : 8^H à 200°C
+ post-cuisson : 16^H à 250°C

Dans l'optique de la fabrication des composites modèles PSP + 2 % billes de verre, la SNPE a mis au point un cycle de cuisson différent :

Cycle n° 2 : cuisson : 1^H à 200°C + 40 mn à 275°C
post-cuisson : 8^H à 250°C

Ce cycle a été choisi de façon à obtenir une viscosité suffisante pour éviter toute décantation des billes de verre dans le matériau composite.

Notre étude a porté tout d'abord sur les PSP à base de collidine industrielle et nous avons observé l'influence des cycles de cuisson n° 1 et n° 2 sur les propriétés mécaniques non-élastiques.

Compte-tenu des différences de comportement relevées en fonction du cycle de cuisson, nous avons ensuite étudié l'influence de la collidine (pure ou industrielle) pour un cycle de cuisson donné (le cycle n° 1).

Il n'est pas improbable que le choix du catalyseur de la réaction (acide sulfurique ou p-toluènesulfonique) puisse influencer lui aussi la structure chimique et les propriétés non-élastiques. Nous n'avons pas vérifié l'effet du choix du catalyseur et avons toujours utilisé les PSP catalysés à l'acide p-toluènesulfonique.

Le Tableau 3-I propose une nomenclature simplifiée de toutes les résines étudiées, en fonction de leurs produits de synthèse et de leur cycle de cuisson.

Nous tenons à rappeler que les échantillons de PSP nous ont été fournis par M. Bloch de l'ONERA et M. Dumas de la SNPE.

nom de la résine PSP		collidine utilisée	cycle de cuisson
type I	B'	collidine industrielle	1 ^H à 200°C + 40 mn à 275°C
	C'		(B') + 8 ^H à 250°C
type II	A	collidine industrielle	8 ^H à 200°C
	B		(A) + 2 ^H à 250°C
	C		(A) + 16 ^H à 250°C
type III	A	collidine pure	8 ^H à 200°C
	B		(A) + 2 ^H à 250°C
	C		(A) + 16 ^H à 250°C

Tableau 3-1 : Nomenclature des résines PSP étudiées

I-2 Expérimental

Les mesures de pré-plasticité ont été réalisées sur des échantillons de 11,00 mm de longueur et de 6,00 mm de diamètre. Les échantillons sont tournés à partir de plaques (210 x 110 x 15 mm³) fournies par la SNPE ou de cylindres (l = 70 mm, Ø = 8 mm) fournis par l'ONERA. Les têtes des échantillons sont polies mécaniquement pour obtenir un parallélisme le meilleur possible.

Pour les mesures à 20°C, on utilise le montage décrit fig. 2-3 (voir chapitre 2), de rigidité 8600 MPa. Pour les mesures à 200°C, nous utilisons un montage spécialement conçu pour des températures allant jusqu'à 1000°C. Ce montage a été mis au point par P. François (figure 3-3). Il est équipé de pistons en alumine et sa rigidité est de 8300 MPa. Le principe de compression est le même que pour le montage utilisé à 20°C : la compression est uniaxiale, assurée par un guidage complet autour de la tige de compression. L'échantillon se déforme en barillet.

La température est mesurée par un thermocouple placé à la base inférieure de l'échantillon. La montée en température est assurée par une régulation thermique

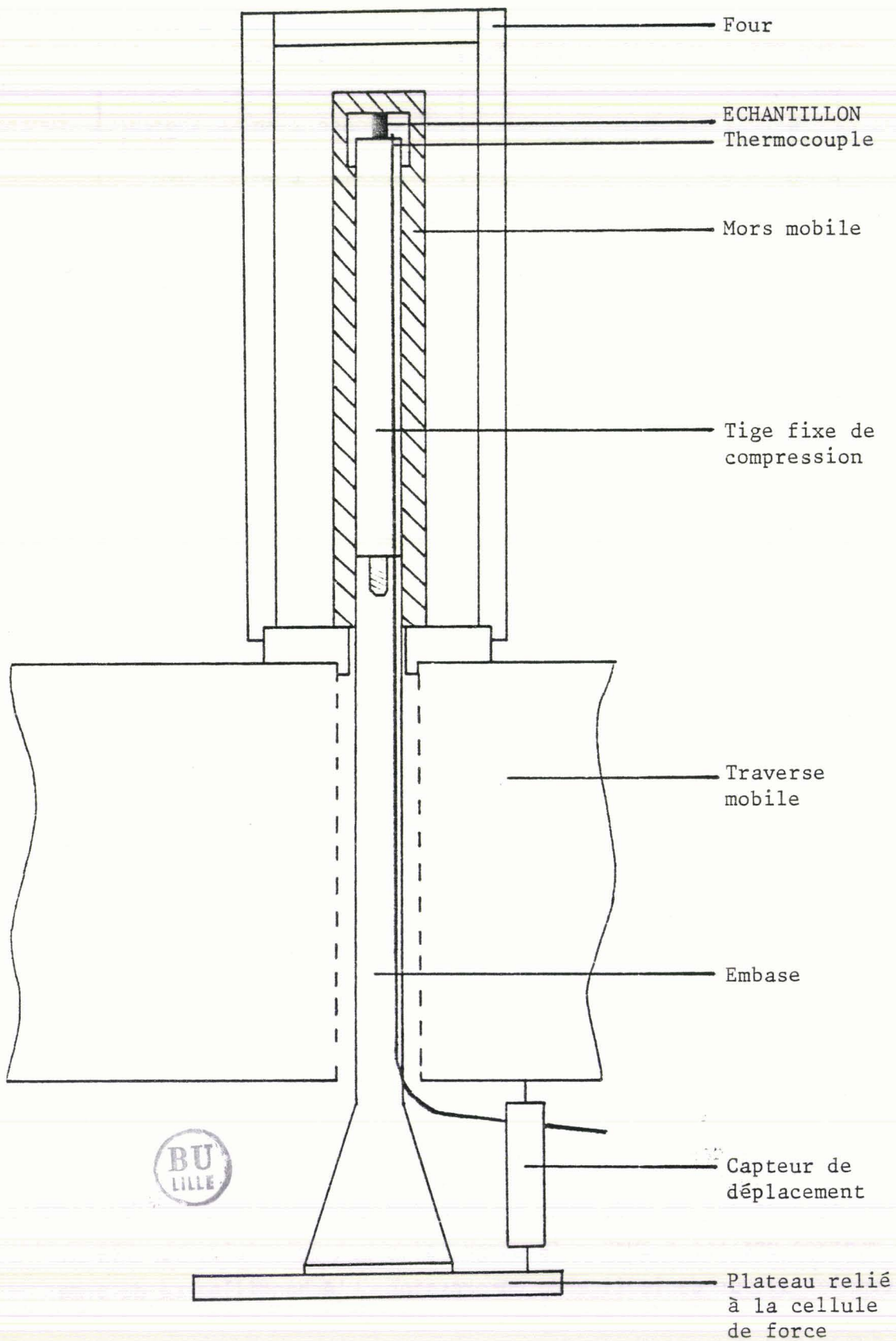


Figure 3.3 :

Montage de déformation utilisé aux hautes températures.

avec PID. La vitesse de montée en température est de 7°C par minute. Une fois à 200°C, on attend 30 minutes pour obtenir un bon équilibre thermique de l'échantillon et du montage.

Pendant toute la durée de l'essai de déformation, la stabilité en température est excellente ($\Delta T < 0.2^\circ\text{C}$).

Comme pour le montage à 20°C, un capteur de déplacement LVDT est placé entre la traverse mobile de la machine Instron et la cellule de force. Ce capteur mesure donc la déformation de l'échantillon ainsi que celle du montage (très faible par rapport à celle de l'échantillon).

La vitesse de déformation est de $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Cette vitesse est choisie suffisamment basse afin de faciliter les mesures de K et plus précisément, le calcul de la déformation plastique ε_p à tout instant de la déformation. La variation $\varepsilon_p(t)$ est d'autant plus rapide que la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ est grande.

Les mesures de K ont été réalisées à $\varepsilon_p = 5 \cdot 10^{-3}$. Ce taux de déformation plastique correspond au début du stade pré-plastique, c'est-à-dire là où la nucléation des défauts de type dislocations est prépondérante. D'autre part, ce niveau de déformation plastique permet d'obtenir des mesures reproductibles de K.

Le calcul du module de Young M est effectué dans le début de la courbe contrainte-déformation. On assimile le début de cette courbe à une suite de parties linéaires et on choisit pour le calcul du module M, la partie linéaire de pente maximale. Ce module représente l'élasticité de l'association montage + échantillon.

Enfin, contrairement aux essais de pré-plasticité des résines PABM (chapitre 2), les essais de relaxation simple et ceux de relaxations successives de la contrainte ont été réalisés sur deux échantillons différents, car nous avons vérifié que dans le cas des PSP, les mesures de K effectuées sur un seul échantillon ont donné des résultats différents des valeurs obtenues avec deux échantillons.

I-3 Mesures de K sur la matrice PSP

Les tableaux 3-II, 3-III, 3-IV donnent les valeurs de K des différentes

PSP (voir tableau 3-I), les modules élastiques M, les taux de CHO et CH (ces taux sont donnés pour 100 cycles pyridine) et les rapports de K mesuré à 20°C sur K mesuré à 200°C.

		CHO	CH	M MPa	K/M	K MPa	M MPa	K/M	K MPa	K(20)/K(200)
PSP Type II	A	15	18	2300	0.80	1840	-	-	-	-
	B	0	30	2100	1.15	2415	960	0.8	770	3.1
	C	0	43	2300	1.90	4370	1300	1.1	1430	3.1
						T = 20°C		T = 200°C		

Tableau 3-II : Mesures de K des PSP type II

		CHO	CH	M MPa	K/M	K MPa	M MPa	K/M	K MPa	K(20)/K(200)
PSP Type I	B'	12	25	2300	1.75	4025	870	0.7	610	6.6
	C'	7	28	2300	1.90	4370	1620	1	1620	2.7
						T = 20°C		T = 200°C		

Tableau 3-III : Mesures de K des PSP type I



		CHO	CH	M MPa	K/M	K MPa
PSP Type III	A	40	26	2350	1.2	2820
	B	29	32	2150	1.9	4085
	C	27	34	2200	2.2	4840
						T = 20°C

Tableau 3-IV : Mesures de K des PSP type III

- Dans le tableau 3-II, on peut remarquer que dans le cas des échantillons PSP de type II B et C qui ont un taux de CHO nul, le paramètre K évolue parallèlement au taux de CH, quelle que soit la température de déformation. Le rapport $K(20^{\circ}\text{C})/K(200^{\circ}\text{C})$ des échantillons B et C sont identiques (environ 3). Le module élastique M mesuré à la température ambiante est indépendant du traitement thermique tandis qu'à 200°C , le module M est d'autant plus élevé que le temps de post-cuisson est long.

D'autre part, pour un échantillon donné, on constate que le module élastique M et le taux de consolidation plastique K diminuent quand la température de déformation augmente.

- Les résines PSP B' et C' concernées dans le tableau 3-III se caractérisent par un taux de CH quasiment identique ; le taux de CHO diminue avec le temps de post-cuisson. Le paramètre K varie peu avec le traitement thermique à la température ambiante. En revanche, à 200°C , les valeurs de K mesurées sur les échantillons B' et C' sont très distinctes et contrairement aux résultats du tableau 3-II, le rapport $K(20^{\circ}\text{C})/K(200^{\circ}\text{C})$ n'est pas constant.

Le module élastique M est indépendant, à température ambiante, du traitement thermique. A 200°C , il y a une forte diminution de M, compensée en partie avec la durée de la post-cuisson.

La diminution de K et M à 200°C est à nouveau observée pour les échantillons B' et C'.

- Le tableau 3-IV montre l'effet du changement de collidine sur la structure chimique des PSP : le taux de CHO reste important, quel que soit le traitement thermique.

Le taux de consolidation plastique K augmente régulièrement avec le temps de post-cuisson.

Le module élastique M est constant, quel que soit le traitement thermique.

Les figures 3.4, 3.5, 3.6 représentent les courbes contrainte-déformation des PSP à 20°C et 200°C pour les trois types de résines. σ_K représente la contrainte moyenne à laquelle on a effectué les mesures de K.

Il est clair que, à 200°C , la déformation des PSP a lieu sous des contraintes beaucoup plus faibles.

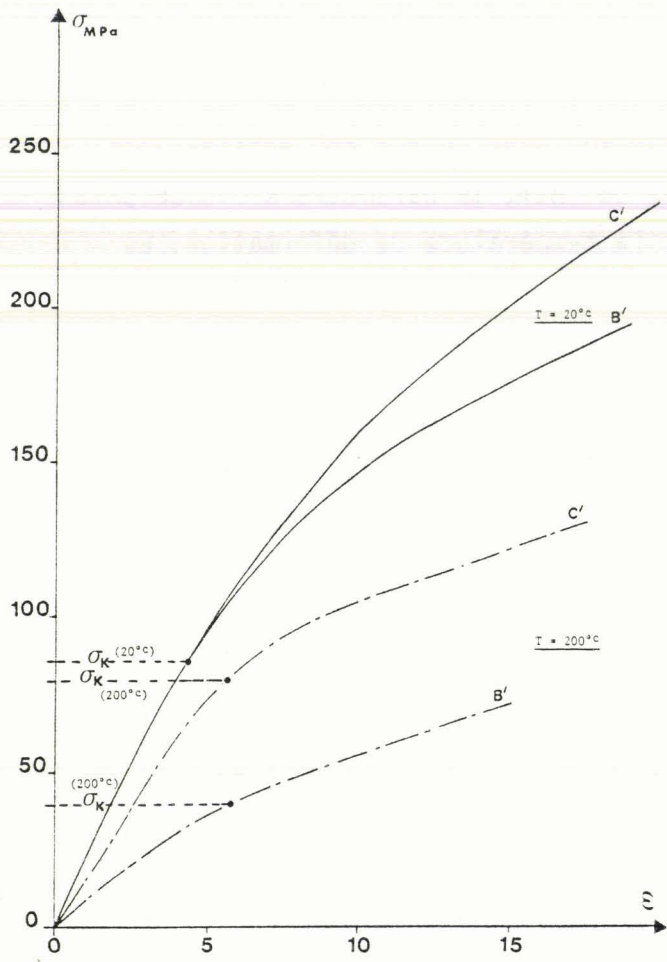


Figure 3.4 :
Courbe contrainte-déformation des PSP type I

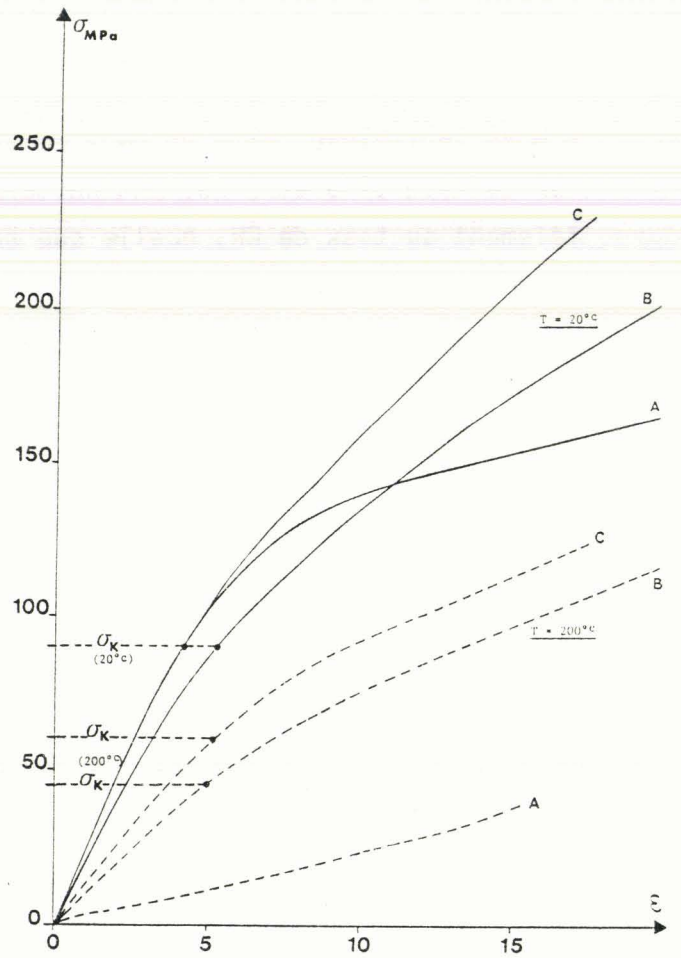


Figure 3.5 :
Courbe contrainte-déformation des PSP type II

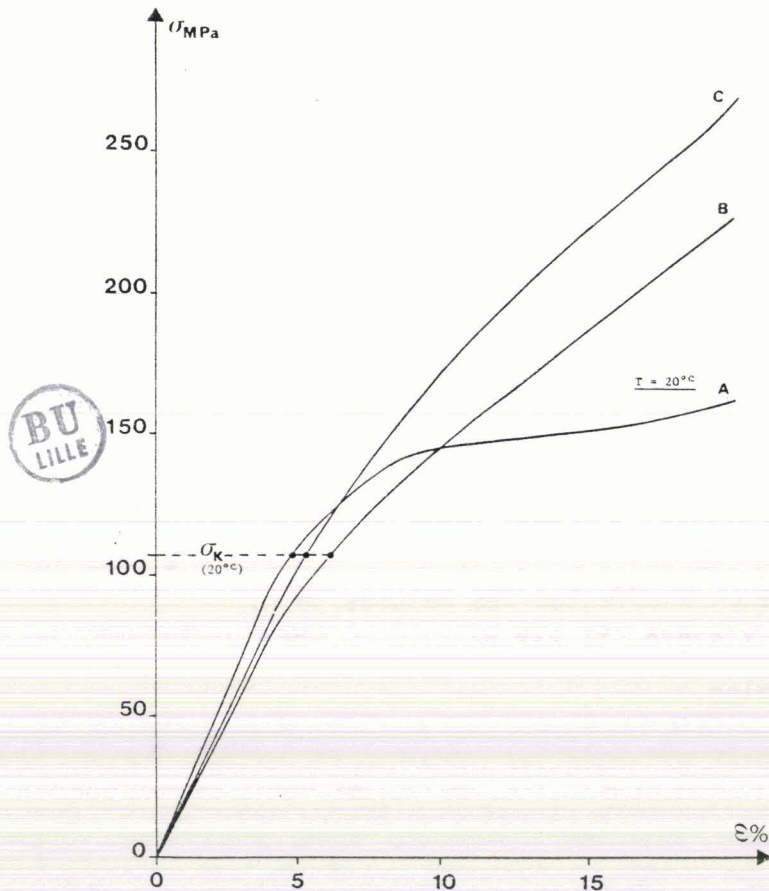


Figure 3-6 : Courbe contrainte-déformation des PSP type III

I-4 Discussions

- Les résultats à 20°C sur les résines type II montrent clairement que K augmente avec le taux de CH. En effet, dans le cas des résines B et C, le taux de CHO est nul ; K reflète alors uniquement l'évolution du taux de réticulation. Cette tendance est en accord avec les résultats obtenus sur la résine polyimide PABM par Bultel [2].

Si on compare les résultats des PSP B' et C' de type I par rapport à ceux obtenus sur les PSP B et C de type III, on remarque qu'une augmentation légère du taux de CH provoque une faible augmentation de K, quelque soit le nombre de CHO restants.

On en conclut qu'à 20°C, la variation de K est contrôlée par le degré de réticulation (taux de CH), indépendamment de la longueur du prépolymère (taux de CHO). La figure 3.7 montre clairement la dépendance quasi-linéaire de K avec

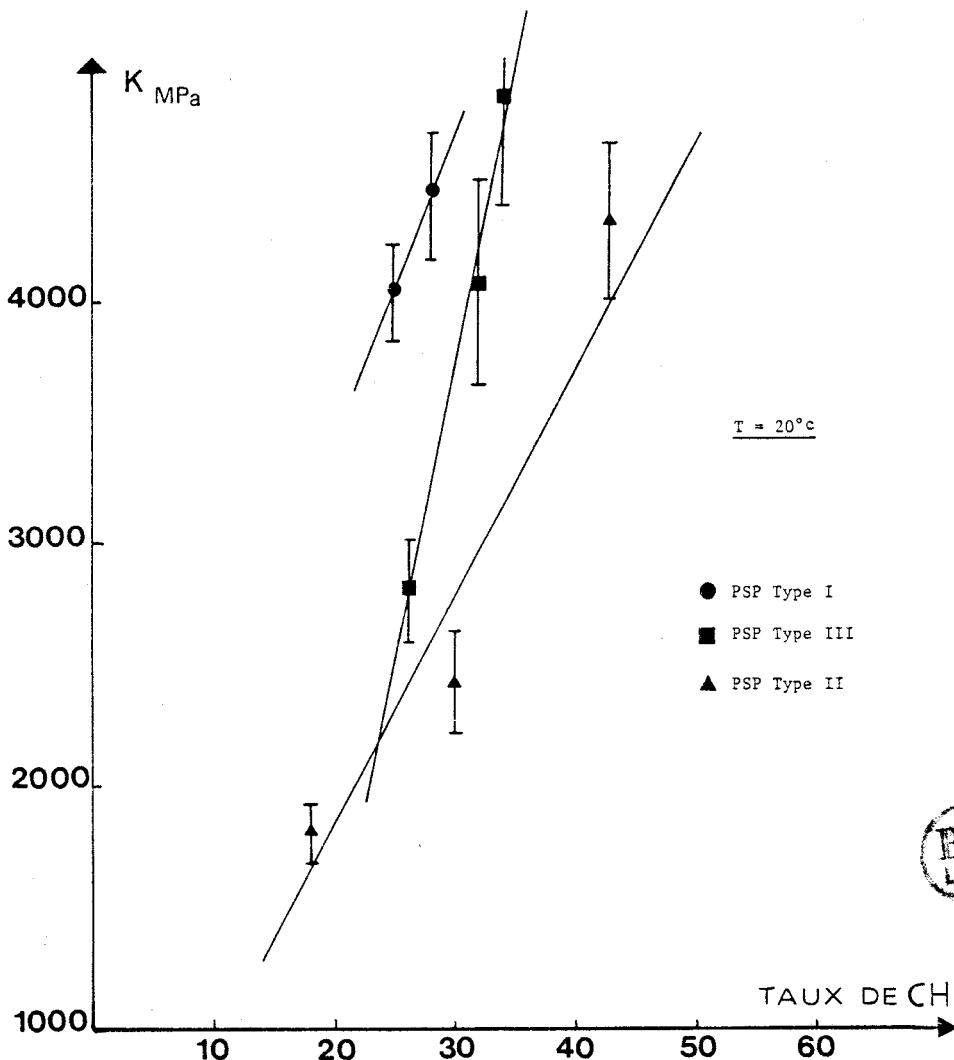


Figure 3.7 : Variation du taux de consolidation plastique K avec le taux [CH] de réticulation des PSP.

Le taux de CH. Ainsi, la nucléation des défauts paraît être considérablement gênée par la progression de la réticulation.

- A 200°C, les valeurs de K mesuré dans le stade pré-plastique sont plus faibles que celles à 20°C.

Dans le cas des résines type II B et C pour lesquelles le taux de CHO est nul, on peut constater que le rapport $K(20^\circ\text{C})/K(200^\circ\text{C})$ est constant, quel que soit le degré de réticulation.

En revanche, dans le cas des résines type I B' et C', qui se caractérisent par un taux de réticulation CH très voisin et par un taux de CHO différent, le rapport $K(20^\circ\text{C})/K(200^\circ\text{C})$ varie de 6.6 à 2.7.

Il semble donc qu'à 200°C, K dépende non seulement de la réticulation (taux de CH) mais aussi de la longueur du prépolymère (taux de CHO).

Le comportement à 200°C des résines PSP est tout à fait différent de celui à 20°C, que ce soit au niveau des valeurs de K, ou à celui de l'écoulement plastique. Les tableaux 3-II et 3-III montrent que le rapport $K(20^\circ\text{C})/K(200^\circ\text{C})$ est de 3 environ, à l'exception de la PSP de type I B' où le rapport vaut 6.6.

Ceci montre que la nucléation des défauts est activée thermiquement et qu'à 200°C, une contrainte appliquée σ_a crée plus de défauts qu'elle n'en crée à 20°C.

En ce qui concerne la grande diminution de K pour la PSP B' à 200°C, nous avons tout d'abord pensé que les réactions de polyaddition et de réticulation pouvaient recommencer à 200°C et provoquer ainsi une chute de K et de module. Des mesures en RMN du solide n'ont montré aucun changement de la structure chimique pour un échantillon avant et après l'essai à 200°C.

On aurait pu également attribuer le comportement particulier de la PSP B' à une différence de mobilité moléculaire. Des essais dynamiques à une fréquence de 1000 Hz, effectués au viscoélasticimètre, n'ont montré qu'une légère augmentation du pic de perte dans la gamme de température 180°C-300°C. La figure 3.8 montre les propriétés dynamiques de la résine B' de type I et celle de la résine A de type II (sans post-cuisson à 250°C), qui se détériore à 200°C.

Finalement, nous pensons que pour les résines PSP de type I, la réaction de polyaddition qui a lieu à l'état solide lors de la post-cuisson, doit créer un champ de contrainte interne σ_i , dû aux déplacements moléculaires et aussi

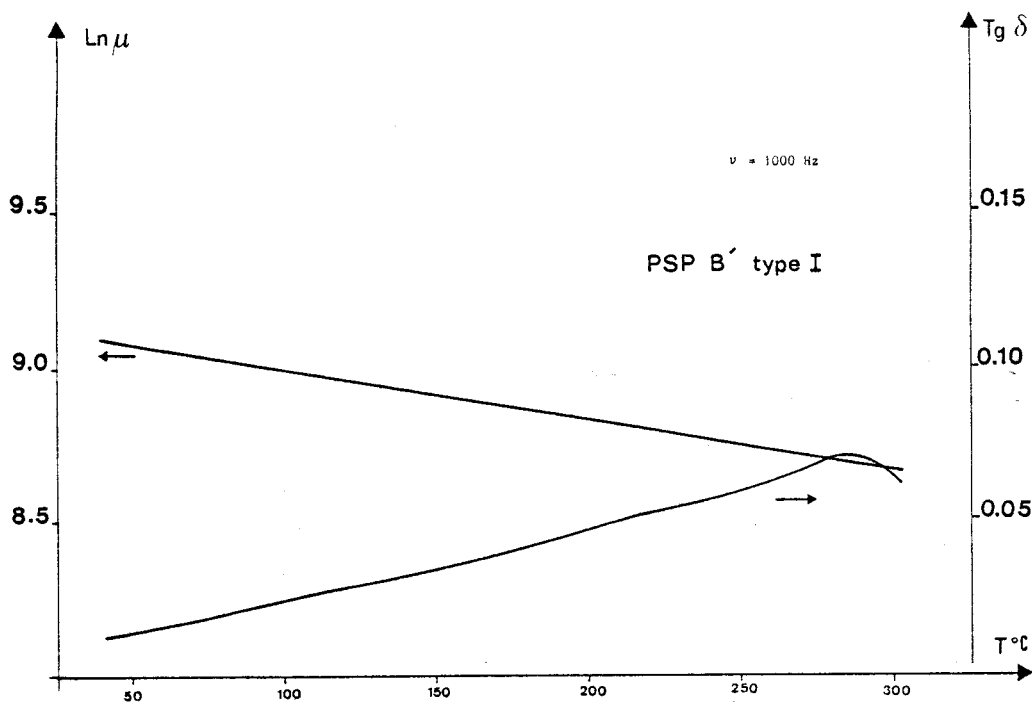
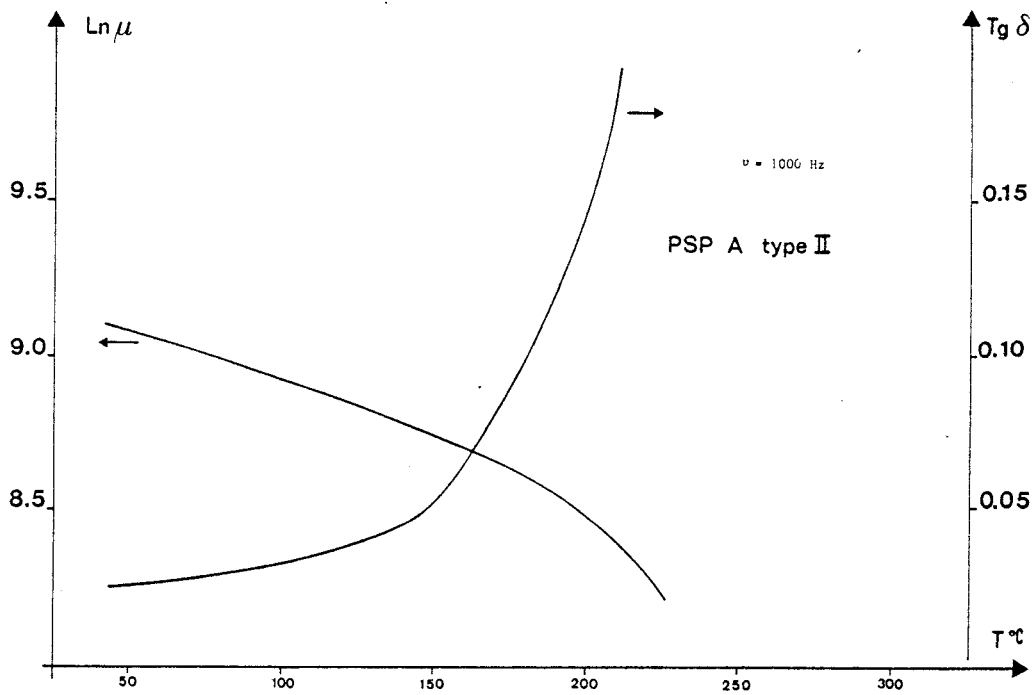


Figure 3.8 :

Propriétés dynamiques (module de cisaillement et angle de pente) des PSP A et B'.

à l'élimination de l'eau, dans un réseau déjà formé. Si tel est le cas, $\sigma_i(c')$ devrait être supérieur à $\sigma_i(B')$. C'est exactement ce que l'on trouve si on représente la contrainte résolue $\frac{\sigma_y}{\mu}$ en fonction de la température voir figure 3-9 (μ est le module de cisaillement mesuré à 1000 Hz). Nous voyons qu'à partir de 80°C, la courbe présente un plateau pour les deux résines B' et C'. Ce plateau correspond au domaine athermique (Friedel, Poirier [28,39]). Ainsi, à même déformation plastique $\epsilon_p = 5 \cdot 10^{-3}$, la contrainte effective $\sigma^* = \sigma_a - \sigma_i$ est beaucoup plus grande dans la PSP B' que dans la PSP C'.



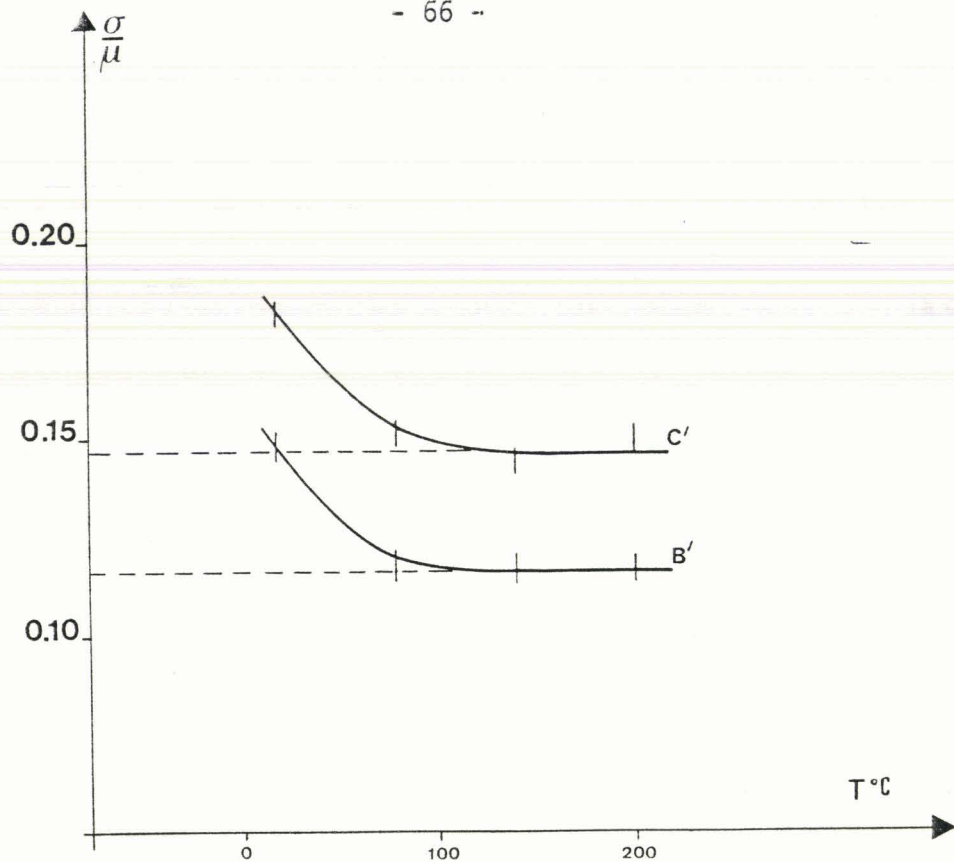


Figure 3.9 : Détermination de la contrainte interne σ_i dans les PSP type I.

En conclusion, la déformation plastique des résines PSP est gouvernée essentiellement à 20°C par le taux de réticulation. En revanche, à 200°C, la longueur du prépolymère devient un paramètre important.

Cette étude des propriétés non-élastiques, menée en parallèle avec l'analyse en RMN ^{13}C de l'état solide est très efficace pour déterminer les relations entre cycles de cuisson -structure chimique- déformation plastique des résines PSP.

Ces deux approches expérimentales permettent de déterminer une post-cuisson adéquate, permettant d'avoir en même temps, un module d'élasticité important et une plasticité aisée. On obtient ainsi une résine thermodurcissable pouvant soutenir à haute température, de fortes contraintes et se déformer par bandes de cisaillement plutôt que par fissures.

II - PRE-PLASTICITE DU COMPOSITE MODELE PSP + 2 % BILLES DE VERRE

L'objectif de ce paragraphe est de savoir si on peut prédire le comportement non-élastique des matériaux composites en fonction de leur mésostructure (1 μm). Il est donc nécessaire d'étudier un composite modèle, le plus simple possible, afin de mesurer l'influence de charges dans une matrice thermodurcissable.

Nous avons étudié dans un premier temps, comment les propriétés non-élastiques des résines PSP pouvaient être modifiées par l'introduction de billes de verre non ensimées. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'ensimage.

La question à laquelle nous voulons répondre, est la suivante : l'aptitude à la plasticité de la matrice PSP est-elle améliorée par l'introduction de billes de verre, par la présence d'un ensimage ?

Des mesures du taux de consolidation plastique K ont été effectuées suivant une démarche identique à celle utilisée pour la résine pure PSP.

II-1 Fabrication et contrôle des composites

Les composites modèles ont été réalisés par la SNPE, sous forme de plaques (210 x 110 x 15 mm³). Le cycle de cuisson a été mis au point pour obtenir une viscosité importante du polymère à l'état fondu et éviter toute décantation des billes de verre.

Les composites contenant des billes de verre non ensimées ont subi le traitement thermique déjà utilisé pour les PSP pures de type I :

cuisson : 1^H à 200°C + 40 mn à 275°C
post-cuisson : 8^H à 250°C.

Les composites contenant des billes de verre ensimées ont subi un traitement légèrement différent (en raison de difficultés techniques rencontrées à la SNPE) :

cuisson : 1^H à 200°C + 1^H50 à 280°C
post-cuisson : 8^H à 250°C.

Ces deux traitements thermiques diffèrent surtout par le temps de cuisson : à la fin de la cuisson, les deux composites sont de nature chimique différente. Cela a été vérifié par RMN ¹³C de l'état solide. Toute comparaison mécanique est donc impossible. Seuls les produits ayant subi la post-cuisson ont une composite chimique équivalente et seront confrontés au niveau de la mesure du taux de consolidation plastique.

Toutes les billes sont introduites dans le prépolymère non encore réticulé, en pourcentage de 2 % en poids. Le temps de mélange est choisi suffisamment long pour éviter tout amas de billes. Nous avons observé au microscope optique, des surfaces importantes de composites, afin de contrôler l'homogénéité de la répartition des billes de verre. De plus, nous avons mesuré la densité de tous les échantillons et éliminé ceux de densité supérieure à la moyenne. Les billes de verre sont à 90 % de diamètre inférieur à 45 μm . La distance entre billes est environ 150 μm .

Un seul ensimage a été utilisé : le A1100 (γ aminopropyltriéthoxysilane). Il est couramment utilisé pour le couple époxy-verre par exemple. A priori, il n'est pas adapté à la PSP. Mais, il n'existe pas d'ensimage propre à la PSP ; et le A1100 est le moins mauvais des ensimages pour la PSP sur le marché. La SNPE l'emploie couramment pour la fabrication de préimprégnés. Les observations en microscopie optique semblent indiquer effectivement que l'ensimage apporte une meilleure adhérence de la bille dans la matrice PSP - voir photos 1 et 2.

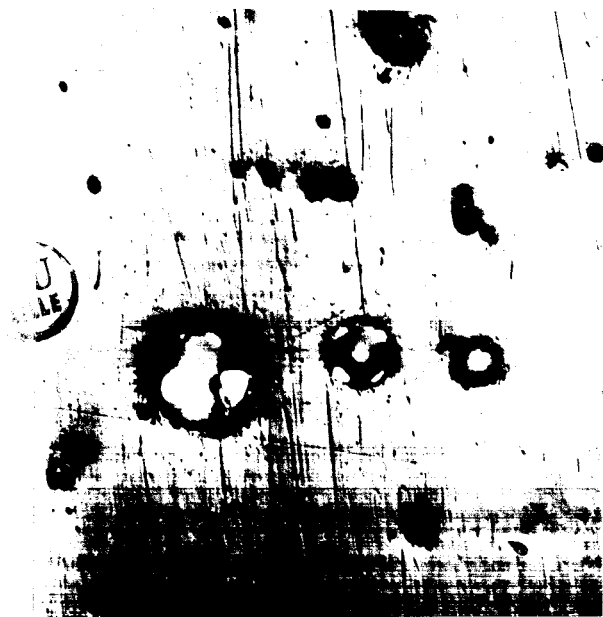


Photo 1 $\text{---} 30 \mu\text{m}$
Billes non ensimées



Photo 2 $\text{---} 30 \mu\text{m}$
billes ensimées

- état non déformé -

Cependant, les observations au microscope électronique en balayage (réalisées par D. Noiret) ne confirment pas l'efficacité de l'ensimage - voir photos 3 et 4.



Photo 3 |—| 1.5 μ m

Billes non ensimées



Photo 4 |—| 5 μ m

billes ensimées

- état non déformé -



En conclusion, il apparaît difficile de mettre en valeur l'efficacité de l'A1100 avec la résine PSP, que ce soit par microscopie optique ou électronique.

La déformation et les mesures de K des échantillons de composites ont été réalisées de la même façon et avec le même montage de déformation que dans le cas des résines pures PSP.

II-2 Mesures de K sur les composites

Nous rappelons que les essais de déformation ont été réalisés sur les composites PSP + billes de verre ayant subi une post-cuisson. La RMN a vérifié que les structures chimiques de tous les échantillons sont identiques.

Les mesures de K à 20°C et 200°C sont présentées dans les tableaux 3-V et 3-VI. Le paramètre K a été mesuré à $\epsilon_p = 5 \cdot 10^{-3}$ qui est la déformation plastique utilisée pour la résine pure.

T = 20°C $\epsilon_p = 5 \cdot 10^{-3}$	M MPa	K/M	K MPa
PSP pure C'	2300	1.9	4370
PSP + 2% billes	2390	1.5	3580
PSP + 2% billes ensimées (A1100)	2250	1.4	3150

Tableau 3-V : Mesures de K des composites à 20°C

T = 200°C $\epsilon_p = 5 \cdot 10^{-3}$	M MPa	K/M	K MPa
PSP pure C'	1620	1	1620
PSP + 2% billes	1390	0.85	1180
PSP + 2% billes ensimées (A1100)	1375	0.7	960

Tableau 3-VI : Mesures de K des composites à 200°C

- à 20°C, on note une diminution de K de l'ordre de 20 % pour le composite PSP + billes de verre non ensimées et de 25 % pour le composite PSP + billes de verre ensimées.

- à 200°C, la diminution de K est plus importante. Elle vaut respectivement 30 % et 40 %.

- on remarque d'autre part, que K diminue lorsque la température augmente, quel que soit le matériau.

Les observations au microscope électronique en balayage, faites sur ces échantillons déformés jusque $\epsilon_p = 5 \cdot 10^{-3}$, ne montrent aucun changement par rapport à l'état non déformé. Aucune ligne de glissement n'est visible, ce qui est normal car à ce stade de la déformation, le cisaillement est peu développé.

D'autre part, on n'observe aucune décohésion autour des billes, ce qui nous assure que le paramètre K ne reflète uniquement que l'aptitude à la plasticité du matériau (à l'exclusion de tout phénomène de cavitation).

La figure 3-10 montre les courbes contrainte-déformation obtenues à 20°C et 200°C, pour les PSP pures, avec billes de verre ensimées ou non ensimées.

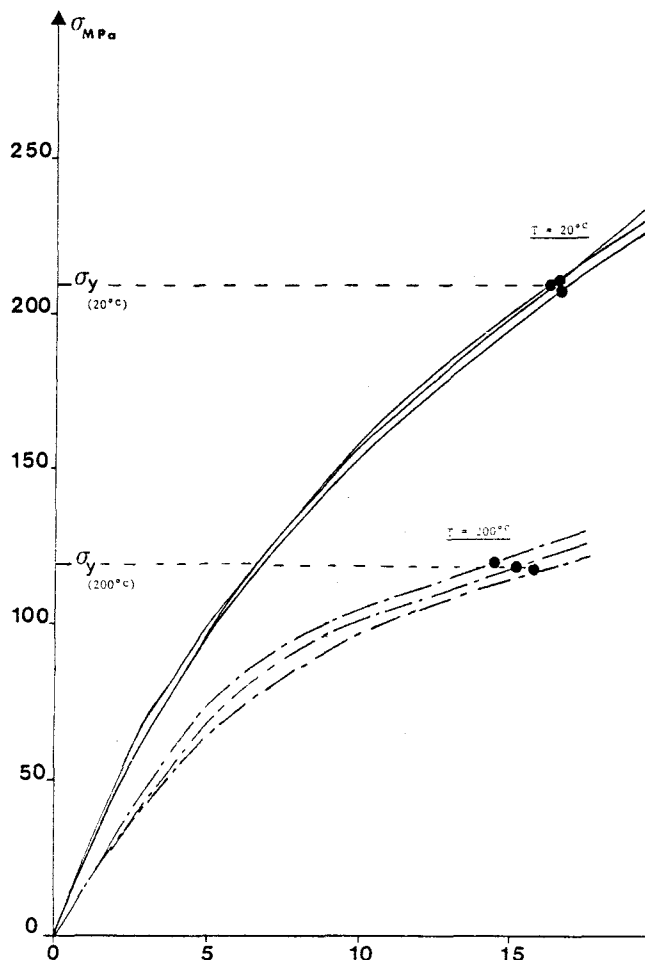


Figure 3.10 :

Courbes contrainte-déformation des composites modèles.

- à 20°C, il apparaît que l'ajout de 2 % de billes de verre ne modifie pas les propriétés macroscopiques telles que module élastique M et contrainte d'écoulement plastique σ_Y . Nous rappelons que le module M est mesuré à partir de la pente la plus forte, au début de la déformation et que σ_Y est déterminée grâce à la mesure des volumes d'activation tout le long de la courbe $\sigma(\epsilon)$.

- à 200°C, σ_Y est insensible à la présence des billes de verre, mais le module élastique M des composites avec billes ensimées et non ensimées, diminue de 15 % par rapport à la résine pure.

II-3 Discussions

L'introduction d'un pourcentage même faible de billes de verre (ensimées ou non) dans une matrice PSP, conduit donc à une très nette diminution du taux de consolidation plastique K . Comme K varie inversement avec le taux de nucléation des défauts de plasticité, cela signifie que la déformation plastique est favorisée par la présence des billes de verre. Nous avons d'ailleurs observé sur des échantillons fracturés à un taux important de déformation (30 %), que des bandes de cisaillement s'amorcent à partir de la surface de la bille, à 45° par rapport à l'axe de compression - voir photo 5 (Microscopie électronique). A cet endroit, la contrainte de cisaillement est maximale [40].

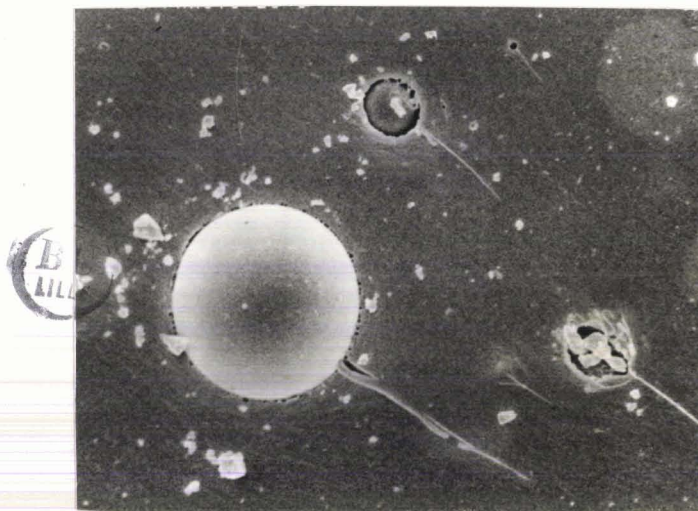


Photo 5 PSP + 2 % billes ensimées ---|--- 7 μm
Surface de rupture (cryofracture)

Ces résultats sont en accord avec les études faites par Goodier [42], Thomson [43], Matonis [44], Matsuo [45], Dekkers et Heikens [40,41] :

L'introduction de sphères dans une matrice rigide provoque des champs de contrainte non homogènes, qui induisent des concentrations de contrainte. Le facteur de concentration de contrainte ne dépend pas de la taille de la sphère. Il est maximal à la surface de l'inclusion (il vaut 1.8). A une distance égale au diamètre de la bille, il n'y a plus de concentration de la contrainte [42, 45].

En ce qui concerne la qualité de l'ensimage, les résultats issus des mesures de K ne sont pas très significatifs. La différence de K séparant les deux composites n'est que de 10 à 20 %, ce qui reste de l'ordre de l'erreur commise sur les mesures. Il n'y a donc pas de comportement caractéristique des composites selon l'ensimage (A1100). De plus, les observations aux microscopes optique et électronique montrent que dans le cas présent, l'adhérence des billes de verre avec la matrice PSP n'est visiblement pas améliorée avec la présence de l'ensimage A1100.

Au niveau des grandes déformations, nous avons observé des phénomènes de cavitation - voir photo 6 (Microscopie électronique).



Photo 6 PSP + 2 % billes ensimées \longleftarrow 2.5 μ m

Cavitation autour d'une bille (déformation totale = 30 %)

Dekkers et Heikens ont montré qu'au-delà du seuil d'écoulement plastique σ_y , des phénomènes de cavitation intervenaient très vite lors d'essais de traction pour des composites PS ou PC + billes de verre, que ce soit pour des billes ensimées avec l'A1100 (adhérence maximale) ou traitées avec un lubrifiant (adhérence nulle). La contrainte maximale obtenue diminue de 25 % dans le cas des composites avec les billes lubrifiées.

II-4 Conclusions

La mesure du taux de consolidation plastique K est donc tout à fait adaptée à l'étude des propriétés non-élastiques des matériaux composites. Elle se place ainsi entre les théories élastiques des modèles proposées et les critères de rupture classiques.

Dans le cas de composite modèle tel que PSP + 2 % billes de verre, le taux de consolidation plastique diminue en présence des billes. La plasticité du matériau est donc facilitée car le taux de nucléation des défauts de type dislocations est plus important.

Il aurait été intéressant de relier K au pourcentage de billes de verre, ou à leur taille. Cela pourrait faire l'objet d'une étude future.

Faute d'en ensimage adapté à la PSP, nous n'avons pas pu déterminer quelle est l'influence d'une bonne adhérence sur l'aptitude à la plasticité.

Il serait également très intéressant de mettre au point un ensimage adéquat pour parfaire la présente étude.

L'utilisation de la microscopie optique et électronique, est indispensable pour l'étude des matériaux composites, que ce soit pour vérifier la qualité de l'ensimage, ou la présence éventuelle de fissure et de cavitation. Il est bien évident que dans ce cas, le paramètre K intègre à la fois la déformation plastique due aux défauts de type dislocations et la déformation non-élastique due à la fissuration et à la cavitation, sans qu'il soit possible de les départager.

CHAPITRE IV

PROCESSUS DE DEFORMATION DE RESINES EPOXY / DIAMINE AU SEUIL D'ÉCOULEMENT PLASTIQUE

I - Expérimental

- I-1 : Epoxy utilisées
- I-2 : Montages de déformation
- I-3 : Critères de dépouillement des essais
- I-4 : Mesures du module de cisaillement

II - Analyse thermodynamique et cinétique au seuil d'écoulement plastique

- II-1 : Limites élastiques et volumes d'activation
- II-2 : Energies d'activation ΔG_a
- II-3 : Paramètres caractéristiques de l'écoulement plastique
- II-4 : Proposition d'un modèle de déformation
- II-5 : Analyse des données de la littérature
- II-6 : Conclusions

Le but de l'étude sur les résines époxy/diamine est de répondre à la question suivante : un réseau formé de motifs époxy rigides, mais peu réticulé, est-il lors de l'écoulement plastique, équivalent à un réseau très réticulé, formé de motifs flexibles ?

Il importe tout d'abord de connaître les paramètres qui peuvent contrôler le seuil d'écoulement plastique, comme flexibilité de chaîne, taux de réticulation.

La première étape de cette étude est de nous intéresser à deux résines époxy/diamine, de même motif époxy (DGEBA), mais de durcisseurs aminés différents. Le taux de réticulation des deux réseaux est donc différent, comme on peut le voir sur les figures 4-1 et 4-2.

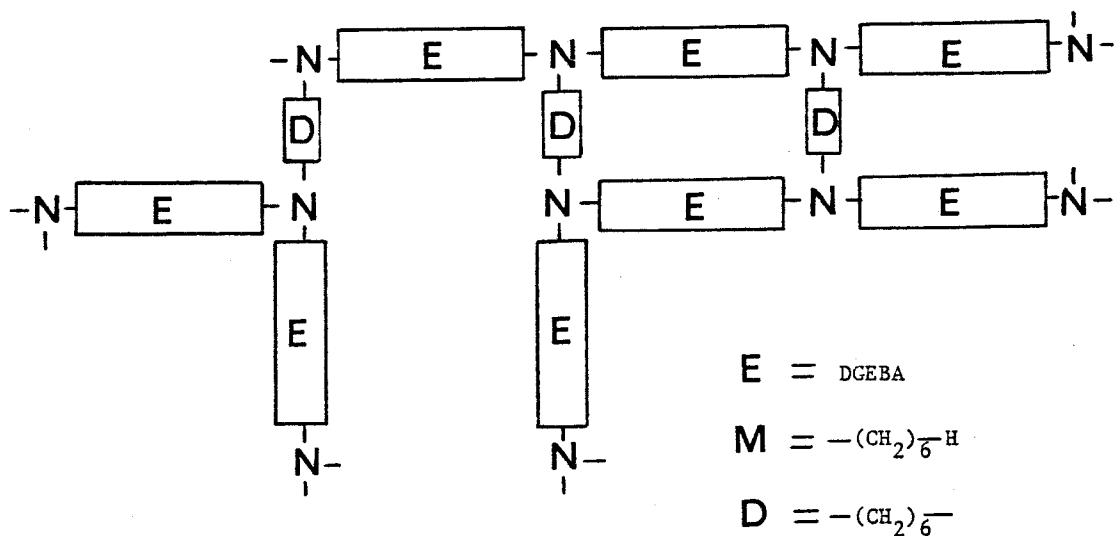


Figure 4.1 : Schématisation du réseau époxy DGEBA + diamine

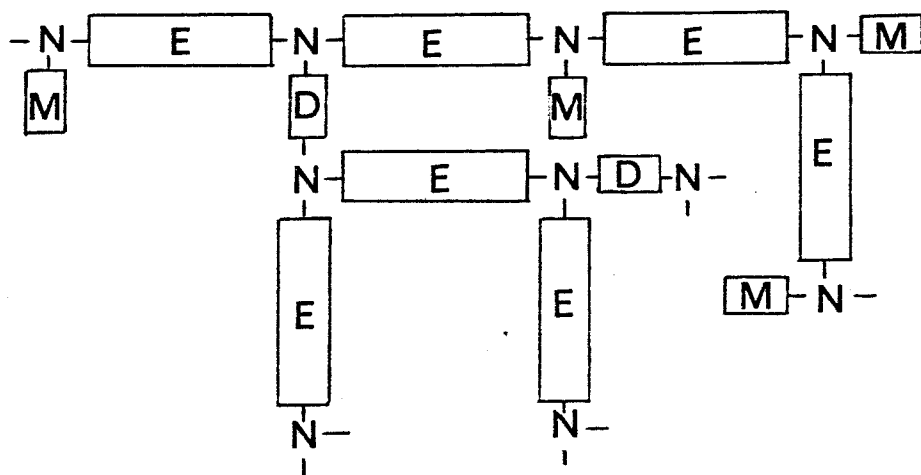


Figure 4.2 : Schématisation du réseau époxy DGEBA + diamine et monoamine

Pour voir l'effet du taux de réticulation sur le comportement au seuil d'écoulement plastique, nous faisons appel à l'analyse thermodynamique adaptée par Escaig aux polymères [4]. Celle-ci doit nous permettre d'appréhender les processus élémentaires de déformation mis en jeu à l'écoulement plastique, c'est-à-dire lors de la propagation des défauts.

Nous rappelons brièvement que dans les solides cristallins, cette analyse repose sur le franchissement activé thermiquement d'obstacles localisés, par les dislocations et que la dépendance de l'énergie libre de Gibbs ΔG_a en fonction de la température et de la contrainte, est directement liée aux mécanismes de déformation mis en jeu dans le solide étudié [4].

Cette étude, pour l'instant assez limitée, nous permettra seulement de tester l'influence du taux de réticulation sur les mécanismes de déformation. Nous comptons dans le futur, compléter ce travail en étudiant des résines époxy de flexibilité différente, mais de taux de réticulation identique.

I - EXPERIMENTAL

I-1 Epoxy utilisées

L'analyse thermodynamique a été réalisée sur deux résines époxy (EPO 100/0 et EPO 60/40), de motifs DGEBA identiques (diglycidilétherbisphénol A).

- EPO 100/0 est durcie avec 100 % d'hexaméthylène diamine (HMDA)
 - EPO 60/40 est durcie avec 60 % de HMDA et 40 % de hexaméthylène amine (HA).
- Nous avons reporté la réaction chimique en annexe 3.

Les réseaux obtenus ne diffèrent que par le nombre de points de réticulation, comme nous l'avons vu figures 4-1 et 4-2. Ce nombre est inférieur de 40 % dans le cas EPO 60/40.

Ainsi, les températures de transition vitreuse et secondaire sont plus basses pour EPO 60/40 :

EPO 100/0	EPO 60/40
$T_g = 380 \text{ K}$	$T_g = 336 \text{ K}$
$T_\beta = 245 \text{ K (à } 1000 \text{ Hz)}$	$T_\beta = 220 \text{ K (à } 1000 \text{ Hz)}$

Le réseau est composé de motifs DGEBA (de volume 500 \AA^3 environ) relativement rigides en raison de la présence de noyaux phényles, reliés les uns aux autres par des hexaméthylènes (de volume 160 \AA^3 environ) beaucoup plus flexibles et qui proviennent des HMDA et HA. Les volumes indiqués sont calculés à partir des données de Van Krevelen [46].

Les résines nous ont été fournies par M. Bloch de l'ONERA, sous forme de cylindres ($l = 70 \text{ mm}$, $\varnothing = 8 \text{ mm}$).

I-2 Montages de déformation

Les essais de compression, effectués à vitesse constante $\dot{\epsilon}_T = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ sur une machine Instron, ont été réalisés sur des échantillons de longueur 7.33 mm et de diamètre 4 mm . La compression est uniaxiale et entièrement guidée, ce qui signifie que les échantillons se déforment en barillets. Les têtes des échantillons sont soigneusement polies pour avoir un parallélisme maximal.

On a réalisé ces essais dans une gamme de températures allant de 77 K à 350 K .

- Pour les températures inférieures à la température ambiante, on utilise un montage de déformation spécialement conçu pour ces températures. Sa conception est de P. François - voir figure 4-3. La rigidité du montage vaut 3700 MPa , quelle que soit la température.

Ce montage est placé dans un cryostat à azote liquide, qui permet une régulation thermique de $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Le thermocouple est placé le plus près possible de l'échantillon.

- Pour les températures supérieures à 290 K , on utilise le montage déjà décrit fig. 3-3, de rigidité 8300 MPa ; la régulation thermique permet une stabilité quasi-parfaite ($\Delta T < 0.2^\circ\text{C}$).

Les rigidités des deux montages étant nettement différentes, la déformation ϵ des courbes contrainte-déformation présentées, est la déformation propre de l'échantillon et non celle de l'association montage + échantillon.

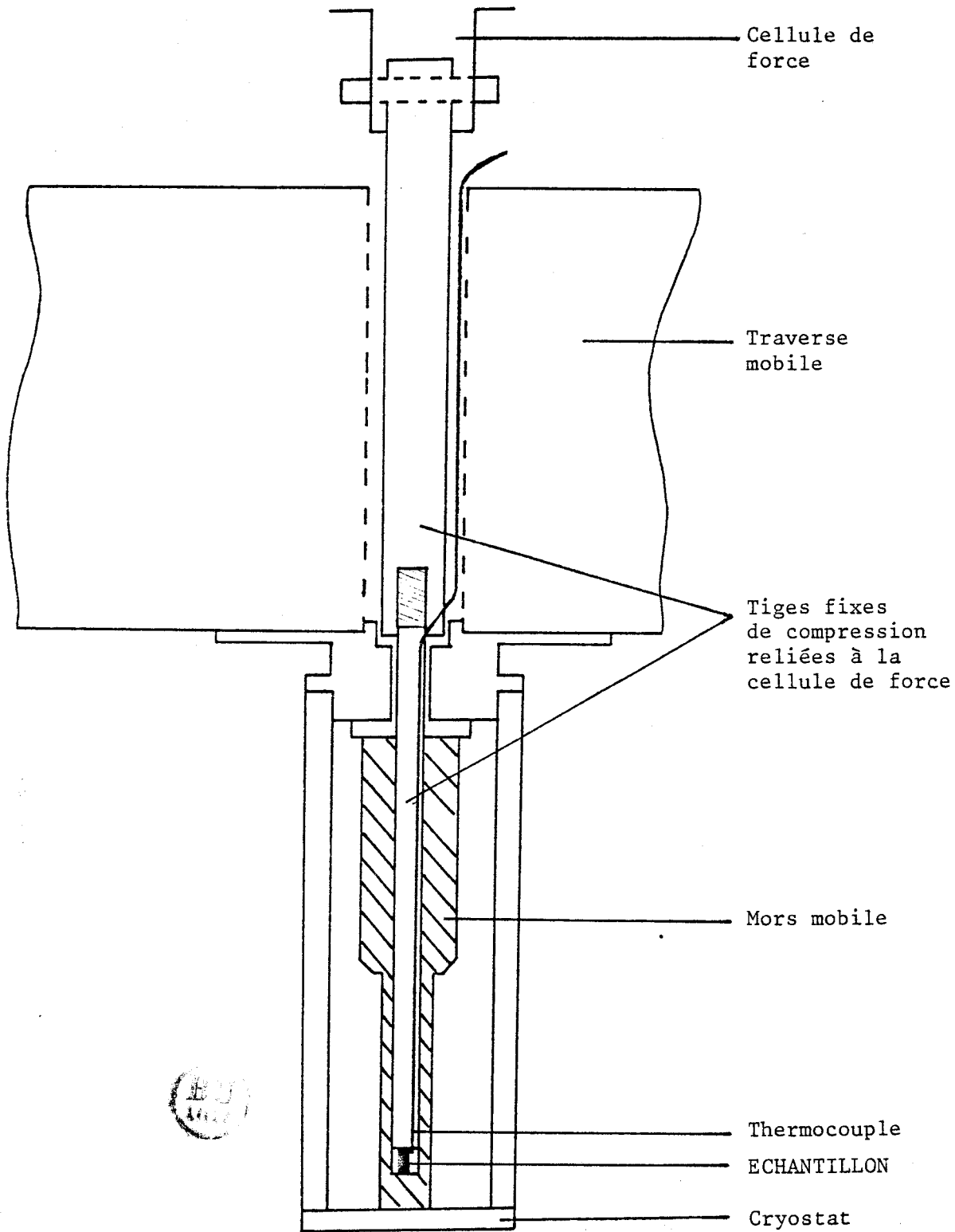


Figure 4.3 :

Montage de déformation utilisé aux basses températures.

I-3 Critères de dépouillement des essais

La détermination de la contrainte au seuil d'écoulement est basée sur la variation linéaire du volume d'activation expérimental avec la déformation totale - voir chapitre 1. Dans le cas des époxy étudiées, la déformation à partir de laquelle le V_{exp} varie linéairement avec la déformation, correspond à la contrainte du palier ou à un point d'inflexion très marqué - voir courbes en Annexe 1.

Les volumes d'activation expérimentaux sont mesurés au seuil d'écoulement plastique par la technique de la relaxation de contrainte (chapitre 1). Les volumes indiqués dans la suite ont été dépouillés par informatique, grâce au programme mis au point par P. François, qui fonctionne sur le même schéma que le dépouillement traditionnel :

Pour un temps de relaxation donné, on reporte le décrément de contrainte $\Delta\sigma$ en fonction du temps. L'ordinateur cherche par itération une constante c pour avoir une expression linéaire de $\Delta\sigma$ en fonction de $\ln\left(\frac{t}{c} + 1\right)$. Ainsi, les valeurs de c sont très précises (c est évaluée en secondes) et permettent de calculer le volume d'activation expérimental en fonction du temps de dépouillement de l'essai (voir fig. 4-4). Nous voyons que V_{exp} ne varie plus avec le temps de dépouillement au-delà de $5c$.

Le critère de dépouillement du volume est donc de choisir le volume dépouillé sur $5c$.

Les deux résines étudiées EPO 100/0 et EPO 60/40 ont un comportement différent au seuil d'écoulement plastique ; la première présente une consolidation au-delà de σ_Y , contrairement à la seconde pour laquelle la consolidation plastique est nulle ($K=0$). Pour EPO 60/40, le volume d'activation expérimental mesuré est égal à V_0 , alors que dans le cas de l'EPO 100/0, le volume mesuré V_{exp} dépend de la consolidation plastique. Il est donc nécessaire de calculer le volume d'activation à partir de la relation (4-1) :

$$V_0 = \frac{V_{exp}}{1 + \frac{K}{M}} \quad (4-1)$$

où le taux de consolidation plastique K est déterminé à partir de la courbe $\sigma(\epsilon)$ par la relation (4-2) :

$$K = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon_p} \quad (4-2)$$

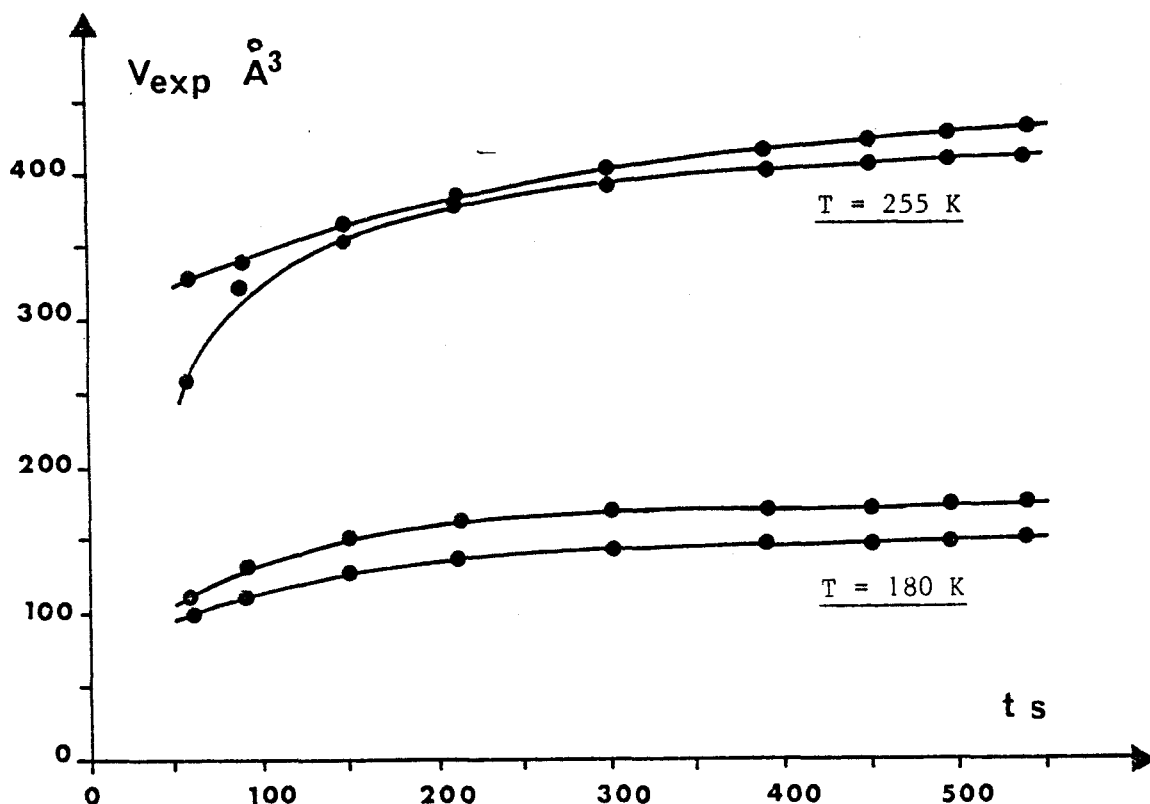


Figure 4.4 :

Variation de V_{exp} en fonction du temps de dépouillement.

I-4 Mesures du module de cisaillement

Ces mesures ont été effectuées au laboratoire, sur un viscoélasticimètre Metravib, dans une gamme de température allant de 150 K à 400 K, à la fréquence de 7.8 Hz à 1000 Hz.

Les températures inférieures à la température ambiante sont obtenues par un système permettant d'injecter à l'entrée du four de l'azote liquide réchauffé par une résistance électrique. La stabilité thermique est de $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Les échantillons ont une longueur de 25 mm pour un diamètre de 5 mm ; on impose une sollicitation dynamique de 2 μm .

Nous obtenons directement la raideur dynamique K de l'échantillon et l'angle de perte δ qui nous permettent de calculer le module de Young $E(T)$:

$$E(T) = Kf \frac{l}{S_e} \cos \delta \quad (4-3)$$

f est un facteur correctif qui dépend de la dimension des échantillons, l est la longueur, S_e la surface excitée.

La théorie de l'élasticité linéaire permet dans le cas d'un corps isotrope, de calculer le module de cisaillement :

$$\mu(T) = \frac{E(T)}{2(1+\nu)} \quad (4-4)$$

ν est le coefficient de Poisson. $\nu = 0.35$ est couramment utilisé dans les polymères vitreux [2,6,7].

Nous représentons figures 4-5 et 4-6 les résultats acquis à une fréquence de 1000 Hz. Les résultats à 7.8 Hz sont décalés vers les basses températures de 30°C environ. La précision des mesures est estimée à 5 %.

Dans les deux cas, avant la transition secondaire β , le module de cisaillement varie linéairement avec la température. Ceci nous permet d'extrapoler les valeurs de μ nécessaires pour les températures inférieures à 150 K.

Au zéro absolu, nous obtenons :

EPO 100/0 , $\mu(0) = 5940$ MPa

EPO 60/40 , $\mu(0) = 4900$ MPa .

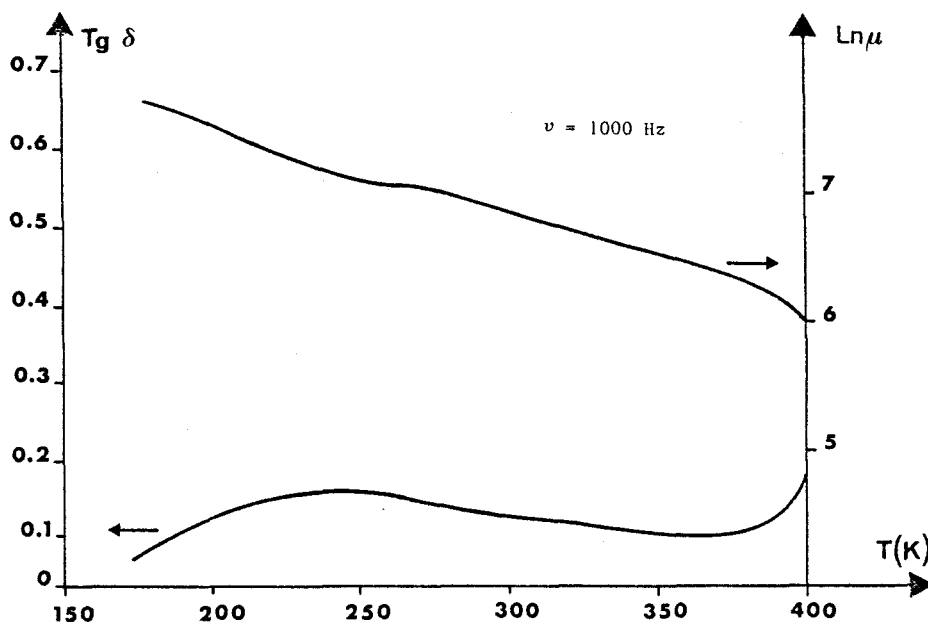


Figure 4.5 :

Propriétés dynamiques (module de cisaillement et angle de perte).

Cas de EPO 100/0.

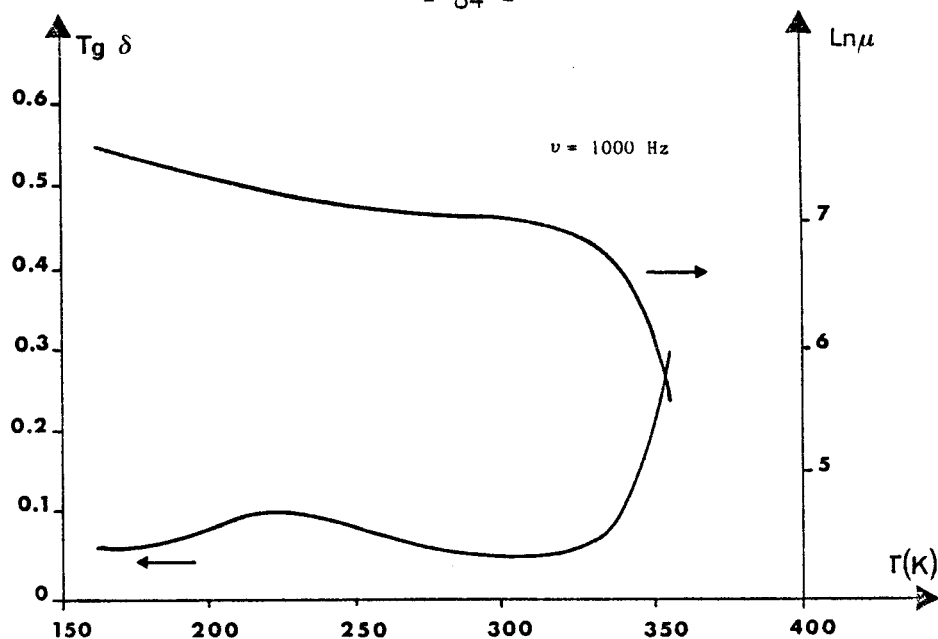


Figure 4.6 :

Propriétés dynamiques (module de cisaillement et angle de perte).
Cas de EPO 60/40.

II - ANALYSE THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE AU SEUIL D'ÉCOULEMENT PLASTIQUE

II-1 Limites élastiques et volumes d'activation

Les faisceaux des courbes contrainte-déformation sont représentées figures 4-7 et 4-8.

Pour l'EPO 100/0, le seuil d'écoulement plastique correspond au palier en contrainte pour les températures supérieures à 230 K ; il correspond au point d'inflexion pour les températures inférieures à 230 K.

Pour l'EPO 60/40, la courbe $\sigma(\epsilon)$ présente systématiquement un palier à $\sigma = \sigma_\gamma$, caractéristique de l'écoulement plastique.

La figure 4-9 montre la variation de la contrainte à l'écoulement plastique en fonction de la température. On remarque une variation parallèle pour les deux résines. Le décalage est de 20°C environ.

Pour des températures inférieures à 220 K pour EPO 100/0 et 180 K pour EPO 60/40, la contrainte σ_γ varie de façon très importante : environ 30 MPa pour 10°C. Cette variation n'est d'ailleurs pas tout à fait linéaire.

La figure 4-10 montre l'évolution du volume V_0 mesuré à la limite élastique.

Ces deux résines présentent un volume d'activation qui varie sensiblement de la même manière, avec un point de rebroussement pour EPO 100/0 à $T = 220$ K. Le volume mesuré aux basses températures est très faible (60 \AA^3) et augmente rapidement après 150 K.

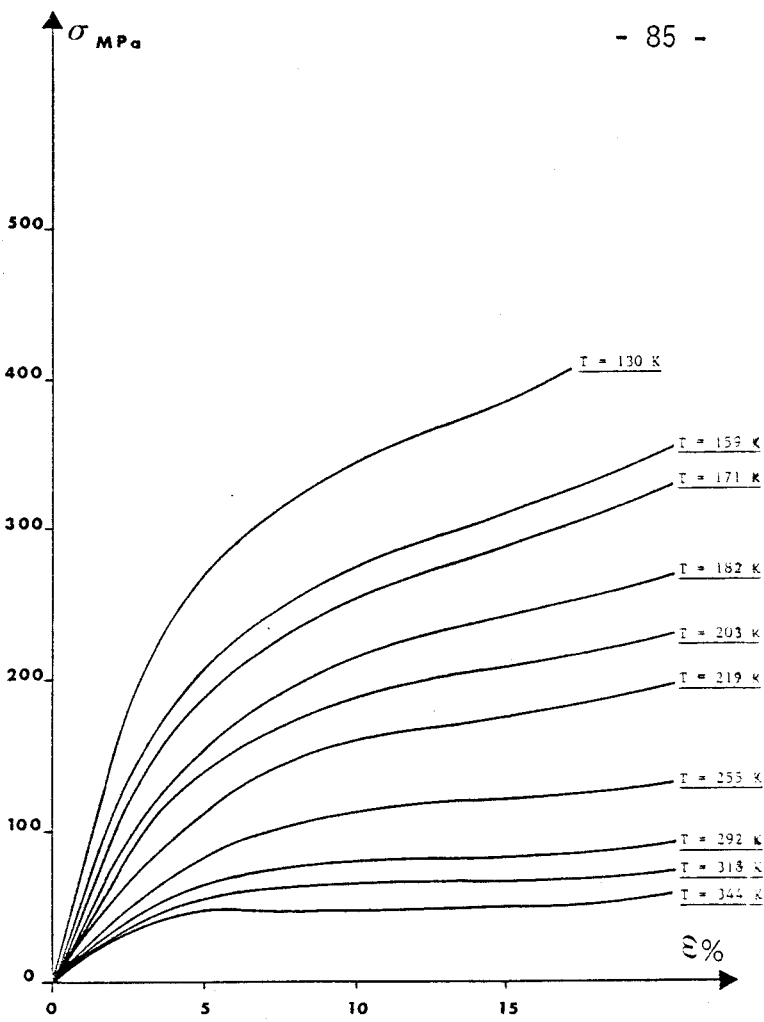


Figure 4.7 :
Courbes contrainte-déformation.
Cas de EPO 100/0.

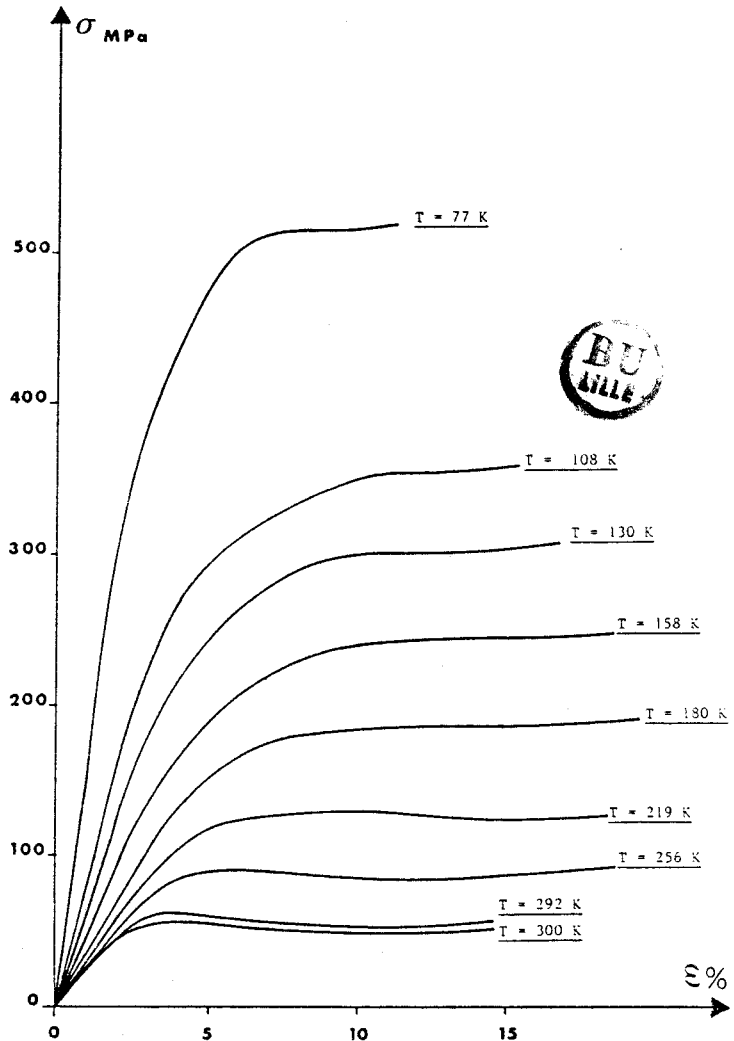


Figure 4.8 :
Courbes contrainte-déformation.
Cas de EPO 60/40.

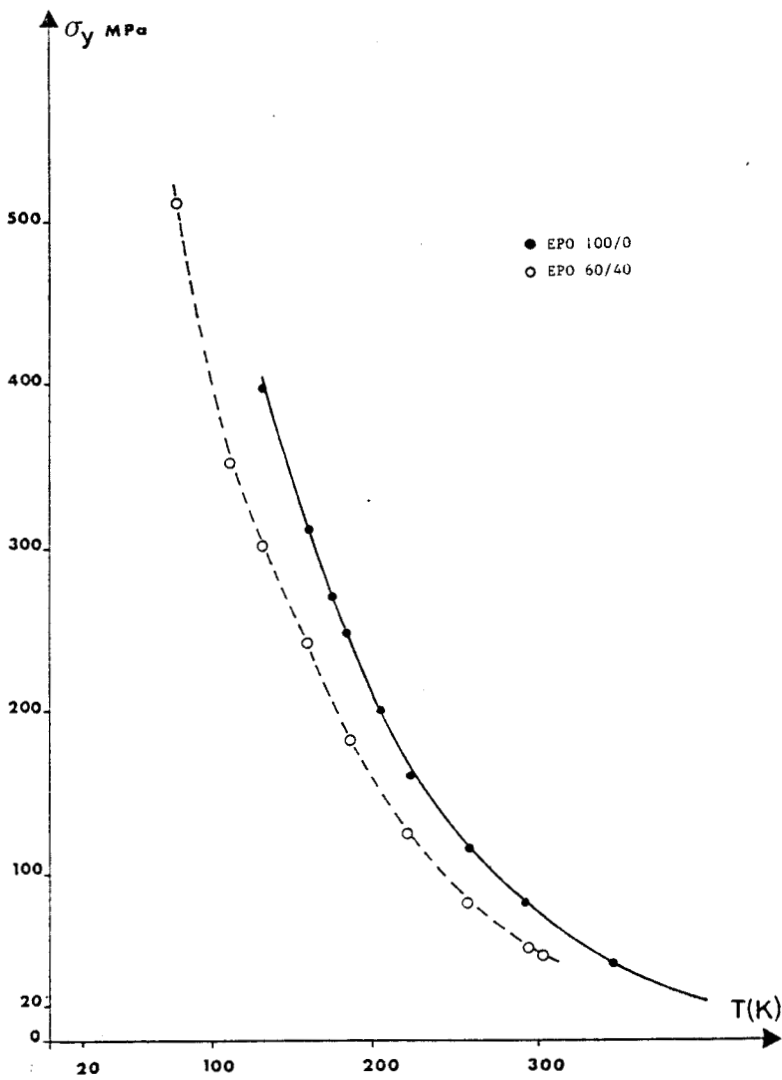


Figure 4.9 :
Variation du seuil d'écoulement plastique σ_y en fonction de la température.

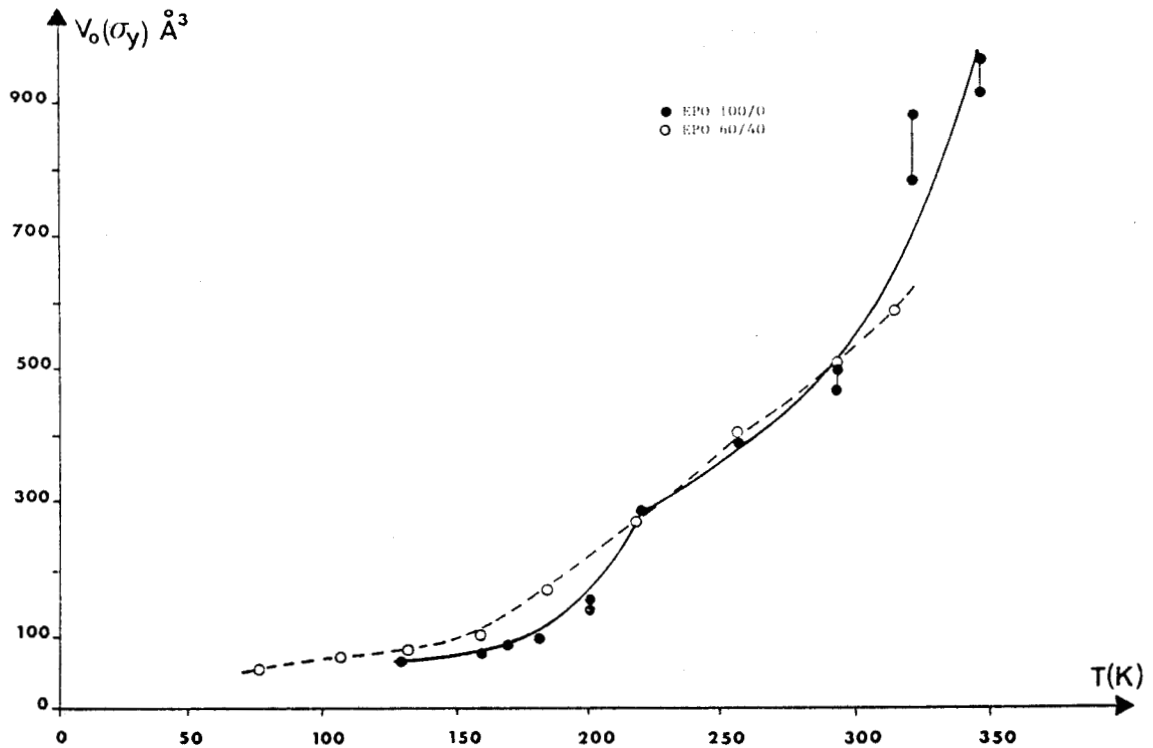


Figure 4.10 :
Variation du volume d'activation V_o en fonction de la température.

II-2 Energie d'activation ΔG_a

Calcul de ΔG_a suivant la méthode 1 :

La première étape consiste à calculer l'enthalpie d'activation ΔH_0 en s'aidant de l'équation (1-31). La pente de $\sigma_Y(T)$ est calculée par régression polynômiale.

La figure 4-11 représente l'enthalpie d'activation en fonction de la température.

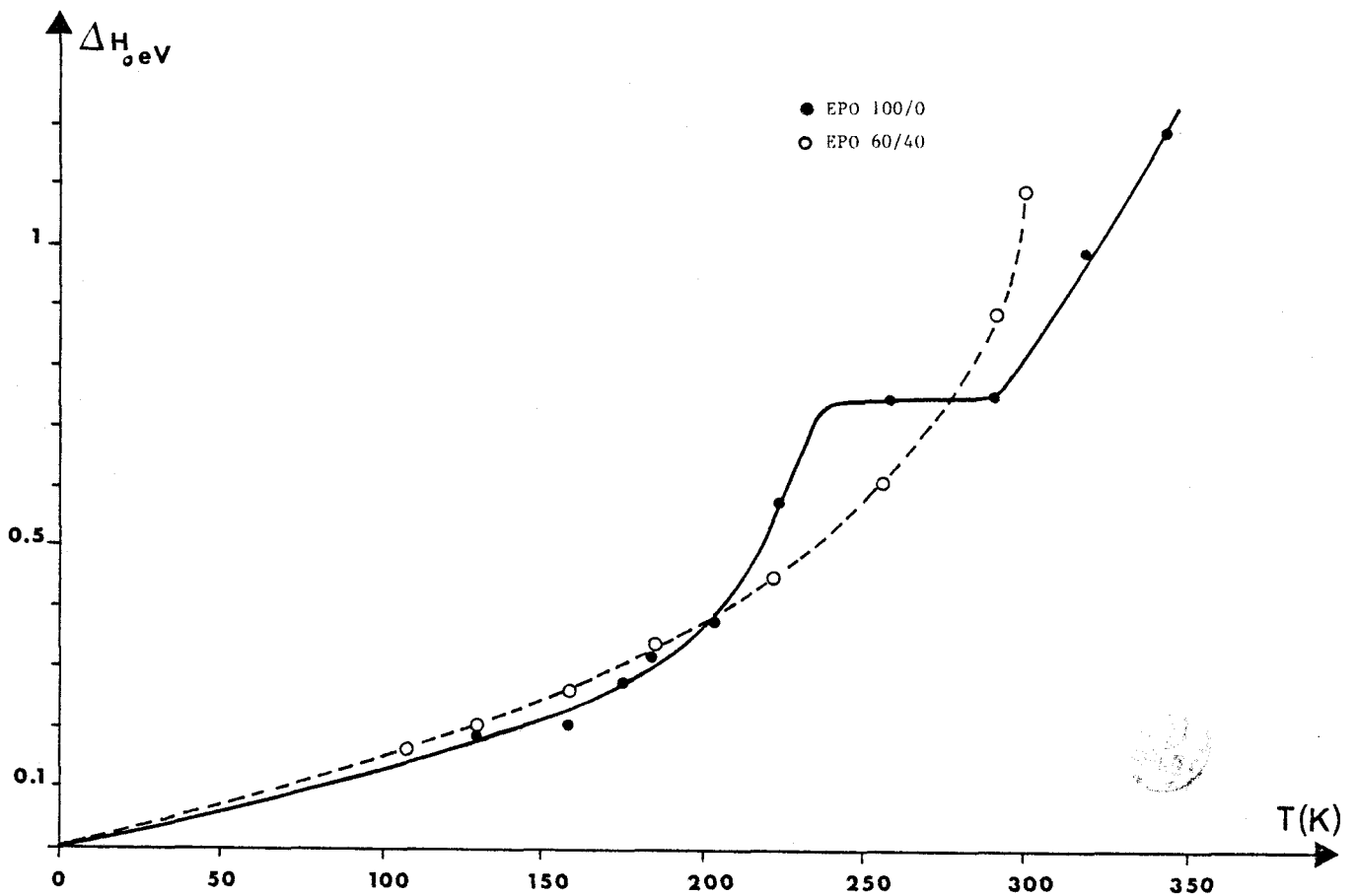


Figure 4.11 :

Variation de l'enthalpie d'activation ΔH_0 en fonction de la température.

Dans le cas de EPO 100/0, la courbe présente un palier de $T = 230$ K à $T = 290$ K, correspondant à la singularité du volume d'activation observée sur la figure 4-10.

Dans le cas de EPO 60/40, la courbe varie continûment en accord avec la courbe $V_0(T)$.

La seconde étape consiste à calculer $\Delta G_a(T)$ à partir de l'équation (1-32), en prenant le module de cisaillement μ à 1000 Hz, fréquence la plus élevée possible. L'énergie libre d'activation $\Delta G_a(T)$ des deux résines époxy est représentée fig. 4-12.

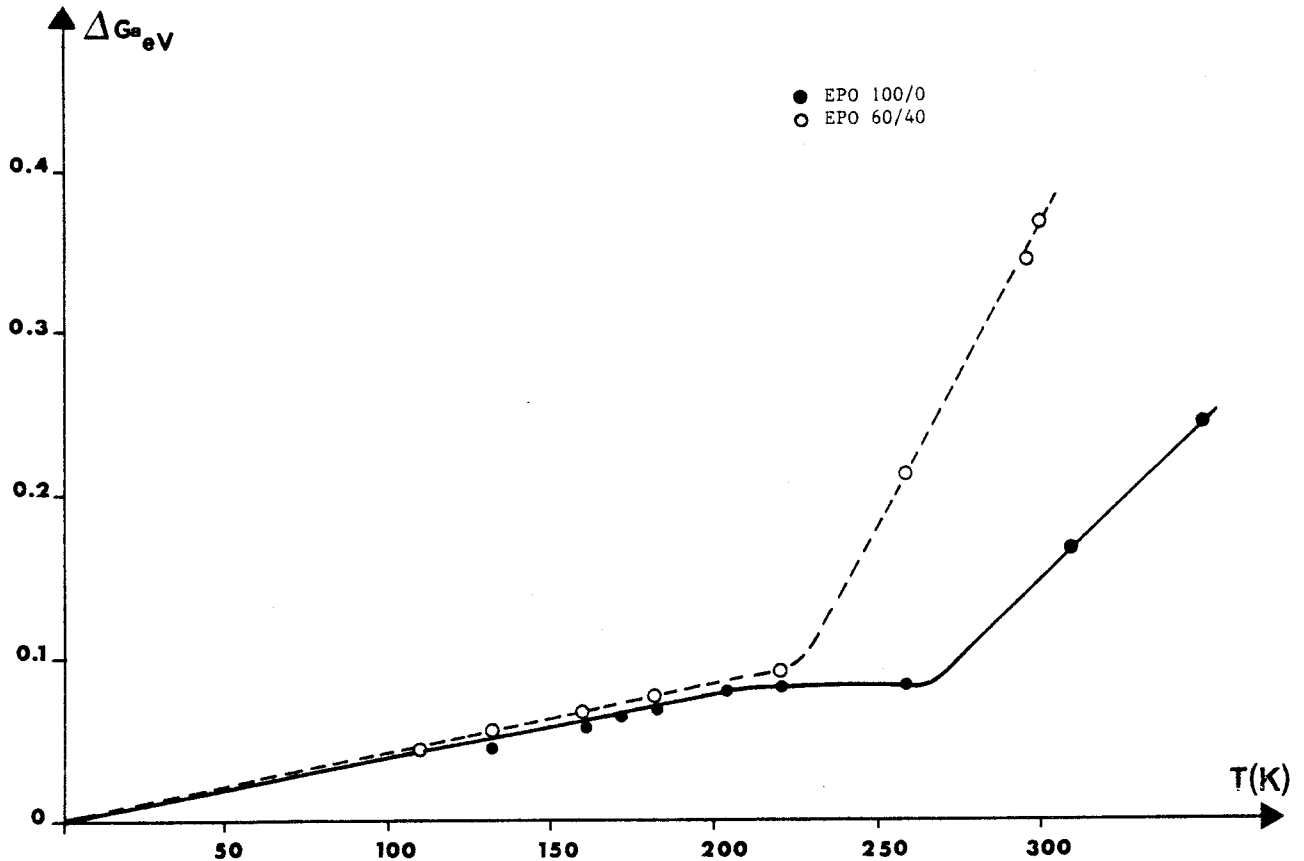


Figure 4.12 :
Variation de l'énergie libre d'activation ΔG_a (méthode 1)
en fonction de la température.

Dans le cas de EPO 100/0, ΔG_a varie linéairement avec la température de 130 K à 220 K et la courbe passe par l'origine. De 220 K à 270 K, ΔG_a est constant et vaut 0.08 eV. Au-delà de 270 K, ΔG_a varie à nouveau avec la température mais la droite ne passe pas par l'origine.

Dans le cas de EPO 60/40, ΔG_a varie linéairement avec la température jusque $T = 230$ K. La droite passe par l'origine. Au-delà, ΔG_a varie avec une autre pente, plus forte que précédemment.

Calcul de ΔG_a suivant la méthode 2

Cette méthode repose sur l'intégration de $V_0(\tau_\gamma)$ avec $\tau_\gamma = \frac{\mu(0)}{\mu(T)} \sigma_\gamma$.
Cette courbe est représentée figure 4-13.

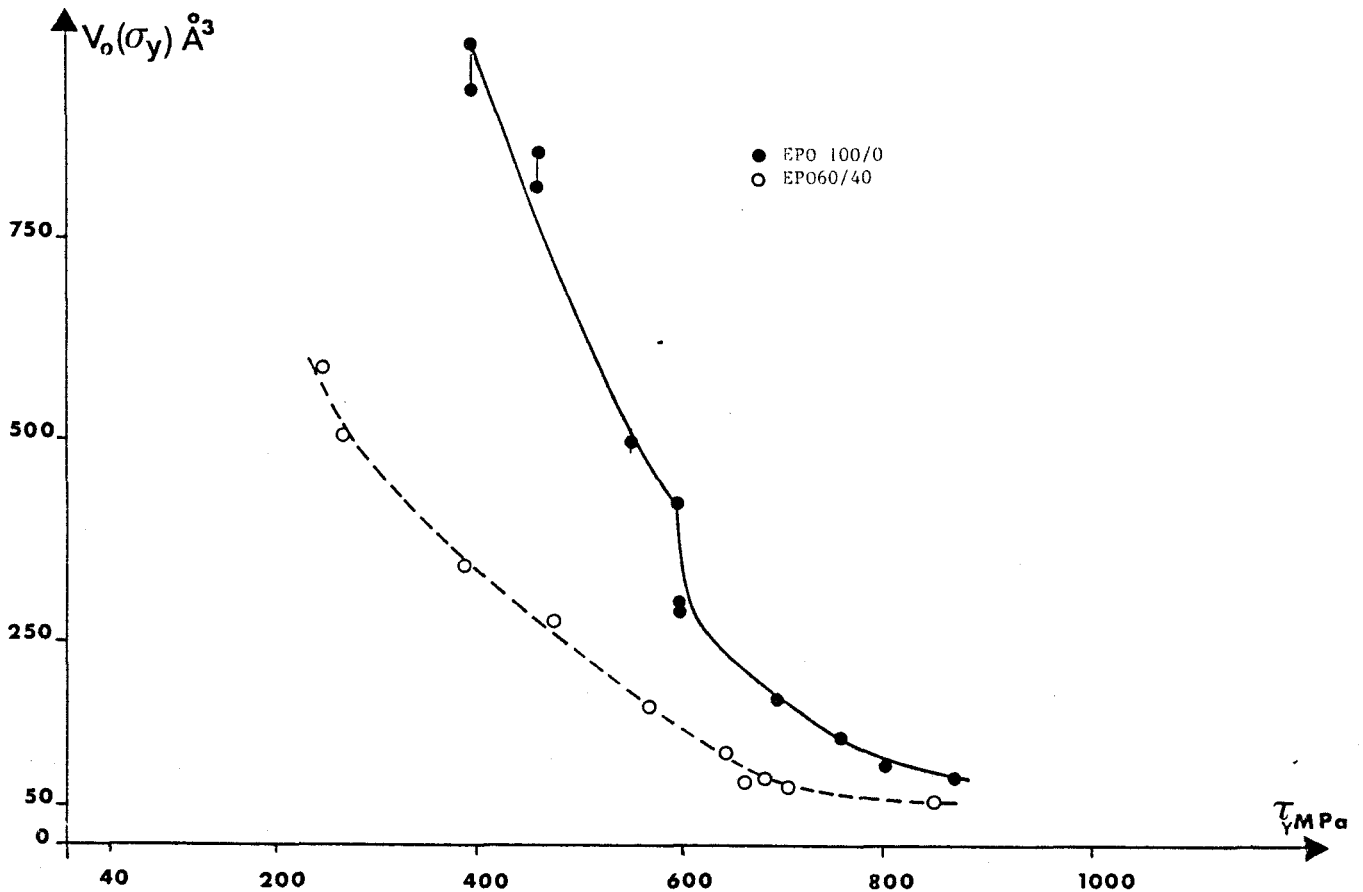


Figure 4.13 :

Variation du volume d'activation en fonction de la contrainte τ_γ .



Dans le cas de EPO 100/0, elle présente une singularité qui correspond au point de rebroussement du volume V_0 à $T = 220$ K.

Dans ces conditions, nous obtenons $\Delta G_a(T)$, représentée figure 4-14, quasiment identique à la figure 4-12. La différence des deux méthodes de calcul étant dues à la plus grande imprécision des calculs de la méthode 1, aux plus hautes températures.

Dans le cas de EPO 100/0, la courbe présente un palier de 230 K à 290 K.

Dans le cas de EPO 60/40, le changement de pente de $\Delta G_a(T)$ intervient à $T = 230$ K.

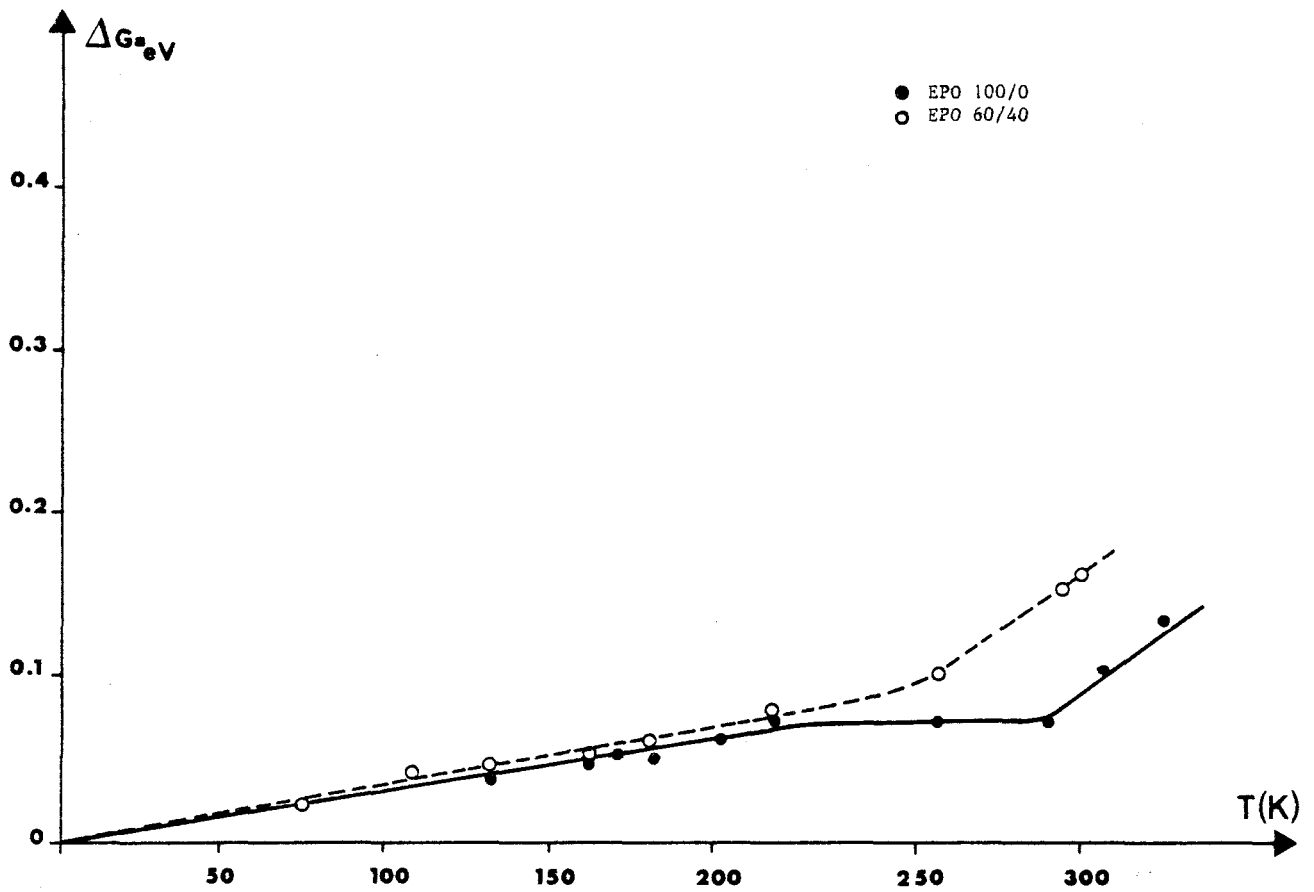


Figure 4.14 :
Variation de l'énergie libre d'activation ΔG_a [méthode 2]
en fonction de la température.

II-3 Paramètres caractéristiques de l'écoulement plastique

De l'analyse thermodynamique au seuil d'écoulement plastique, on peut déduire des paramètres qui sont typiques de l'activation thermique :

- la hauteur de barrière de potentiel ΔG_0

Elle s'écrit : $\Delta G_0 = \Delta G_a + \sigma^* V_a$
 σ^* est la contrainte effective.

$\Delta G_0 (T)$ est représentée figure 4-15.

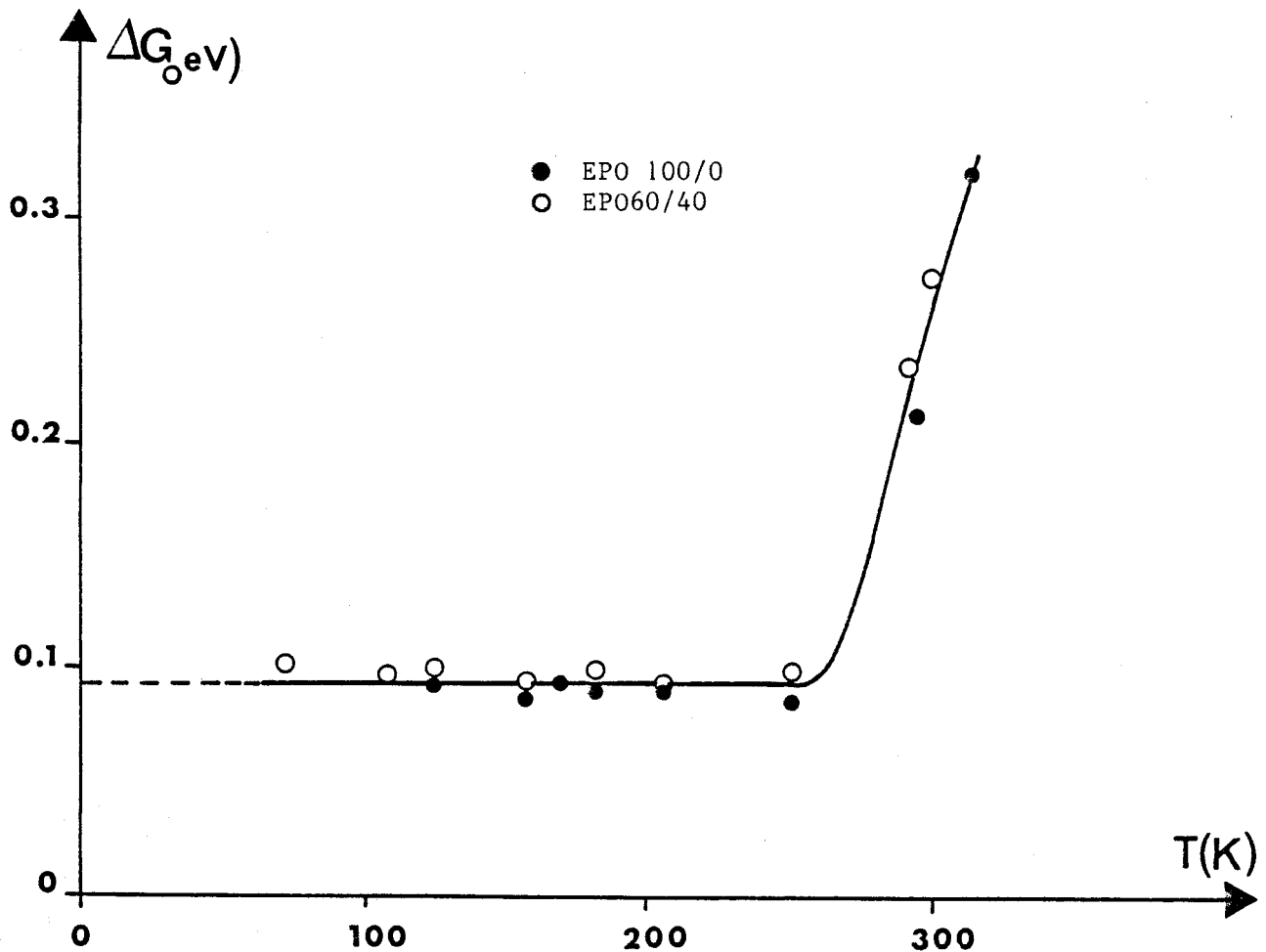


Figure 4.15 :

Variation de la hauteur de barrière ΔG_0
en fonction de la température.

Jusque 250 K, ΔG_0 est constant pour les deux résines et vaut 0.1 eV. Au-delà de 250 K, ΔG_0 augmente nettement.

ΔG_0 représente l'énergie apportée au système par les fluctuations thermiques (kT) et la contrainte appliquée (σ^*v).

- le temps d'attente τ

Ce temps est inversement proportionnel au nombre de défauts nucléés et développés par unité de temps.

Dans la première partie de la courbe $\Delta G_0(T)$ où $\Delta G_0 = \alpha_1 kT$, $\alpha_1 \approx 5$ et nous obtenons :

$$\tau_1 = \nu_N^{-1} \exp \alpha_1 \quad \nu_N = \frac{\nu_D}{10} \quad (\nu_D \text{ fréquence de Debye})$$

Ce temps τ_1 est de l'ordre de 10^{-10} s, ce qui est nettement inférieur au temps d'évolution structurale du verre constitué par la résine, qui est de l'ordre de 100 secondes [6,4].

Dans la seconde partie de la courbe, où la pente α_2 est supérieure à α_1 , nous obtenons :

$$\tau_2 \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ s} .$$

- la fréquence d'activation de franchissement des barrières lors de la propagation du défaut

$$\nu = \tau^{-1} = \nu_N \exp - \alpha$$

pour $\alpha = 5$, $\nu = 10^{10}$ Hz. Cette fréquence est bien supérieure à la fréquence utilisée (1000 Hz) pour la mesure du module de cisaillement μ . Nous n'avons pas d'équipement au Laboratoire permettant d'atteindre des fréquences de sollicitation dynamique supérieures à 1000 Hz. Nous n'avons donc pas pu déterminer la fréquence de franchissement des barrières par la méthode auto-cohérente utilisée par J.M. Lefebvre dans le cas du PS [6].

Les courbes $\Delta G_a (T)$ représentées figures 4-12 et 4-14 correspondent en fait à des fréquences différentes de la fréquence réelle et sont donc décalées en température par rapport aux courbes $\Delta G_a (T)$ réelles.

Dans la seconde partie de $\Delta G_a (T)$, α vaut environ 20 et nous obtenons une fréquence $\nu \approx 2$ kHz. Le décalage en température doit donc être moins important.

- densité de défauts ρ

ρ provient du terme préexponentiel de l'équation (1-7) :

$$\dot{\epsilon}_0 = \rho V' \Delta e_0 \nu_N$$

en prenant $\nu_D = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\Delta e_0 = 1$, $\dot{\epsilon}_0 = \dot{\epsilon}_p \exp \alpha$ et sachant que V' est le volume du germe complètement développé ; V' peut être minoré par le volume critique obtenu aux plus basses températures.

Dans le cas où α vaut environ 5, nous obtenons $\rho_1 = 50 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$, densité maximale de défauts. Cette valeur est nettement inférieure à ce que l'on trouve habituellement dans les polymères ($\approx 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) [2,6,7,8] .

Dans le cas où α vaut environ 20, $\rho = 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

II-4 Proposition d'un modèle de déformation

Les résultats de l'analyse thermodynamique sont tout à fait différents de ce qui a été observé avec le même type d'analyse dans les polymères vitreux [5,6,7,8] et les résines thermodurcissables [2,9].

Les différences sont prépondérantes au niveau :

- des ordres de grandeur de l'énergie du système,
- de la présence d'un palier pour l'énergie et l'enthalpie d'activation dans le cas de EPO 100/0,
- du changement de pente de $\Delta G_a (T)$ aux plus hautes températures,
- de la densité de défauts ($\rho < 10^7 \text{ cm}^{-3}$ pour les basses températures).

Pampillo et Davis [47] ont pourtant déjà mesuré des énergies d'activation dans le polyéthylène, semblables aux figures 4-11.

De même, comme Friedel et Poirier [28,39] l'ont fait remarquer, l'énergie d'activation dans les solides cristallins peut présenter le même genre de variation. Ils citent les travaux de Sherby, Jaffe et Dorn [48] sur l'aluminium pur, où l'énergie d'activation augmente avec la température, passe par un palier et augmente à nouveau avec la température jusqu'à un second palier correspondant à l'énergie d'auto-diffusion. Ces auteurs montrent que la variation d'énergie en fonction de la température correspond à la variation de la contrainte résolue $\frac{\sigma_Y}{\mu}$ en fonction de la température, qui peut également présenter un palier.

Ainsi, ils attribuent ces comportements au fait qu'il existe plusieurs processus activés thermiquement, qui peuvent contrôler la déformation à des températures différentes et qui agissent concurremment dans la zone de transition entre les deux paliers de l'énergie.

Cas de EPO 100/0

La courbe $\frac{\sigma_Y}{\mu} (T)$ de EPO 100/0, représentée figure 4-16, ainsi que la courbe $\Delta G_a (T)$, suggèrent fortement l'existence de deux mécanismes, comme dans l'aluminium pur [48].

En effet, les variations de ces courbes peuvent être corréllées :

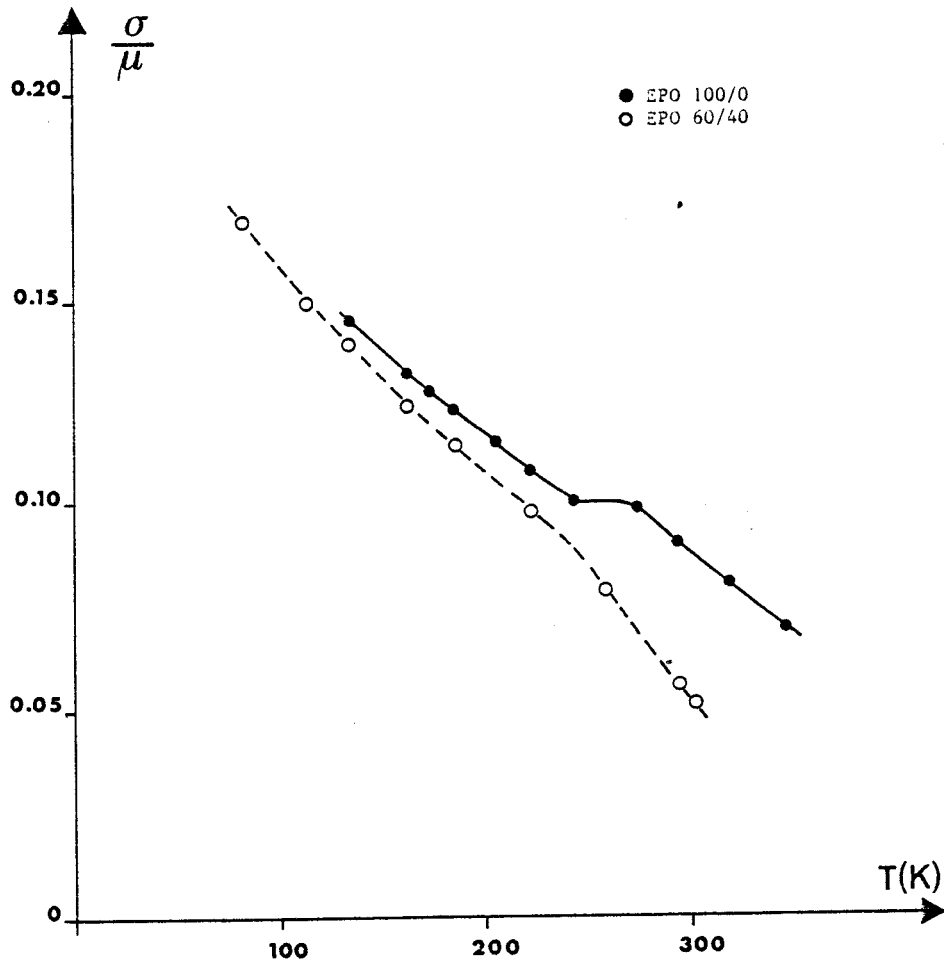


Figure 4.16 :

Variation de $\frac{\sigma}{\mu}$ en fonction de la température.

- aux plus basses températures, $\frac{\sigma_Y}{\mu}$ décroît alors que ΔG_a augmente, ce qui signifie que l'écoulement plastique est activé thermiquement,
- entre 230 K et 260 K, $\frac{\sigma_Y}{\mu}$ et ΔG_a sont constants : la contribution de la température est suffisante pour activer l'un des mécanismes de déformation,
- aux plus hautes températures, $\frac{\sigma_Y}{\mu}$ décroît à nouveau, en même temps que ΔG_a augmente.

La figure 4-17 montre plus précisément que les deux mécanismes de déformation agissent en parallèle, c'est-à-dire que le mécanisme prépondérant est celui qui intervient aux plus faibles contraintes.

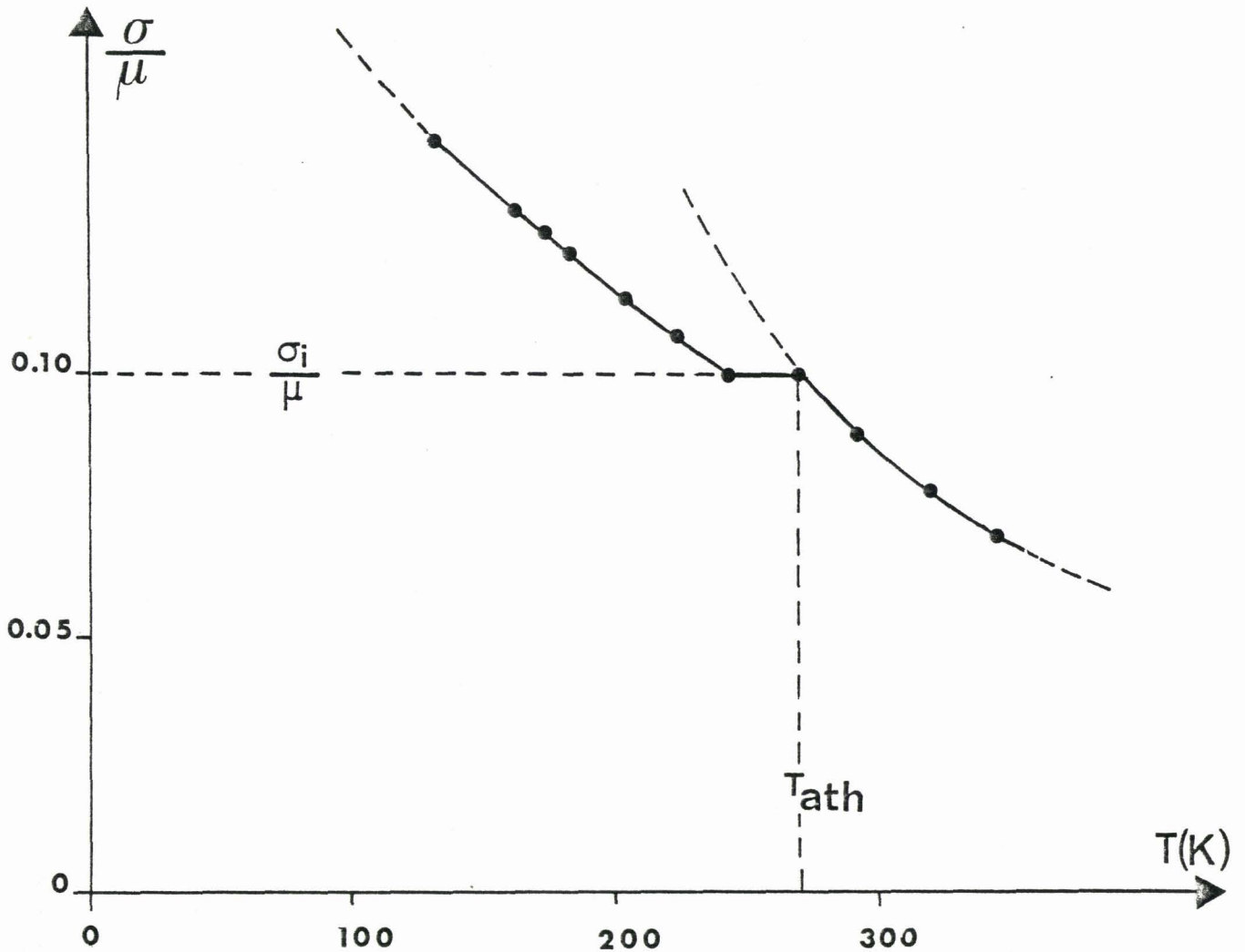


Figure 4.17 :

Détermination de la contrainte interne σ_i : cas de EPO 100/0.



Le mécanisme I qui intervient aux basses températures se caractérise par une très faible énergie (inférieure à 0.1 eV) et par un très faible volume d'activation. Si on suppose que les plans de glissement sont situés à 45° de l'axe de compression et que la contrainte au niveau de la bande de cisaillement est deux fois plus petite que la contrainte appliquée, le volume d'activation vaut alors 120 \AA^3 environ. Compte-tenu également de la faible densité de défauts obtenue ($\rho < 10^7 \text{ cm}^{-3}$), on ne peut expliquer la déformation que par le cisaillement d'une partie des hexaméthylènes, très flexibles par rapport aux motifs DGEBA. En effet, le volume d'activation représente 3 ou 4 liaisons C-C et les énergies d'activation des différents mouvements cis-trans de la chaîne carbonée sont de l'ordre de grandeur de ce que nous trouvons [49,50].

Le palier de la courbe $\frac{\sigma_Y}{\mu}(T)$ est caractéristique de la contrainte interne créée par le mécanisme I de déformation [28,39]. De cette façon dans le cas de EPO 100/0, nous obtenons comme contrainte interne une valeur de 98 MPa.

Cette contrainte interne peut être également déterminée à partir de la variation de $\frac{kT}{V_0(\sigma_Y)}$ en fonction de la température (figure 4-18) comme l'a montré Escaig [4]. Le terme $\frac{kT}{V_0(\sigma_Y)}$ s'annule pour une température athermique T_{ath} extrapolée, correspondant à une contrainte σ^* effective nulle, c'est-à-dire pour $\sigma_a = \sigma_i$. De cette façon, nous obtenons pour EPO 100/0 une contrainte interne de 105 MPa.

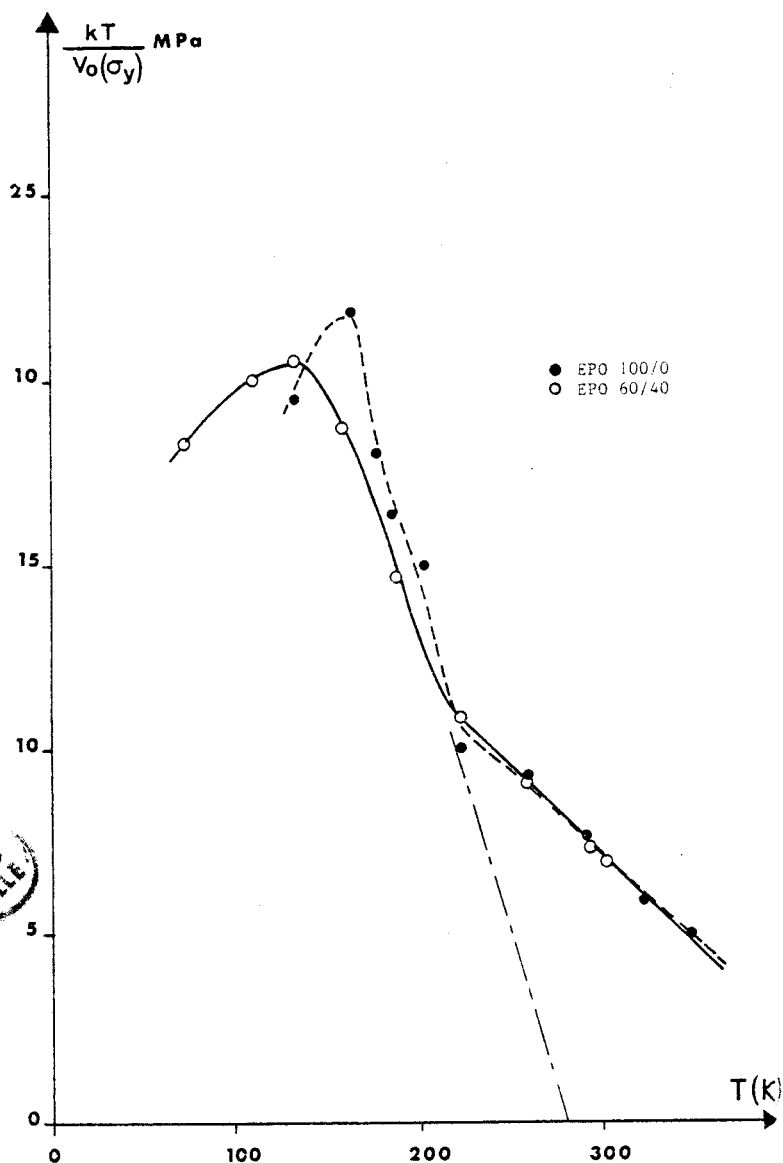


Figure 4.18 :

Variation de $\frac{kT}{V_0(\sigma_Y)}$ en fonction de la température : détermination de la contrainte interne σ_i .

On remarque d'ailleurs que la figure 4-18 met en évidence également la présence de deux mécanismes.

La valeur élevée de la contrainte interne ($\sigma_i \approx \frac{\mu}{10}$) suggère l'existence d'un défaut d'accolement moléculaire laissé derrière le cisaillement des hexaméthylènes, qui se comporte comme un défaut d'empilement des motifs DGEBA.

Le mécanisme II reflète alors la relaxation de ces défauts d'empilement lorsque la température est supérieure à la température de transition secondaire β . Cela est possible car les motifs DGEBA deviennent alors plus flexibles. Certains auteurs ont montré que le passage de la transition secondaire β que nous avons localisée à 245 K pour EPO 100/0, augmente la mobilité des groupements hydroxyéthers et diphenylpropanes des motifs DGEBA [51,52]. Dans ce cas, tout le réseau est concerné par l'écoulement plastique.

Les contraintes internes induites par le mécanisme II ne peuvent être mesurées précisément. Toutefois, l'observation de la figure 4-18 nous permet de penser que ces contraintes internes sont quasiment nulles.

Enfin, signalons que l'impossibilité d'obtenir des valeurs expérimentales près de la transition vitreuse nous empêche de voir comment varie l'énergie d'activation à très hautes températures.

Cas de EPO 60/40

Les courbes $\frac{\sigma_Y}{\mu}$ (T) et ΔG_a (T) présentent un comportement jusqu'à 220 K identique à celui de EPO 100/0, ce qui aboutit à l'existence d'un mécanisme semblable au mécanisme I décrit précédemment.

Les contraintes internes créées sont sensiblement les mêmes (voir fig. 4-16 et fig. 4-18).

La seule différence avec EPO 100/0 est après 220 K, où on remarque la disparition des paliers de $\frac{\sigma_Y}{\mu}$ (T) et ΔG_a (T), due à la différence de température de transition vitreuse entre les deux résines. Dans le cas de EPO 60/40 la température T_g est inférieure de 45° par rapport au T_g de EPO 100/0. La relaxation des empilements de DGEBA se produit donc à partir de la transition secondaire ($T_\beta = 220$ K), ce qui élimine le palier observé pour EPO 100/0.

II-5 Analyse des données de la littérature

De nombreux travaux ont été réalisés sur des époxy durcies avec de l'hexaméthylène diamine, semblables à EPO 100/0, en faisant notamment varier

Le nombre de Carbone du durcisseur [50,51,52,53,54].

Les mesures dynamiques effectuées de 0.1 Hz à 1 Hz au pendule ont montré trois transitions :

- vers 150 K, on observe la mobilité locale d'au moins 4 atomes de carbone du groupement polyméthylène du durcisseur [50,53]. Cette transition γ n'apparaît pas pour les résines où le durcisseur aminé est l'éthylènediamine (2 atomes de C). Pour des séquences suffisamment longues de carbone (hexaméthylène) qu'on peut retrouver également dans le polytétraméthylèneoxyde [55], plusieurs modèles sont proposés pour représenter le mouvement de la chaîne carbonée : modèle de Schatzki, de Boyer, de Wunderlich [49]. L'énergie d'activation de ces modèles est environ 0.5 ev.
- la seconde transition β vers 215 K s'explique par le mouvement des groupements hydroxyéthers et diphénylpropanes des motifs DGEBA [51,52,54] . L'énergie d'activation est de 1 ev environ.
- Enfin, vers 375 K, la transition vitreuse intervient. Le cycle de cuisson peut faire varier cette température de quelques degrés.

L'apparition de mobilités moléculaires locales (150 K pour les atomes de Carbone, 215 K pour les hydroxyéthers et diphénylpropanes) peut être reliée au modèle de déformation que nous proposons pour EPO 100/10 : début d'un plateau où ΔG_a est constant, à $T \approx 220$ K, caractéristique du cisaillement des hexaméthylènes et second mécanisme de déformation à partir de 280 K environ, mettant en jeu tous les groupements chimiques.

Les écarts de température (150 K \rightarrow 220 K, 215 K \rightarrow 280 K) sont de 70° environ et imputables aux fréquences de sollicitation dynamique différentes.

Quant aux différences d'énergie, nous pensons qu'elles proviennent du fait que lors des essais dynamiques, l'énergie mesurée est une enthalpie alors que celle que nous mesurons est une énergie libre. Pourtant, si on compare les enthalpies trouvées dans la littérature, qui sont mesurées au maximum de $\text{tg } \delta$, avec celles déduites de nos mesures, la différence persiste.

Comme l'a fait remarquer Read [56], les pics β et γ des transitions secondaires sont en général complexes et résultent de la convolution de nombreux pics élémentaires, ayant des enthalpies d'activation différentes. Il faut en fait,

comparer les énergies d'activation avec les enthalpies de basses températures des pics de transitions secondaires. J.M. Lefebvre [6] a trouvé alors un bon accord dans le cas du PS, PEMA, PMMA.

Dans notre cas, nous n'avons pas trouvé dans la littérature la déconvolution des pics secondaires des époxy en pics élémentaires et leurs enthalpies correspondantes, ce qui ne nous permet pas de conclure au niveau des énergies.

II-6 Conclusions

La déformation des époxy s'effectue au seuil d'écoulement plastique, à l'aide de deux mécanismes de déformation agissant en parallèle :

- le cisaillement des hexaméthylènes, plus flexibles, qui conduit à un défaut d'empilement des motifs DGEBA.
- après la température de transition secondaire, ces défauts d'empilement se relâchent, grâce à la mobilité accrue des groupements hydroxyéthers et diphenylpropanes.

Nous retiendrons l'importance de la contribution entropique ΔS dans le calcul de l'énergie libre d'activation ΔG_a .

En ce qui concerne l'effet du taux de réticulation, nous observons que en-dessous de la température de transition secondaire T_β , les deux résines se déforment selon le même mécanisme, indépendamment du nombre de points de réticulation.

Au-delà de T_β , le réseau tout entier est concerné par l'écoulement plastique et le taux de réticulation de la résine époxy/diamine devient un paramètre essentiel.

CONCLUSION

Les essais de fluage réalisés dans le stade pré-plastique sur les résines polyimides PABM montrent que la résine thermodurcissable soumise à une charge constante, se comporte comme un métal à basse température. Le fluage logarithmique observé s'interprète facilement dans le modèle des dislocations soumis aux forces de Peierls et indique que la nucléation des défauts de type dislocations n'est pas activée thermiquement à 20°C.

D'autre part, nous montrons que la sous-structure de dislocations est très sensible à tout essai de fatigue ou de fluage et que ce type d'essais diminue fortement la capacité du matériau à nucléer des défauts de type dislocations et donc son aptitude à se déformer plastiquement.

Concernant les essais de fatigue de faible amplitude, nous avons mis en relief l'effet de "restauration dynamique" de cet essai, qui évite ainsi l'endommagement du matériau. En revanche, le fluage conduit à des fissures qui provoqueraient par la suite, la rupture finale.

Nous mettons en évidence que la consolidation plastique des résines polystyrylpyridines dépend à 20°C du degré de réticulation et qu'à 200°C, la longueur de la chaîne polymérique influe sur la plasticité de la résine PSP. La mesure du paramètre K à 20°C et 200°C montre d'autre part que la nucléation des défauts est activée thermiquement à 200°C.

Les mesures de pré-plasticité menées en parallèle avec la RMN de l'état solide, ont permis de relier la plasticité des résines PSP avec leurs structure chimique. Celle-ci dépend en général des conditions de fabrication (produits de synthèse, catalyseurs, cuissons et post-cuissons) ; la mesure de K s'avère particulièrement efficace pour déterminer les conditions optimales de fabrication et allier un fort module élastique à une bonne plasticité.

L'étude de la pré-plasticité du composite modèle PSP + 2 % billes de verre met clairement en évidence l'efficacité des mesures de K. Cette méthode trouve parfaitement sa place entre l'étude des propriétés élastiques et des propriétés à la rupture des matériaux composites. Elle montre que la nucléation des défauts et donc la plasticité des composites, est facilitée par la présence des billes de verre, ceci d'autant plus que la température est élevée. Une étude future pourrait être menée pour déterminer comment le pourcentage et les dimensions de billes de verre ou d'autres charges peuvent faire varier le comportement plastique du composite.

Il ne nous a pas été permis de voir l'influence de l'ensimage utilisé (A1100) sur les billes de verre. En effet, ni les mesures de K à 20°C et 200°C, ni les observations en microscopie n'ont différencié sensiblement les composites avec billes ensimées ou non. Cependant, nous pensons que microscopie et mesures de pré-plasticité peuvent à l'avenir nous renseigner parfaitement sur l'ensimage adéquat à utiliser et ainsi sur la qualité de l'interface. Il faudrait pour cela étudier un composite matrice-renfort ensimé ou non, connu pour la qualité de son ensimage.

Lors de l'étude des deux résines époxy DGEBA/diamines, de taux de réticulation différents, nous avons obtenu des courbes $\Delta G_a(T)$ très différentes de ce qui avait déjà été observé pour les polymères vitreux PS, PMMA, PC ou les résines thermodurcissables PABM. Elles se caractérisent par un changement de pente $\Delta G_a(T)$, précédé d'un plateau où ΔG_a est constant pour la résine la plus réticulée.

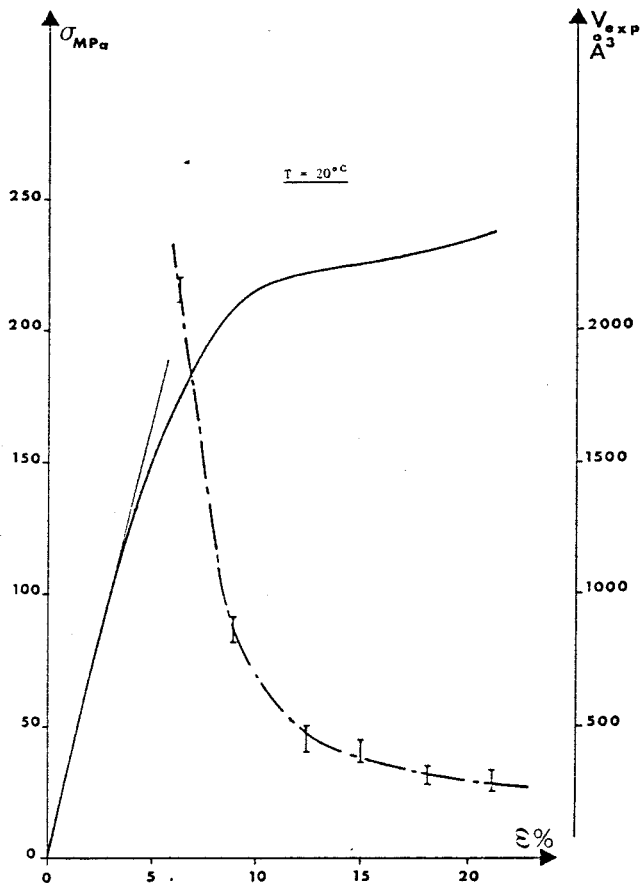
Ce comportement ainsi que celui de l'écoulement plastique $\frac{\sigma_Y}{\mu}(T)$ montrent l'existence de deux mécanismes de déformation : aux basses températures, la déformation plastique a lieu par cisaillement des hexaméthylènes, reliant les groupements époxy plus rigides. Aux plus hautes températures, les groupements époxy et les hexaméthylènes ont une flexibilité voisine et tout le réseau est impliqué dans la déformation plastique du matériau.

Ainsi, nous montrons que le nombre de points de réticulation ne joue pas sur l'écoulement plastique des résines aux basses températures car la déformation plastique est localisée à une très petite échelle, celle des hexaméthylènes. Aux plus hautes températures, c'est le réseau tout entier qui se déforme ; le taux de réticulation devient alors un paramètre essentiel de l'écoulement plastique.

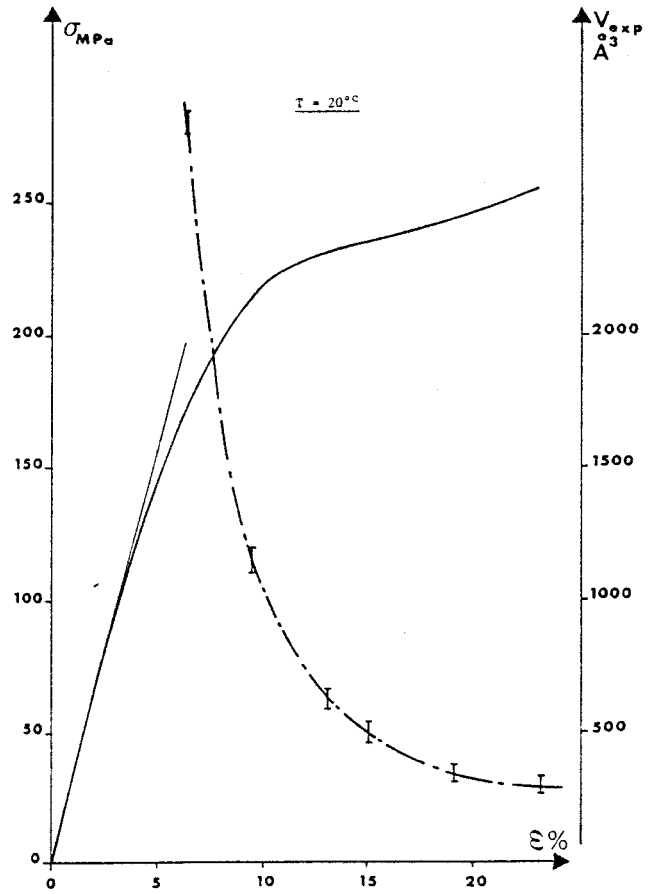
La comparaison de ΔG_a et ΔH_a , l'énergie libre et l'enthalpie d'activation met en évidence, même à basse température, un effet d'entropie très important, jamais observé dans les polymères (PS, PC, PMMA, PABM). Les énergies d'activation du système restent ainsi toujours très faibles.

ANNEXES

Annexe 1 : Courbes $\sigma(\epsilon)$ et $V_{exp}(\epsilon)$ des résines étudiées

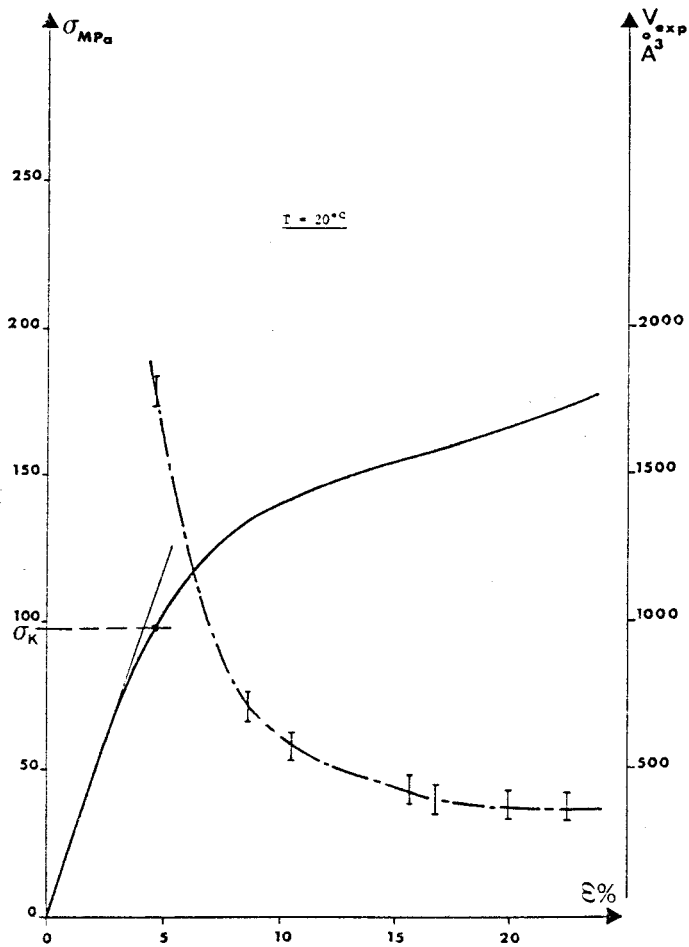


Résine PABM
recuit 3^H à 200°C

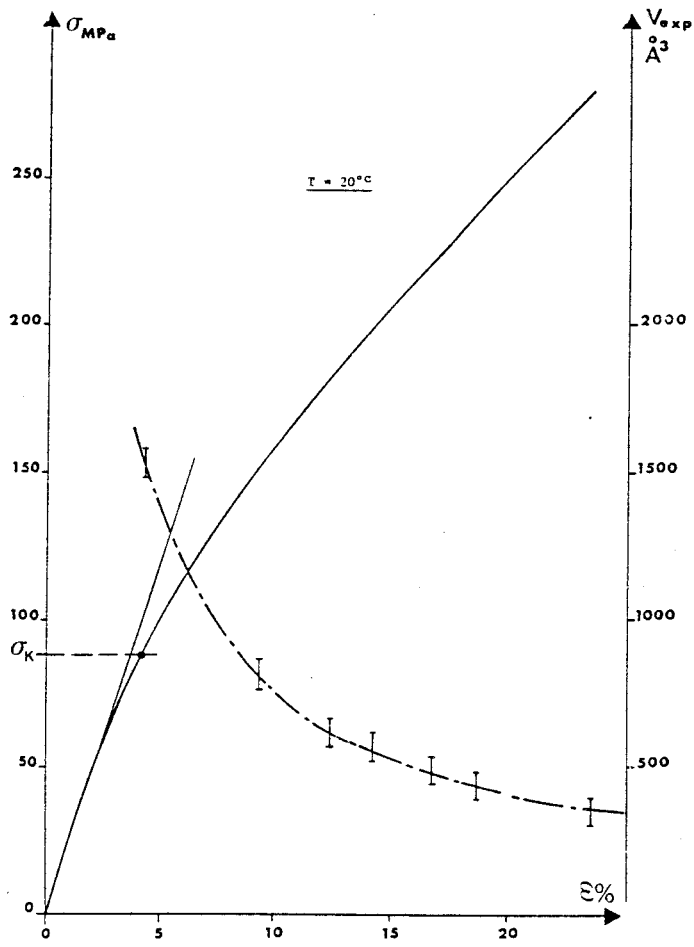


Résine PABM
recuit 24^H à 200°C

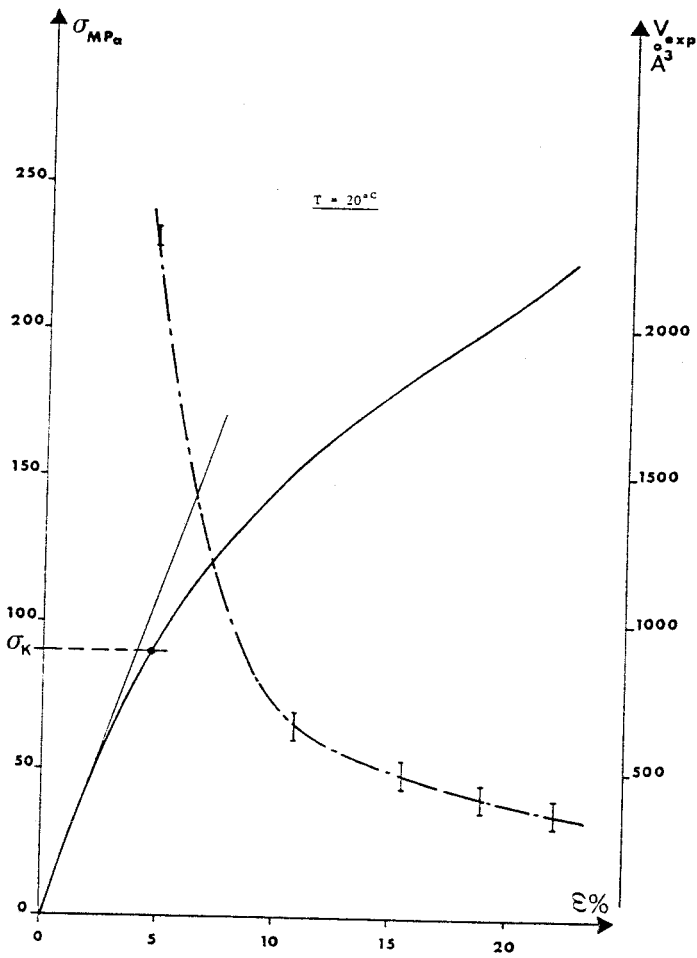




Résine PSP A
(collidine industrielle)
8^H à 200°C

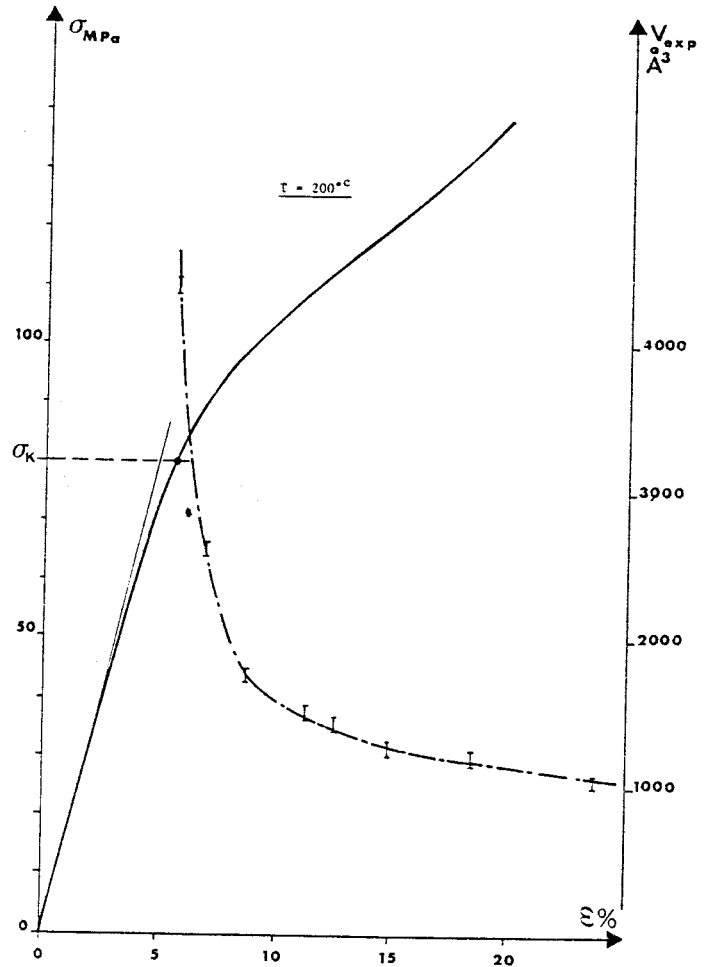


Résine PSP C
(collidine industrielle)
8^H à 200°C + 16^H à 250°C



Résine PSP C'

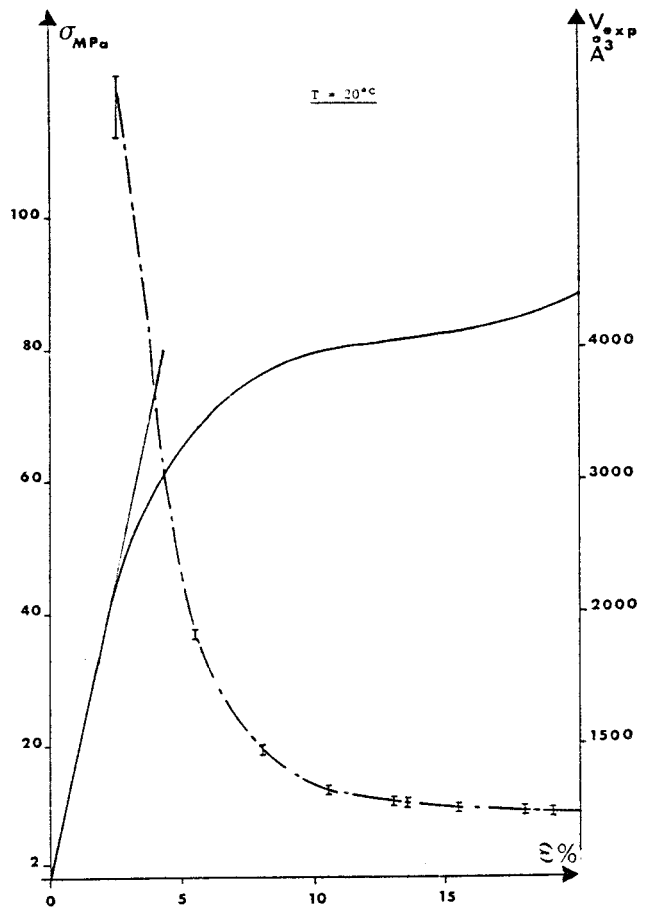
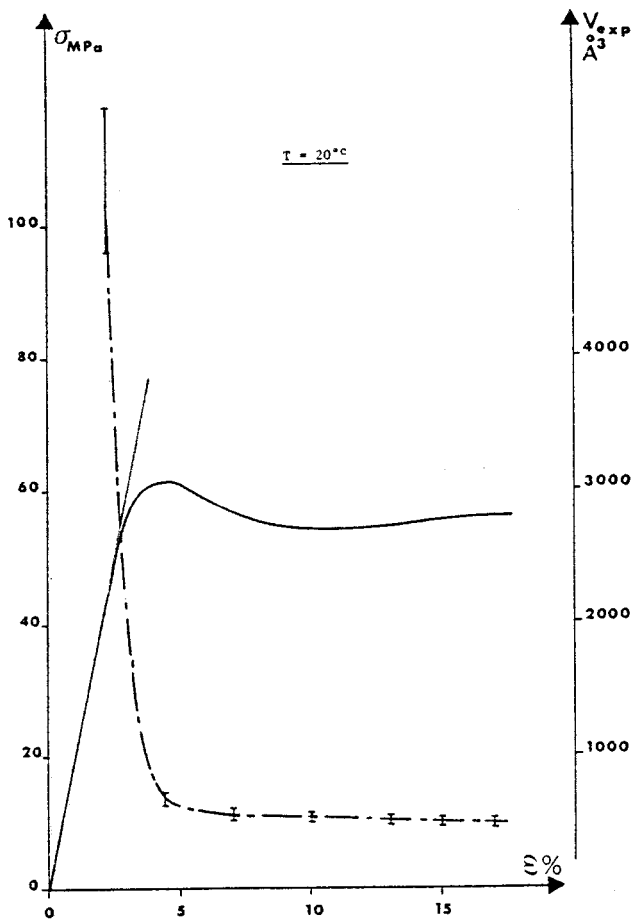
à $T = 20^\circ C$



Résine PSP C'

à $T = 200^\circ C$





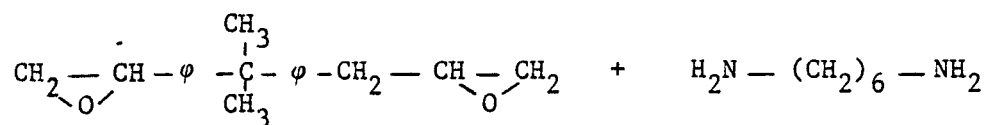
Résine EPOXY
DGEBA + HMDA
(EPO 100/0)

Résine EPOXY
DGEBA + 60% HMDA et 40% HA
(EPO 60/40)

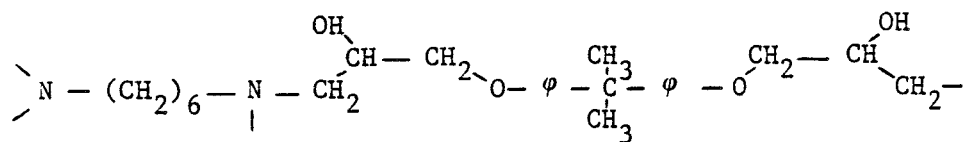
Annexe 3 : Schéma réactionnel des EPOXY

Les résines EPO 100/0 et EPO 60/40 résultent de la réaction de diglycidyl-étherbisphénol A (DGEBA) avec des durcisseurs aminés.

Pour EPO 100/0, le durcisseur est l'hexaméthylènediamine (HMDA) et pour EPO 60/40, on utilise un mélange de 60 % de HMDA et 40 % de hexaméthylène amine (HA)



On obtient finalement le motif suivant dans le cas EPO 100/0



pour EPO 60/40, c'est le même motif, avec un nombre de points de réticulation N moins important (H remplace N).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Coulon, J.M. Lefebvre, B. Escaig, M. Rawiso - *Proceedings of the sixth international conference on deformation, yield, fracture of polymers*. Edité par The Plastics and Rubbers Institute - Cambridge (1985).
- [2] C. Bultel - *Thèse de 3ème cycle de l'Université de Lille I* (1982).
- [3] G. Coulon, J.M. Lefebvre, B. Escaig - *Polymer Bulletin* 12 (1984) 399.
- [4] B. Escaig - "Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials". *Les Editions de Physiques*, édité en 1982 par B. Escaig et C. G'Sell, p. 187.
- [5] J.P. Cavrot, J. Haussy, J.M. Lefebvre, B. Escaig - *Mat. Sci. and Eng.* 36, (1978) 95.
- [6] J.M. Lefebvre - *Thèse de doctorat ès Sciences Physiques de l'Université de Lille I* (1982).
- [7] J. Haussy - *Thèse de 3ème cycle de l'Université de Lille I* (1978).
- [8] P. Steer - *Thèse de doctorat de l'Université de Lille I* (1985).
- [9] J.M. Lefebvre, G. Coulon, C. Bultel, B. Escaig - à paraître dans *Mat. Sci. and Eng.*
- [10] J.M. Lefebvre, G. Coulon, B. Escaig - *J. of Mat. Sci.* 21 (1986) 2059.
- [11] C. G'Sell - "Strength of metals and alloys" *Proceedings of an international Conference* (1985) Montréal.
- [12] E.J. Kramer - "Crazing in Polymer" édité par H.H. Kausch Springer Verlag (1983) 1.
- [13] A.S. Argon - *Phil. Mag.* 28 (1973) 839.
- [14] P.B. Bowden, S. Raha - *Phil. Mag.* 29 (1974) 149.

- [15] J.C.M. Li - "Metallic glasses" ASM Metals Park, Ohio (1978).
- [16] B. Escaig - "Yamada Conference" (1985) University Science Foundation Press.
- [17] J.C.M. Li - "Plastic deformation of amorphous and semi-crystalline materials" Les Editions de Physique p. 29, édité en 1982 par B. Escaig et C. G'Sell.
- [18] J. Friedel - "Alliages et matériaux amorphes" 1978 p. 59 CEN-S Public.
- [19] R.E. Robertson - *J. of Chem. Phys.* 44 (1966) 3950
- *Applied Polym. Symp.* 7 (1968) 201.
- [20] H.J. Eyring - *Chem. Phys.* 4 (1936) 283.
- [21] J.-C. Bauwens - "Plastic deformation..." p. 175 - Les Editions de Physique.
- [22] B. Escaig, J. M. Lefebvre - *Rev. de Phys. Appl.* 13 (1978) 285.
- [23] M. Cagnon - "Dislocations et déformation plastique" p. 53 - Les Editions de Physique (1979).
- [24] L.P. Kubin - *Phil. Mag.* 30 (1974) 705.
- [25] L.R.G. Treloar - "Physics of rubber elasticity" p. 84 - Clarendon Press Oxford (1978).
- [26] G. Schoeck - *Phys. Stat. Sol.* 8 (1965) 499.
- [27] P.J. Flory - *Faraday Disc. of the chem. Society* 14 (1979) 68.
- [28] J. Friedel - "Dislocations" Pergamon Press (1964).
- [29] J. Crampon, J.L. Farvacque, J.C. Doukhan, B. Escaig - *Phys. Stat. Sol.* 24 (1974) 167.

- [30] K.C. Rush, R.H. Beck - *J. of Macromolecul Science* B3 (1969) 365.
- [31] G. Coulon, J. Lecocq, B. Escaig - *Journal de Physique* 35 (1974) 557.
- [32] G. Vellaïkal - *Acta Met.* 17 (1969) 1145.
- [33] R.W. Hertzberg, J.A. Manson - "Fatigue of Engineering Plastics" Academic Press - New York (1980).
- [34] J. Crampon - "Traité de Métallurgie Physique" Le Fluage Tome 5.
- [35] P.J.E. Forsyth - "Fatigue Behaviour and its Dependence on Microstructure" 15e colloque de métallurgie de Saclay (1972).
- [36] D. Hull - "An introduction to composites" Cambridge Solid State Sci. Ser. Cambridge University Press (1981).
- [37] F. Lauprêtre, L. Monnerie, B. Bloch - à paraître dans *Makromol.*
- [38] R. Clayreul, B. Bloch, M. Brigodiot, E. Maréchal - à paraître dans *Makromol.*
- [39] J.P. Poirier - "Plasticité à haute température des solides cristallins" Edition Eyrolles Paris (1976).
- [40] M.E.J. Dekkers, D. Heikens - *J. Of Appl. Polymer Sci.* 30 (1985) 2389.
- [41] M.E.J. Dekkers, D. Heikens - *J. of Mat. Sci.* 18 (1983) 3281.
- *J. of Mat. Sci.* 19 (1984) 3271.
- *J. of Mat. Sci.* 3 (1984) 307.
- *J. of Mat. Sci.* 20 (1985) 3873.
- *J. of Mat. Sci. Letters* 3 (1984) 307.
- *J. of Appl. Polymer Sci.* 28 (1983) 7809.
- [42] J.N. Goodier - *J. of Appl. Techn. trans ASME* A39 (1933) n° 11.
- [43] R.D. Thomson, J.W. Hancock - *International Journal of fracture* 24 (1984) 209.

- [44] V.A. Matonis - *Polymer Eng. and Sci.* 9 (1969) n° 2 100.
- [45] Y. Matsuo - *J. of Polymer Sci. Part A2* 10 (1972) 1085.
- [46] D.W. Van Krevelen - "Properties of Polymer" Elsevier Scientific Publishing Company (1976).
- [47] C.A. Pampillo, L.A. Davies - *J. Appl. Phys.* 43 n° 11 (1972) 4277.
- [48] J.E. Dorn - *Teddington Conference on creep and fracture* (1954).
- [49] R.N. Haward - "The Physics of glassy polymers" *Materials Science Series* (1973) p. 199.
- [50] R.G.C. Arridge, J.H. Speak - *Polymer* 13 (1972) 450.
- [51] M. Ochi, M. Okazagi, R. Shimbo - *J. of Polymer Sci.* 20 (1982) 687.
- [52] F.R. Daumont, T.K. Kwei - *J. of Polymer Sci.* 7 (1973) 160.
- [53] D. Delatycki, J.C. Shaw, J.G. Williams - *J. of Polymer Sci. A2* 7 (1969) 753.
- [54] M. Takahama, D.G. Geil - *J. of Polymer Sci.* 20 (1982) 1979.
- [55] A.H. Willbourn - *Trans Faraday Society* 54 (1958) 717.
- [56] B.E. Read - *Polymer* 22 (1981) 1580.



RESUME

Dans ce mémoire, la déformation plastique des résines thermodurcissables est analysée d'un point de vue métallurgique. Au cours d'un essai de compression à vitesse de déformation constante, la déformation plastique du matériau est due d'abord à la nucléation puis à la propagation des défauts de type dislocations.

- Aux contraintes intermédiaires, dans le stade pré-plastique, le processus de nucléation est prédominant et le taux de consolidation plastique K permet de suivre l'évolution de la mésostructure ($1 \mu\text{m}$).

- Au fur et à mesure que la contrainte appliquée augmente, le processus de nucléation s'intensifie et laisse place à la propagation des défauts, lorsque la contrainte atteint le seuil d'écoulement plastique. L'analyse thermodynamique permet dans ce cas, de déterminer les mécanismes de déformation mis en jeu à l'écoulement plastique.

L'étude de la pré-plasticité des résines polyimides après des essais de "fatigue" de faible amplitude et de fluage, a mis en évidence l'effet d'endommagement du fluage et de recuit dynamique de la fatigue. De plus, la nucléation des défauts à 20°C n'est pas activée thermiquement : la résine se comporte comme un métal à basse température et sous faible contrainte.

Dans le cadre de l'étude du composite modèle polystyrylpyridine + 2 % billes de verre, la mesure du taux de consolidation plastique K permet tout d'abord de relier les paramètres de fabrication des résines à leur comportement mécanique en compression.

D'autre part, la mesure de K montre que la plasticité des composites est facilitée par la présence des billes de verre. L'ensimage utilisé (A1100) ne semble pas changer la qualité de l'interface PSP-billes de verre.

L'analyse thermodynamique de l'écoulement plastique de deux résines époxy DGEBA/diamine (de taux de réticulation différents) révèle l'existence de deux mécanismes de déformation agissant en parallèle.

Aux basses températures, la déformation plastique est localisée aux groupements les plus flexibles (hexaméthylènes). Dans ce cas, le nombre de points de réticulation ne joue aucun rôle.

Aux plus hautes températures, tout le réseau est impliqué dans la déformation plastique : le nombre de points de réticulation devient alors un paramètre essentiel de l'écoulement plastique.

Mots clefs : Plasticité - Résines Thermodurcissables - Polyimides - Polystyrylpyridine - Epoxy - Endommagement - Matériaux composites.