

N° d'ordre : 649

50376
1990
323

50376
1990
323

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
LILLE FLANDRES-ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

spécialité "Science des Matériaux"

par

François FERNAGUT



COMPORTEMENT PLASTIQUE DE MATRICES EPOXYDES ET DE COMPOSITES EN RELATION AVEC LEUR STRUCTURE MOLECULAIRE

Date de soutenance : le 19 Décembre 1990



M.	B. ESCAIG,	Professeur USTL Flandres-Artois	Examineur
M.	J. M. LEFEBVRE,	chargé de Recherches CNRS	Examineur
M.	L. MONNERIE,	Professeur ESPCI	Rapporteur
M.	J. PEREZ,	Professeur INSA-LYON	Rapporteur
M.	P. SIGETY,	Ingénieur ONERA	Examineur

074 320379 8

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide.

Je suis reconnaissant à la DRET qui a financé cette étude.

Je suis reconnaissant aux membres du Jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux en acceptant de les examiner.

Je remercie B. Escaig qui m'a proposé ce sujet et en a guidé la progression.

Je tiens à assurer J. M. Lefebvre de toute ma reconnaissance. Les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble, ses conseils et suggestions et sa bonne humeur m'ont permis de mener ce travail à son terme.

Je veux également remercier tout particulièrement P. François qui par son enthousiasme et sa compétence a grandement contribué à l'obtention des résultats présentés dans ce mémoire.

Il est important de mentionner les échanges scientifiques conduits dans le cadre de cette thèse avec les laboratoires de l'ESPCI, de l'ONERA et également de l'INSA-Lyon.

Ces discussions se sont révélées fructueuses pour l'élaboration de certaines conclusions.

Enfin, je tiens à assurer de mon amitié tout le personnel du laboratoire qui m'a apporté une aide efficace et a su créer une ambiance de travail chaleureuse.

X. Caux, K. Porzucek, D. Melot m'avaient précédé. Qu'ils soient remerciés pour m'avoir fait partager leur expérience.

J'ajoute une mention "Spéciale" pour les nouveaux thésards,

et une pensée particulière pour Valérie. Son aide des derniers instants fut déterminante.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : MATERIAUX DE L'ETUDE	4
I- Les diépoxydes	6
II- Les durcisseurs	7
III- Les réseaux modèles	8
REFERENCES	12
CHAPITRE II : MOBILITES MOLECULAIRES DANS LES RESEAUX EPOXYDES	13
I - Introduction	15
II- Synthèse bibliographique	16
III - Mesures dynamiques	19
IV - Energies d'activation des transitions β	32
V- Discussion	36
REFERENCES	39
CHAPITRE III : PLASTICITE : ANALYSE AU SEUIL D'ECOULEMENT PLASTIQUE	41
I- Activation thermique de la déformation	43
II- Contrainte au seuil d'écoulement plastique	56
III- Energie libre d'activation	72
REFERENCES	84

CHAPITRE IV : PLASTICITE : ANALYSE DU STADE DE GERMINATION DES DEFAUTS	87
I- Rappels théoriques	89
II- Détermination expérimentale de K	91
III- Préplasticité des réseaux modèles	97
IV- Conclusions	104
REFERENCES	105
CHAPITRE V : ANALYSE DE LA DEFORMATION DES MATERIAUX COMPOSITES	106
I- But des mesures sur les composites	108
II- Mise au point. Composites industriels.	109
III- Composites modèles	114
IV- Mesures en température	124
REFERENCES	129
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	130
ANNEXE I : Courbes contrainte-deformation	133
ANNEXE II : Mesure de K par la méthode des relaxations de contrainte.....	139

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les résines époxydes se sont imposées comme constituants pour les revêtements hautes performances, les adhésifs et les matériaux renforcés. Beaucoup de leurs propriétés sont supérieures à celles d'autres résines thermodurcissables telles que les polyesters, les polyuréthanes ou les acryliques. Les époxydes sont plus faciles de mise en oeuvre, elles ont moins de retrait et une meilleure résistance aux agents chimiques.

Bien que ces matériaux puissent être utilisés dans des domaines aussi divers que le revêtement pour l'emballage de denrées alimentaires ou les adhésifs hautes performances dans l'aérospatiale, l'application la plus importante est incontestablement leur utilisation comme matrice de matériaux composites hautes performances.

Les propriétés d'un matériau composite dépendent du rôle respectif de chacun des constituants. L'amélioration constante des renforts existants, et notamment des fibres de carbone, pose le problème des matrices et du rôle qu'elles peuvent jouer pour exploiter aussi complètement que possible les performances de ces fibres nouvelles. En effet, la matrice est le liant structural d'un ensemble fibre+résine+charges et une compréhension fine des relations existant entre sa structure chimique et ses propriétés mécaniques est nécessaire à l'amélioration des qualités du matériau composite.

Or, dans la chaîne qui relie les performances du composite à la composition chimique de la résine qui constitue la matrice, de nombreux maillons échappent encore à la compréhension.

Notre étude a pour but d'apporter un certain nombre de réponses à ces problèmes. Après une présentation des réseaux modèles, nous nous intéresserons notamment aux relations qui existent entre la structure chimique et les propriétés mécaniques élastiques et plastiques des résines. Puis, nous essayerons de transposer ce que nous aurons appris du comportement des résines à celui de la matrice dans le composite.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un contrat DRET associant l'ONERA (division matériaux), le Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire de l'ESPCI et le Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide de l'Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois sur l'optimisation de matériaux composites à matrices organiques.

Chapitre I :

MATERIAUX DE L'ETUDE

MATERIAUX

I - Les diépoxydes.....	6
II - Les durcisseurs.....	7
III - Les réseaux modèles.....	8
réseaux à durcisseurs aromatiques.....	8
réseaux à durcisseurs aliphatiques	9
Réseau à diépoxyde plus flexible.....	10
REFERENCES	12

MATERIAUX

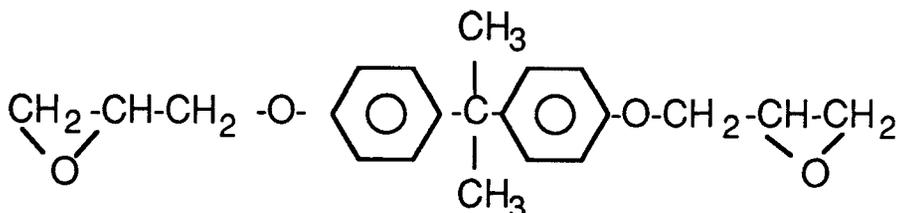
Les matériaux utilisés au cours de cette étude sont des réseaux époxydes élaborés par l'ONERA [1]. Ils résultent de la réaction, dans des proportions stoechiométriques, d'un durcisseur aminé sur une diépoxyde. L'avantage de l'utilisation de tels systèmes est qu'ils conduisent à des réseaux bien caractérisés chimiquement et permettent donc de faire une corrélation entre le comportement mécanique et la présence dans la structure de certains enchaînements moléculaires.

De manière à contrôler la flexibilité des chaînes et le degré de réticulation plusieurs diépoxydes et plusieurs durcisseurs sont utilisés.

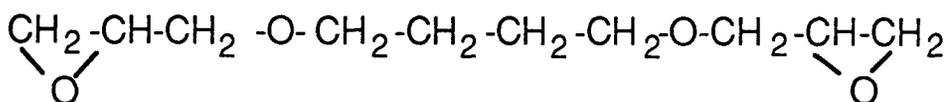
I - LES DIEPOXYDES.

Les diépoxydes utilisées sont le diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) d'une part et le diglycidyl éther du butane diol (DGEBU) d'autre part. Ces deux molécules diffèrent par leur unité centrale. Celle de la DGEBA est composée de groupements aromatiques alors que celle de la DGEBU présente une chaîne aliphatique de 4 atomes de carbone, sans doute beaucoup plus flexible.

DGEBA



DGEBU

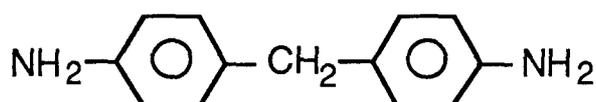


II - LES DURCISSEURS.

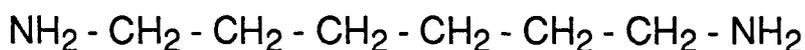
Les durcisseurs sont soit des diamines soit un mélange de diamine et de monoamine qui limite le nombre des points de jonction.

Les diamines utilisées ont, comme les diépoxydes, des flexibilités différentes. La molécule la plus flexible est l'hexaméthylène diamine (HMDA) dont la partie centrale est constituée d'une chaîne aliphatique de 6 atomes de carbone. La plus rigide est la diamino-diphényl méthane (DDM) qui présente des motifs aromatiques.

DDM



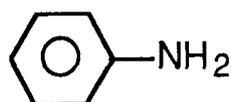
HMDA



Des réseaux moins denses ont été préparés en mélangeant dans le durcisseur les diamines précédemment décrites et des monoamines de structures analogues. Dans ces mélanges 60% des fonctions réactives NH proviennent de la monoamine et 40% sont apportées par la diamine.

Les monoamines sont l'hexylamine (HA) couplée à HMDA et l'aniline (AN) couplée à DDM.

AN



HA



III - LES RESEAUX MODELES.

Le mélange de la diépoxyde et du durcisseur se fait en quelques minutes avec un agitateur magnétique. Il ne présente pas de difficulté avec les durcisseurs aromatiques mais requiert plus de soins avec les durcisseurs aliphatiques en raison de la plus grande sensibilité de ces derniers au contact de l'air. Les échantillons sont réalisés dans des moules chauffés. Le chauffage se fait par paliers successifs de manière à éviter toute élévation non contrôlée de la température résultant de l'exothermie de la réaction.

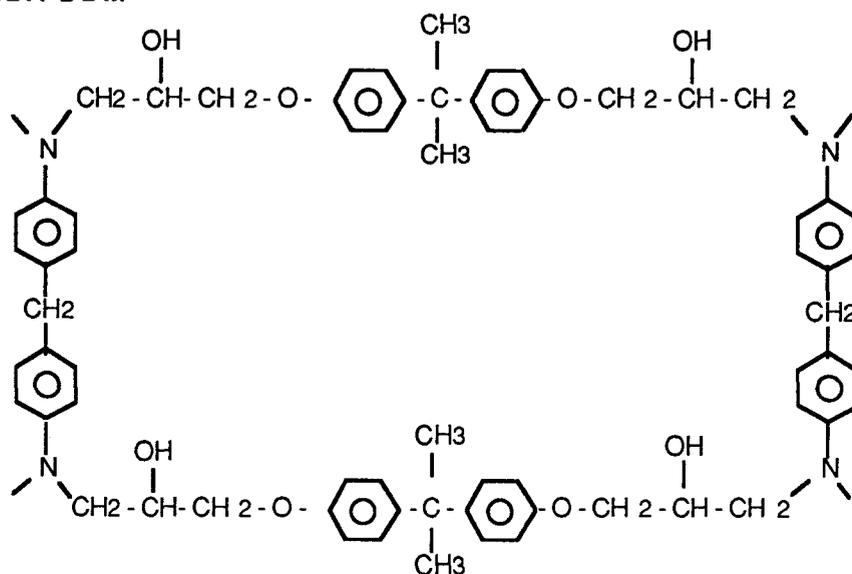
Les seules réactions entrant en jeu sont celles des fonctions époxydes sur les amines. Des mesures en RMN haute résolution du carbone 13 et en spectroscopie infra-rouge ont montré l'absence de toute réaction parasite

Ces travaux confirment en outre, pour les rapports stoechiométriques choisis, la disparition totale des fonctions époxy en fin de réaction et donc la constitution de réseaux modèles fermés [2].

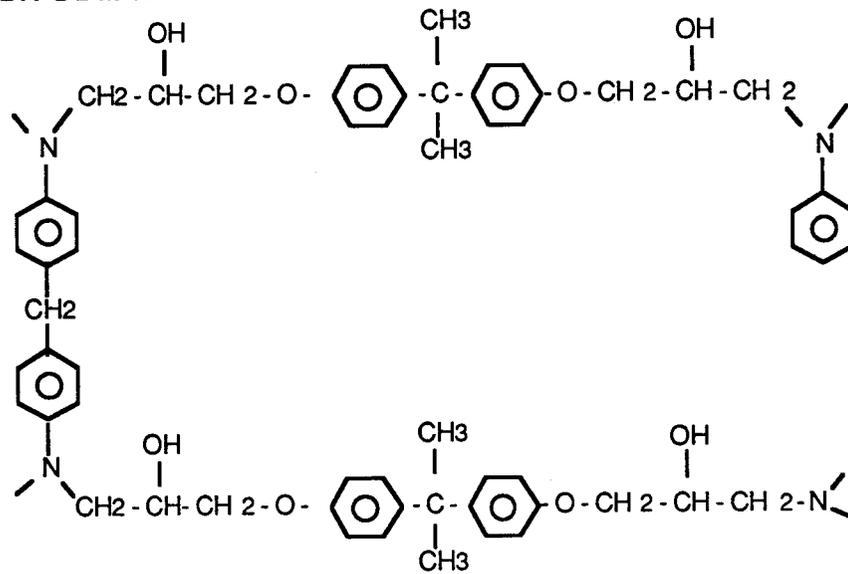
Les structures chimiques des différents réseaux étudiés sont présentées ci-dessous de manière schématique .

réseaux à durcisseurs aromatiques

DGEBA-DDM

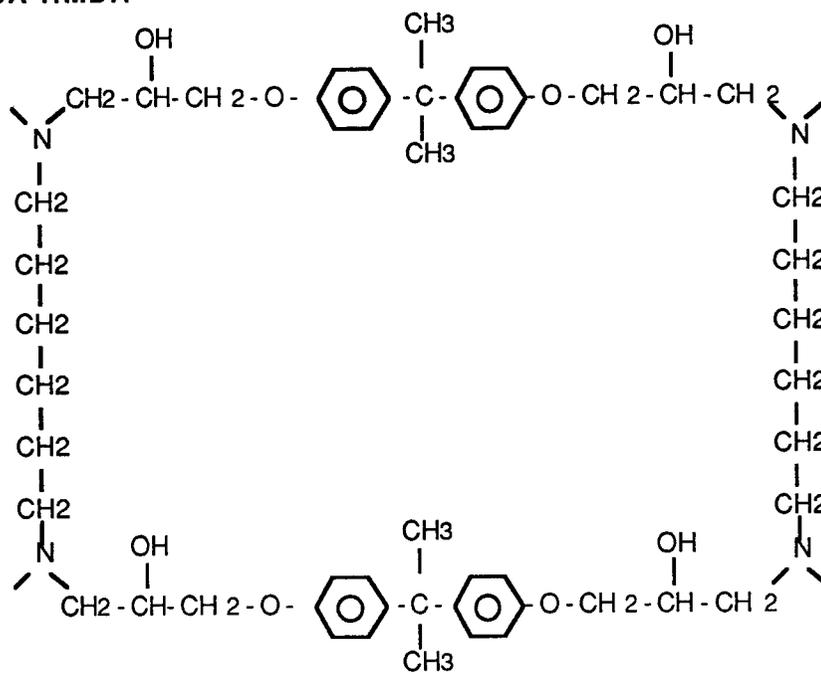


DGEBA-DDM-AN

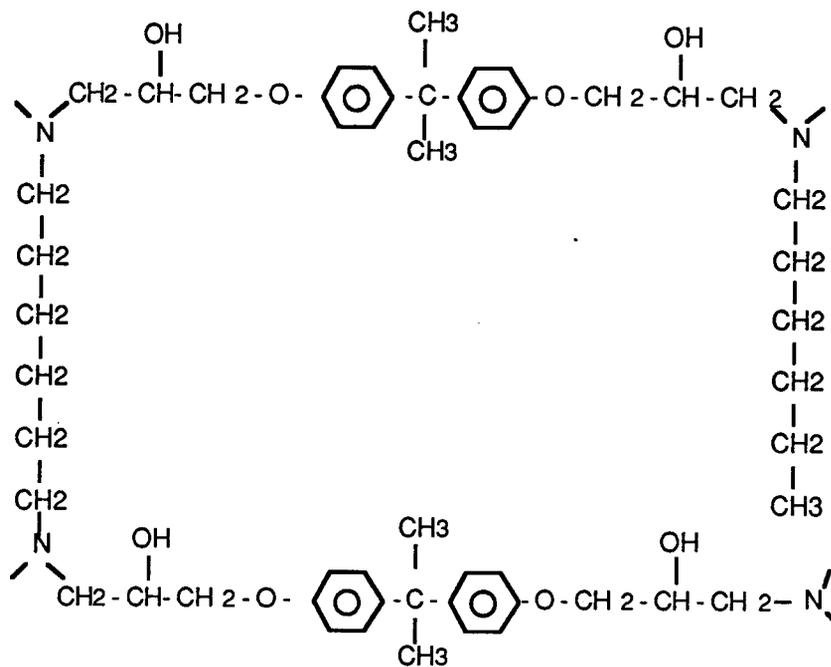


réseaux à durcisseurs aliphatiques

DGEBA-HMDA

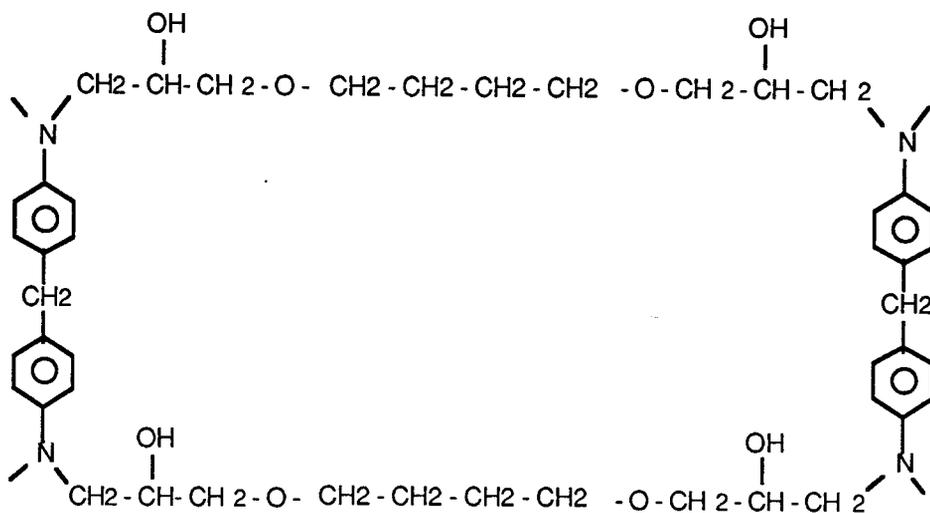


DGEBA-HMDA-HA



Réseau à diépoxyde plus flexible.

DGEBU-DDM



Les cuissons ont été réalisées à l'ONERA et le tableau suivant indique les températures de transition vitreuse mesurées par DSC à la vitesse de 20 °C/mn.

réseau	transition vitreuse (°C)
DGEBA-DDM	175
DGEBA-DDM-AN	117
DGEBA-HMDA	120
DGEBA-HMDA-HA	65
DGEBU-DDM	72

Ces valeurs, quoique légèrement plus faibles, sont en accord raisonnable avec les données de la littérature pour le système DGEBA-DDM [3,4] et avec celles citées par Halary et Coll. [5] pour l'ensemble des réseaux.

Il faut noter que nos matériaux n'ont pas subi la post-cuisson de 24 heures à $T_g + 40$ mentionnée dans leurs travaux.

La comparaison du spectre RMN haute résolution du carbone 13 d'un réseau DGEBA-DDM sans post-cuisson avec celui de ce même réseau ayant subi une post-cuisson de 8 heures à 190°C et de 12 heures à 230°C n'indique pas d'évolution significative du massif époxy, à la sensibilité de la mesure près [6]. Le fait de ne détecter aucun changement par cette technique n'exclut pas la possibilité de réarrangements locaux au sein du réseau, réarrangements qui conduiraient à une densification sans augmentation du nombre de points de réticulation.

REFERENCES

- 1- B.BLOCH - ONERA, Rapport technique n°10/3521M. Décembre 1988.
- 2 - L. MONNERIE, F. LAUPRETRE, B. JASSE - Contrat DRET n°84/168, rapport final, Paris, 1987.
- 3 - V. BELLENGER, W. DHAOUI, E. MOREL, J. VERDU - J. of Appl. Polym. Sci., **35**, 563-571 (1988).
- 4 - P. PERRET, J. F. GERARD, B. CHABERT - Makrom. Chem., Macromol. Symp., **23**, 139 (1989).
- 5 - J.L. HALARY, S. CUKIERMAN, L. MONNERIE - contrat DRET n°87/140 , rapport final, Paris, 1990.
- 6 - R.P. EUSTACHE, F. LAUPRETRE - Communication privée.

Chapitre II :

**Mobilités moléculaires dans
les réseaux époxydes.**

I- INTRODUCTION.....	15
II - SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	16
III - MESURES DYNAMIQUES.....	19
III -1- Description des méthodes de mesure.....	19
- Mesures au METRAVIB.....	19
- Mesures aux ultra-sons.....	20
III -2- Résultats expérimentaux.....	24
IV - ENERGIES D'ACTIVATION DES TRANSITIONS β.	
.....	32
V - DISCUSSION.....	36
REFERENCES.....	39

I- INTRODUCTION.

Notre préoccupation dans cette partie de notre travail, n'est pas d'effectuer une étude exhaustive de la réponse élastique dynamique des réseaux époxydes modèles ; il s'agit de cerner, dans la plus large gamme de température accessible de leur comportement à l'état solide, la manifestation de mobilités moléculaires locales ainsi que leur évolution avec la fréquence.

Nous montrerons au chapitre suivant que cette dynamique locale des réseaux influe largement sur la plasticité au seuil d'écoulement, tant au niveau de la mésostructure qu'à celui de l'événement local de propagation.

Dans le cas qui nous préoccupe de matériaux viscoélastiques, lorsqu'on impose un déplacement sinusoïdal, la contrainte n'est pas en phase avec la déformation. On définit alors un module élastique complexe dont la composante en phase (partie réelle) est le module de conservation, et la composante en quadrature de phase (partie imaginaire) le module de perte qui traduit le caractère dissipatif du matériau.

Suivant que la sollicitation mécanique se fait en tension-compression ou en torsion-cisaillement, on accédera directement à $E^* = E' + i E''$ ou à $G^* = G' + i G''$ respectivement.

La capacité d'amortissement du matériau est également évaluée par le facteur de perte mécanique $\text{tg}(\delta) = \frac{E''}{E'}$ (ou $\frac{G''}{G'}$) [1,2].

Les essais dynamiques laissent apparaître des transitions sous forme de pics sur la courbe d'amortissement et de points d'inflexion sur la courbe du module. Ces transitions ont lieu à une température donnée quand la fréquence de mesure ω est égale à la fréquence de vibration d'un groupe moléculaire particulier.

La transition vitreuse, passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est fortement marquée et correspond à la mise en mouvement globale du réseau.

Dans l'état vitreux, la conformation des chaînes est gelée en un réseau rigide qui amène à des modules importants et à des pertes mécaniques

faibles. Cependant, des mouvements de faible amplitude peuvent avoir lieu, soit à l'intérieur des chaînes principales soit dans les chaînes latérales. Ces mouvements locaux donnent naissance à des transitions, dites secondaires, repérées par les lettres de l'alphabet grec à partir de la transition principale (transition α) qui correspond à la transition vitreuse.

La position des pics de relaxations secondaires se déplace vers les hautes températures lorsque la fréquence de sollicitation croît, et ce suivant une loi d'Arrhénius :

$$v = v_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{kT_{\max}}\right)$$

Une énergie d'activation apparente de la transition peut donc être calculée à partir de la variation de la température T_{\max} du maximum du pic avec la fréquence de mesure.

Bien qu'elles n'affectent que très peu la rigidité d'un polymère à l'état vitreux, les transitions secondaires jouent un rôle important sur un certain nombre de propriétés physiques telles que :

- Le vieillissement physique qui n'est visible que pour des températures comprises entre T_β et T_g .[3]

- la tenue au choc qui est d'autant meilleure que l'écart entre T_β et T_g est important.[4]

- la transition d'un état fragile à un état ductile [1] . Le comportement plastique de part et d'autre de la transition est alors caractérisé soit par des bandes de cisaillement marquées soit par des bandes diffuses.

II - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.

L'influence de la structure chimique sur les propriétés mécaniques dynamiques des réseaux époxydes a suscité de nombreuses études. La relative facilité qu'offrent ces matériaux pour la synthèse de réseaux de structures moléculaires et de degrés de réticulation contrôlés explique l'abondance de la littérature sur ce sujet. Elle permet en effet d'étudier le rôle de groupements moléculaires particuliers sur les propriétés mécaniques élastiques par l'étude de la réponse de réseaux qui contiennent ces groupements dans des proportions variables.

L'identification fine des transitions secondaires a été réalisée pour des sollicitations à basses fréquences

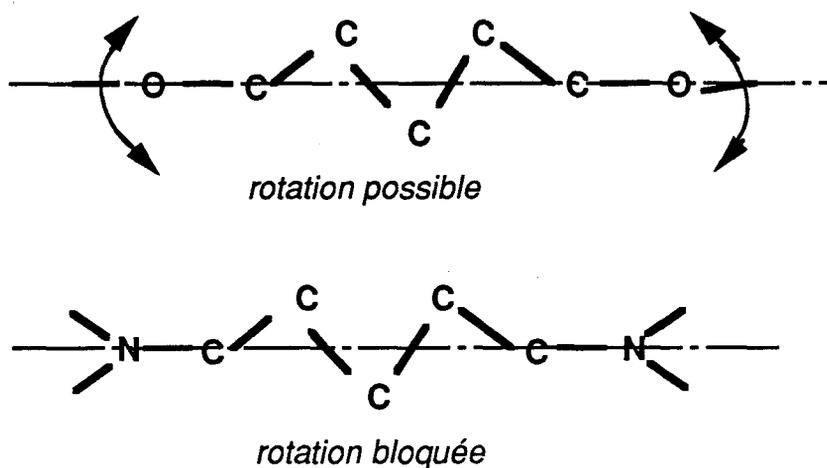
Deux transitions secondaires sont couramment reportées dans la littérature. La transition γ apparaît à basse température, aux alentours de -125°C à 1 Hz ; la transition β aux alentours de -50°C .

Chacune de ces transitions mécaniques a été attribuée aux mouvements de motifs moléculaires précis grâce à des études systématiques de réseaux différents.

Dammont et Kwei [5] ont pu attribuer la relaxation γ aux mouvements des séquences polyméthylènes. L'analyse de réseaux élaborés avec des diamines contenant des chaînes aliphatiques de longueurs variables a permis de déceler la présence de cette transition pour les réseaux qui comprennent une séquence de plus de quatre atomes de carbone [5,6]. Le mouvement de la chaîne est un mouvement de manivelle autour de l'axe.

Charlesworth [7] a étudié également des réseaux élaborés à partir de diépoxydes différentes contenant soit des chaînes aliphatiques de longueurs variables soit des groupements aromatiques. Il précise que les mouvements sont plus faciles lorsque la chaîne aliphatique est située dans la diépoxyde plutôt que dans le durcisseur. Ceci est dû à la rotation possible des oxygènes

autour de l'axe. Les azotes des diamines sont quant à eux bloqués par la réticulation et limitent donc le mouvement de la chaîne aliphatique.



La relaxation β apparaît pour des températures variant de -70°C à -30°C à une fréquence de 1Hz [6,7,8,9,10,11,12].

Plusieurs mécanismes ont été suggérés pour expliquer le phénomène de la relaxation β . On peut cependant dégager deux interprétations. L'une de ces théories attribue la relaxation aux mouvements des segments diphenyl propanes [11,12], l'autre suggère le mouvement des hydroxyéthers. Cette dernière interprétation est reprise par de nombreux auteurs qui associent parfois au mouvement des hydroxyéthers d'autres mouvements locaux dans le réseau, par exemple la rotation de noyaux phényles [6,10].

Une étude systématique des réseaux modèles, combinant des mesures dynamiques mécaniques et des mesures en RMN haute résolution du carbone 13 à l'état solide, a été menée par l'équipe du Professeur Monnerie à l'ESPCI [13]. Il en ressort que la rotation des noyaux aromatiques n'est pas active mécaniquement. Seuls les mouvements des hydroxyéthers sont responsables de la transition β des réseaux modèles. Ce fait est confirmé par la coïncidence des températures d'apparition des pics de transition pour tous les réseaux. Les différences qui existent d'un matériau à l'autre proviennent uniquement de la topologie des réseaux.

Un effet paradoxal de la réticulation a été observé sur les réseaux époxydes [7,14]. A température ambiante, le réseau le plus réticulé est celui qui a le module le plus faible. Une explication simple de ce phénomène est proposée par Halary et col. [14]. Le mouvement des hydroxyéthers est toujours responsable de la transition β . Dans les réseaux les plus réticulés, ce mouvement s'accompagne de mouvements coopératifs dans tout le réseau. Ceci a pour effet l'étalement vers les hautes températures et l'intensification du pic de la transition β . Parallèlement, les pertes mécaniques associées à cette transition sont plus importantes, impliquant l'effet expliqué précédemment sur les modules élastiques.

Il ressort de cette étude que les motifs moléculaires mis en jeu au cours des différentes relaxations mécaniques sont parfaitement déterminés :

Les chaînes aliphatiques d'au moins 4 atomes de carbone sont responsables de la transition γ .

Les groupements hydroxyéthers sont les principaux groupements moléculaires actifs mécaniquement pour la transition β . Un effet de coopération du réseau a lieu dans les réseaux les plus réticulés.

III - MESURES DYNAMIQUES.

III -1- Description des méthodes de mesure.

- Mesures au METRAVIB.

Des mesures ont été faites sur un viscoélasticimètre METRAVIB à 7,8 Hz et 500 Hz. L'appareillage permet d'atteindre directement la rigidité K du matériau et l'angle de déphasage δ entre la sollicitation (le déplacement) et la réponse (la force).

Nous calculons ensuite le module d'Young grâce à ces données :

$$E = K f \cos\delta \frac{L}{S_e}$$

avec

K : raideur

δ : angle de déphasage

L : longueur de l'éprouvette

S_e : section excitée

f : facteur de forme. Dans le cas d'éprouvettes cylindriques, ce terme est égal à :

$$f = \frac{1}{1 + 2 \left(\frac{S_e}{S_l} \right)^2}$$

S_l étant la surface latérale de l'échantillon.

Le module de cisaillement , μ , est alors calculé par :

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

où ν est le coefficient de Poisson.

Nous prenons comme valeur de ce coefficient $\nu = 0,36$, en accord avec la détermination réalisée par la technique ultra-sonore exposée ci-dessous.

- Mesures aux ultra-sons.

Afin de pouvoir obtenir des valeurs du module de cisaillement à des fréquences de l'ordre du mégahertz, un appareillage ultra-sonore a été développé au laboratoire. Il permet la détermination des modules et des atténuations pour des fréquences variant de 1 MHz à 10 MHz et dans un domaine de température de -150°C jusqu'à $+100^{\circ}\text{C}$ environ suivant la nature de la résine [15].

Description de la méthode de mesure :

Nous utilisons une technique pulse-écho. Dans cette technique, l'onde élastique créée par un transducteur accordé est transmise en milieu solide. Cette onde se propage dans l'échantillon et se réfléchit sur la surface libre. L'écho est recueilli et analysé sur un oscilloscope. Cette technique a été adaptée au laboratoire par P.François.

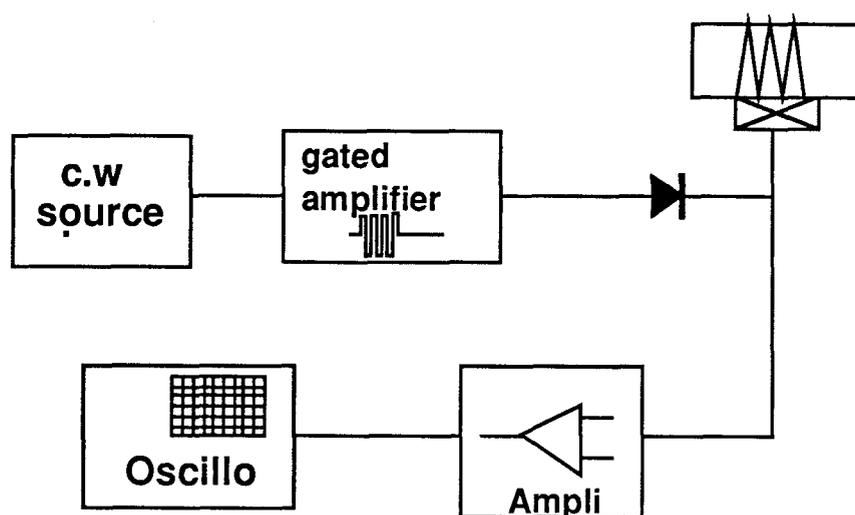


Figure II - 1 : Schéma de l'appareillage.

Les échantillons présentent un épaulement et sont collés sur une ligne à retard en PMMA qui permet de séparer les différents échos et de plonger l'échantillon dans une enceinte thermostatée tout en maintenant le transducteur à température ambiante.

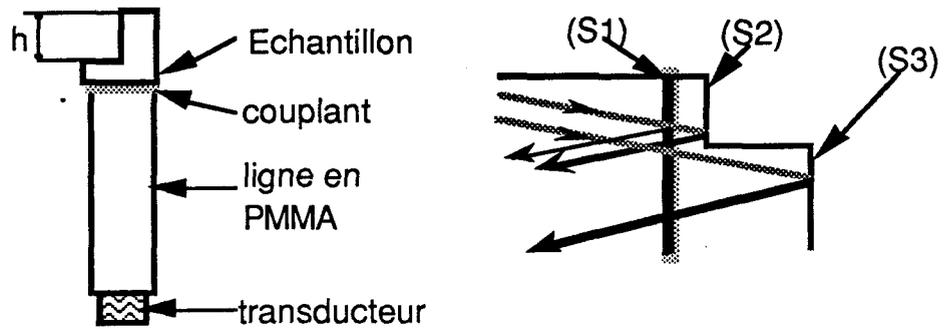


Figure II - 2 : assemblage transducteur-échantillon et réflexions successives

On observe alors un train d'échos tel que celui représenté sur la figure suivante :

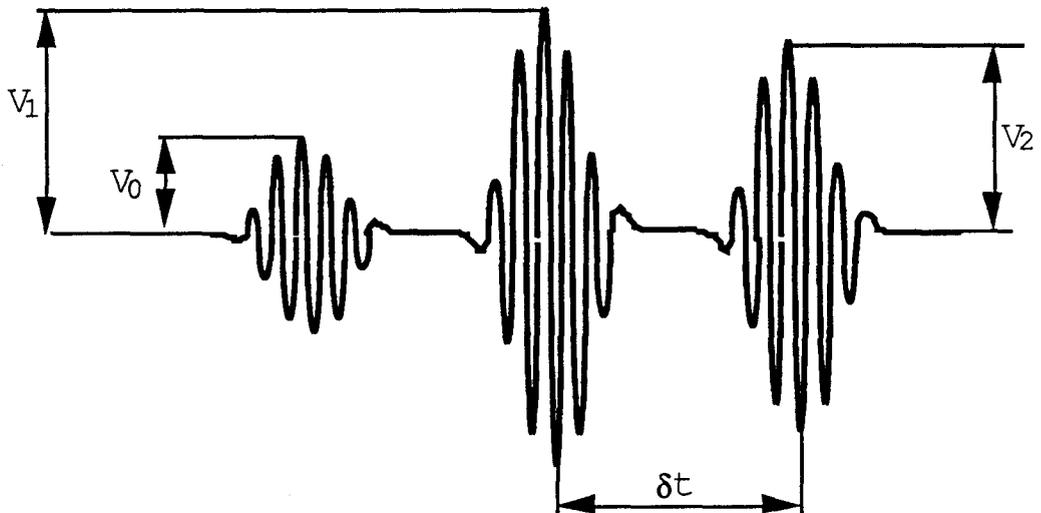


Figure II - 3 : échos observés.

Le premier écho provient de la réflexion sur la surface (S_1). Les deux échos suivants proviennent des faces libres de l'échantillon.

Le temps écoulé entre ces deux échos donne directement la vitesse de propagation de l'onde :

$$V = \frac{2h}{\delta t}$$

Il est important de noter que les couplants au niveau des contacts transducteur - ligne à retard et ligne à retard - échantillon n'ont aucune influence sur la valeur de cette vitesse, les échos (2) et (3) étant affectés de la même manière par les passages aux interfaces.(fig. II-2)

L'atténuation est accessible par la comparaison des hauteurs des échos. Ces grandeurs sont reliées par la relation :

$$\frac{V_2}{V_1} = \exp(2\alpha h)$$

dans laquelle α est l'atténuation du matériau.

Les modules de conservation et de perte ainsi que la tangente de l'angle de perte peuvent alors être calculés grâce aux formules suivantes [2]:

en ondes longitudinales :

$$L' = d V_L^2 \quad (\text{où } d \text{ est la densité et } V_L \text{ la vitesse de l'onde longitudinale)}$$

$$L'' = \frac{2 \alpha d V_L^3}{2 \pi f} \quad (f = \text{fréquence})$$

$$\text{tg}(\delta_L) = \frac{2 \alpha V_L}{2 \pi f}$$

Les mêmes relations sont utilisées dans le cas d'une onde transverse.

Pour chacun des réseaux, nous avons obtenu le module longitudinal, le module transverse et les atténuations correspondantes. Ces valeurs nous permettent de calculer outre les modules élastiques, la tangente de l'angle de perte et le coefficient de Poisson.

La détermination de ces grandeurs a été faite pour une fréquence de 1,5 MHz.

L'obtention des modules longitudinaux et transverses par cette méthode ne présente pas de difficultés particulières. Cependant, les mesures ne peuvent pas être menées à des températures élevées ($T > 80^{\circ}\text{C}$). A partir de ce seuil, l'atténuation dans l'échantillon, mais aussi dans la ligne à retard, rend les échos indiscernables du bruit de fond.

La détermination de l'atténuation et donc de $\text{tg}(\delta)$ est beaucoup plus délicate. La hauteur des différents échos est en effet très sensible à tout changement dans l'alignement échantillon - ligne à retard - transducteur ainsi qu'à la nature et à l'épaisseur du couplant. Nous ne présentons que les résultats obtenus sur le réseau DGEBA-DDM pour lequel nous avons pu atteindre les températures les plus hautes et déterminer le pic de la transition β .

III - 2- Résultats expérimentaux

La figure II-4 illustre le mode de dépouillement des essais au mégahertz dans le cas du réseau DGEBA-DDM.

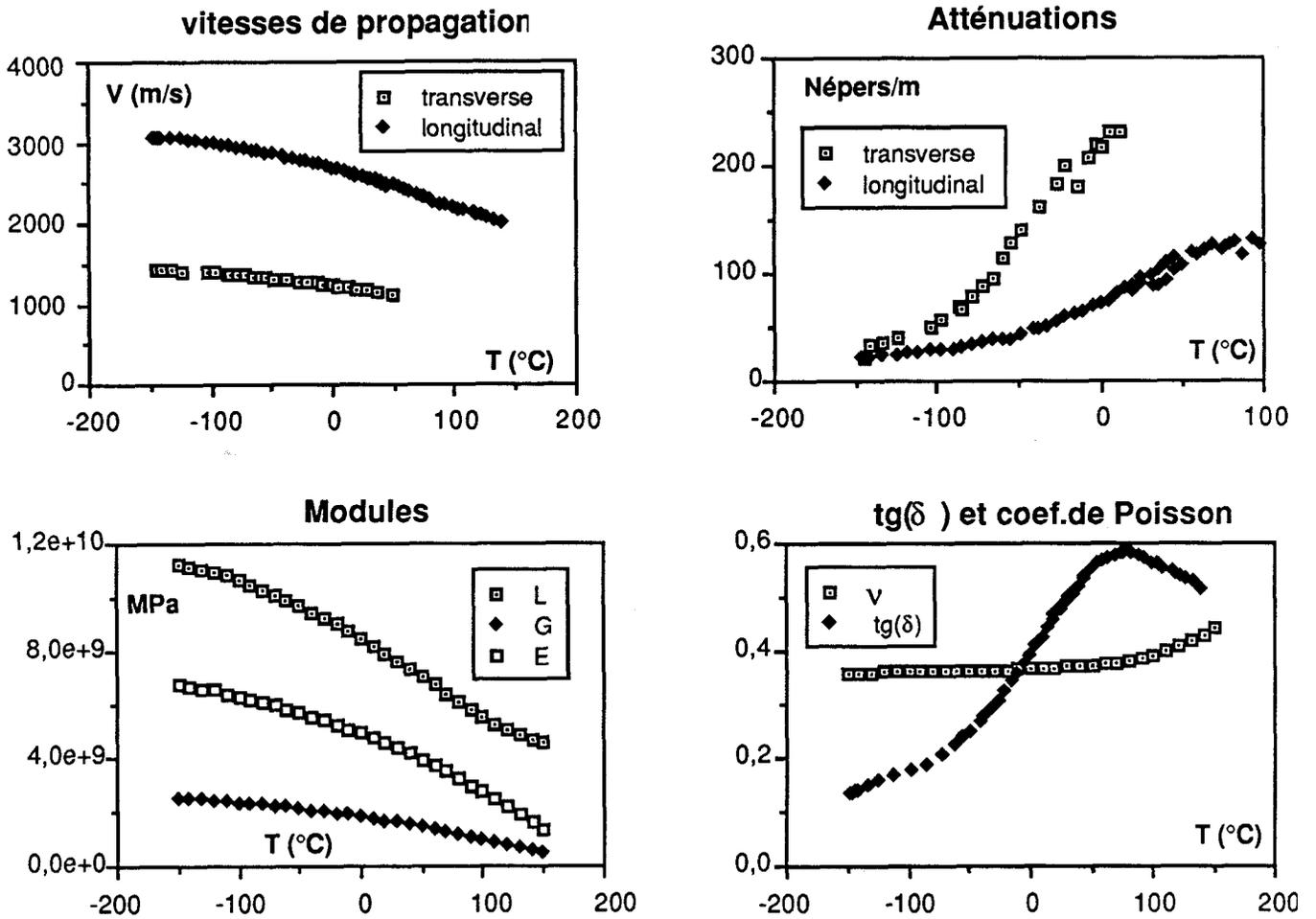


Figure II-4 : Courbes obtenues par la méthode ultra-sonore sur DGEBA-DDM.

Les résultats des mesures dynamiques sont regroupés dans les figures suivantes (II-5 à II-9). Pour chacun des réseaux étudiés et pour les fréquences de 7,8 Hz , 500 Hz et 1,5 MHz, nous reportons le logarithme des modules d'une part et la tangente de l'angle de perte d'autre part en fonction de la température.

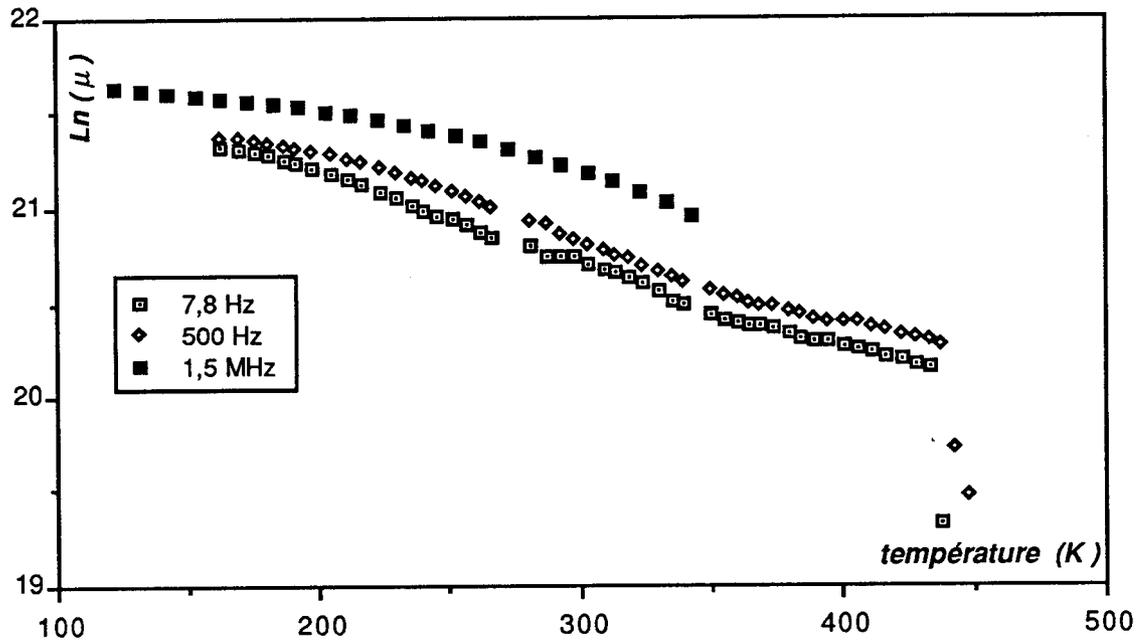
DGEBA-DDM

Figure II - 5 - a : Variation du module de cisaillement pour DGEBA-DDM

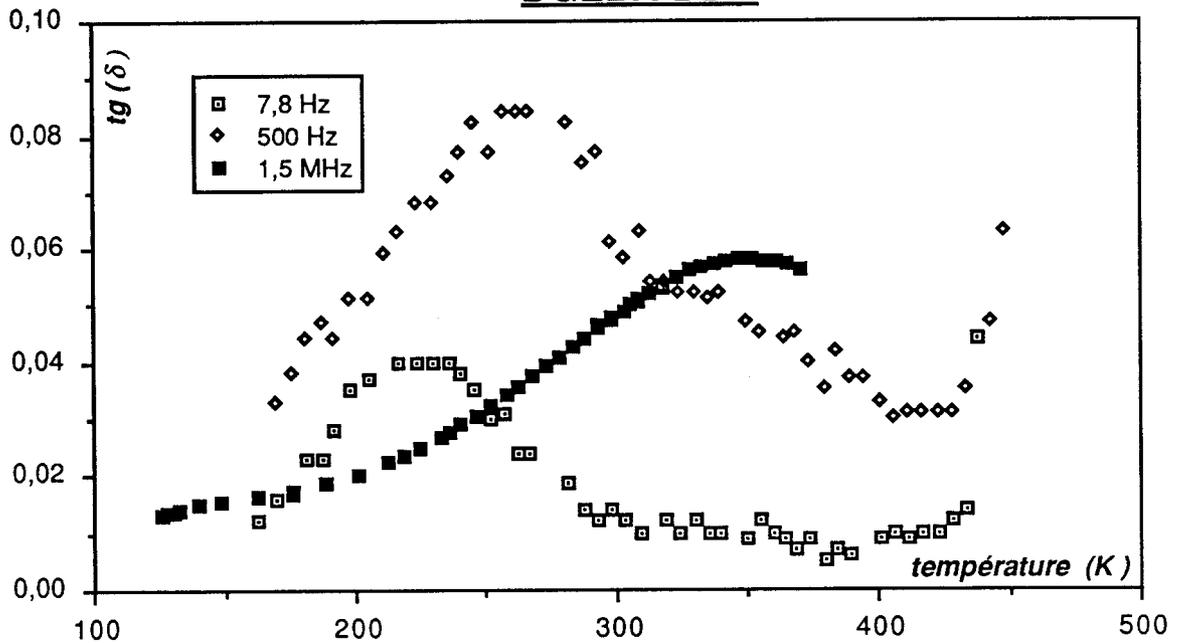
DGEBA-DDM

Figure II - 5 - b : Variation en fonction de la fréquence de la tangente de l'angle de perte .

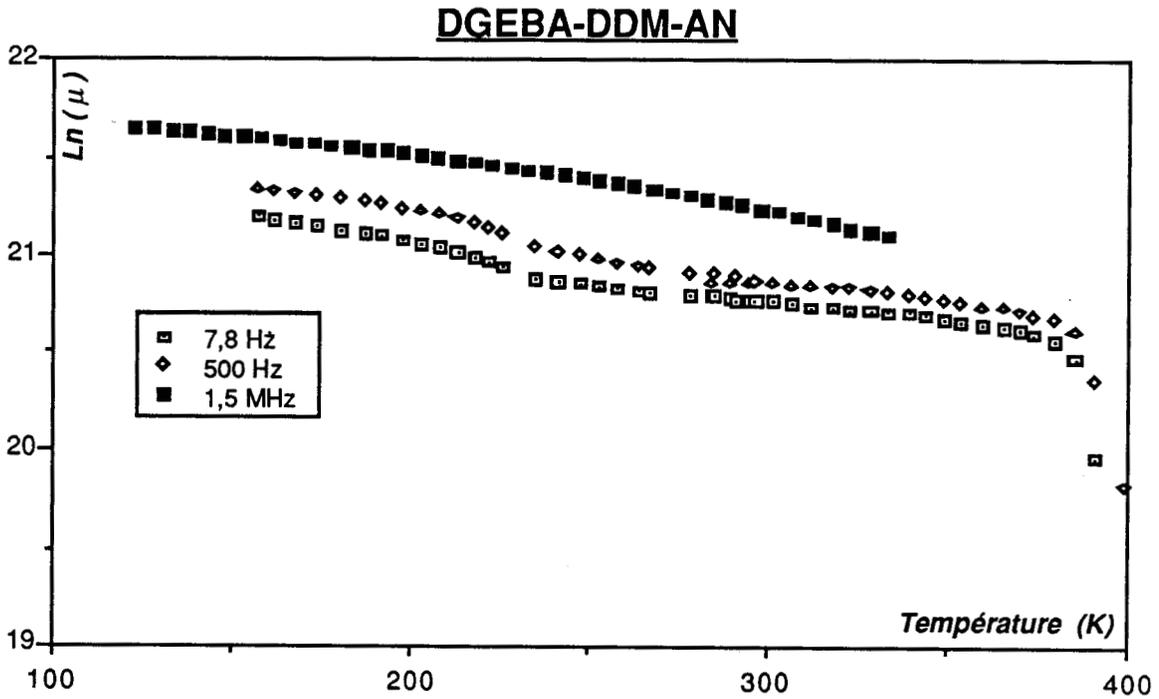


Figure II - 6 - a : Variation du module de cisaillement pour DGEBA-DDM-AN

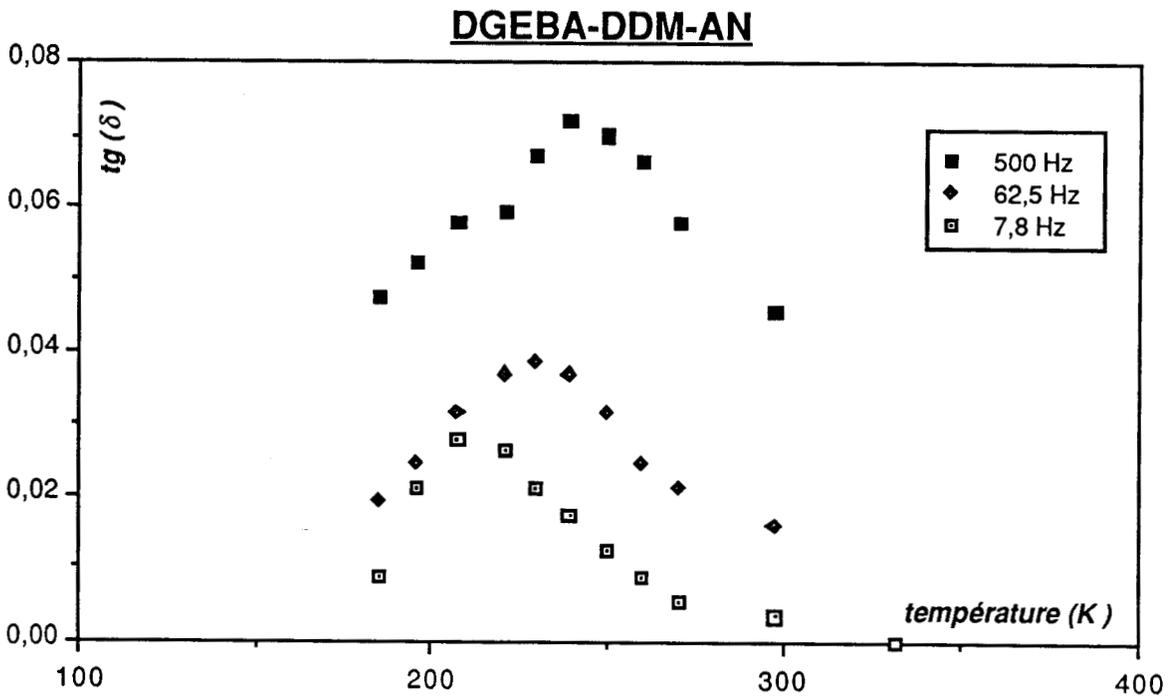


Figure II - 6 - b : Variation en fonction de la fréquence de la tangente de l'angle de perte

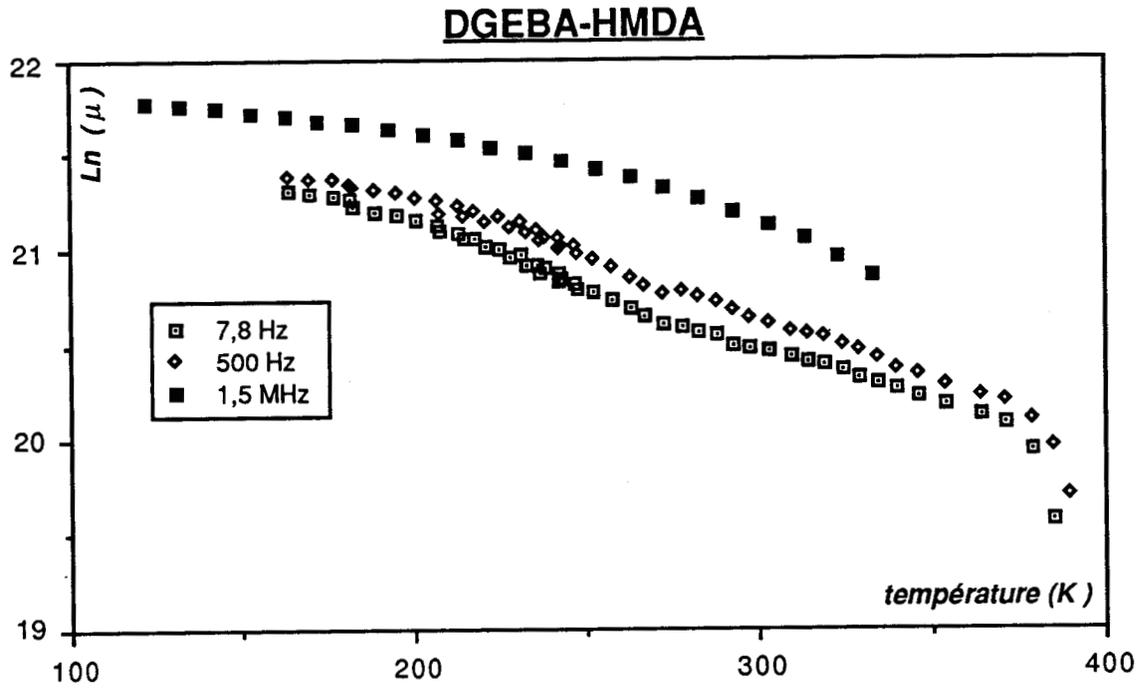


Figure II - 7 - a : Variation du module de cisaillement pour DGEBA-HMDA

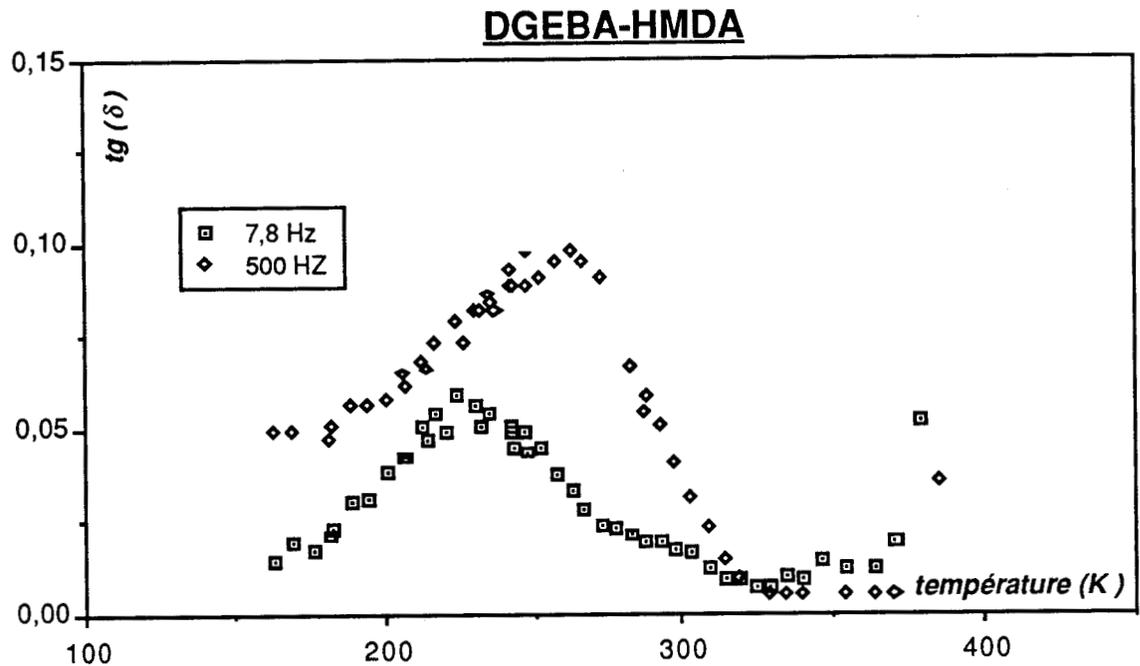


Figure II - 7 - b : Variation en fonction de la fréquence de la tangente de l'angle de perte

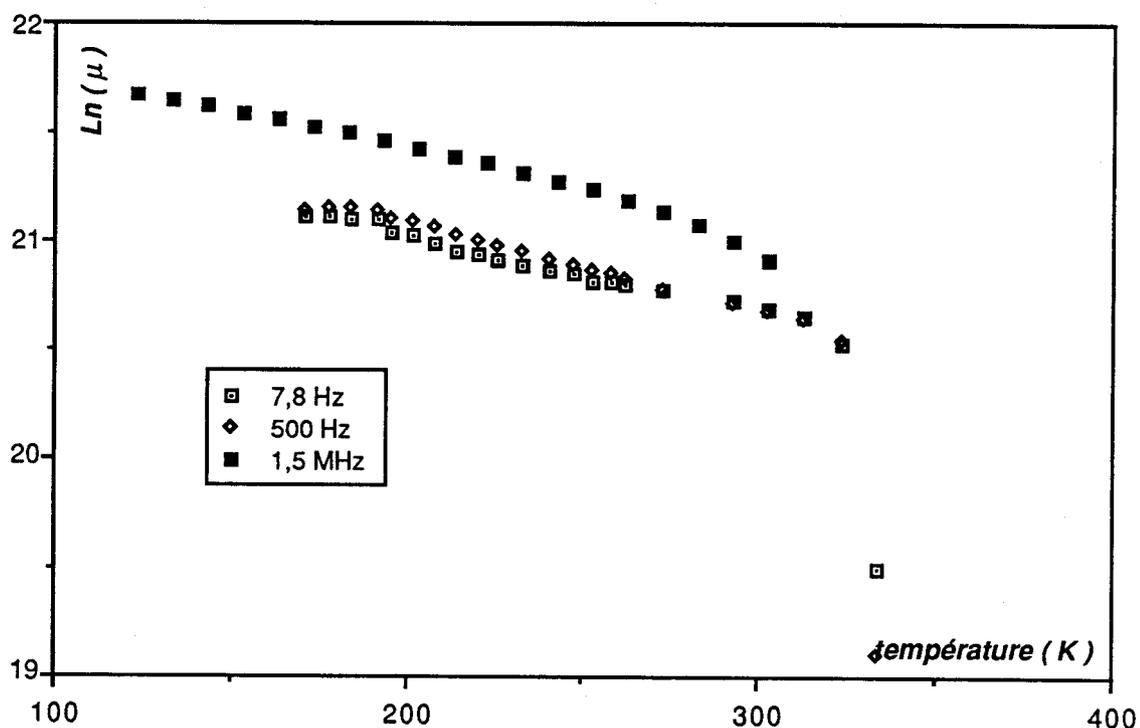
DGEBA-HMDA-HA

Figure II - 8 - a : Variation du module de cisaillement pour DGEBA-HMDA-HA

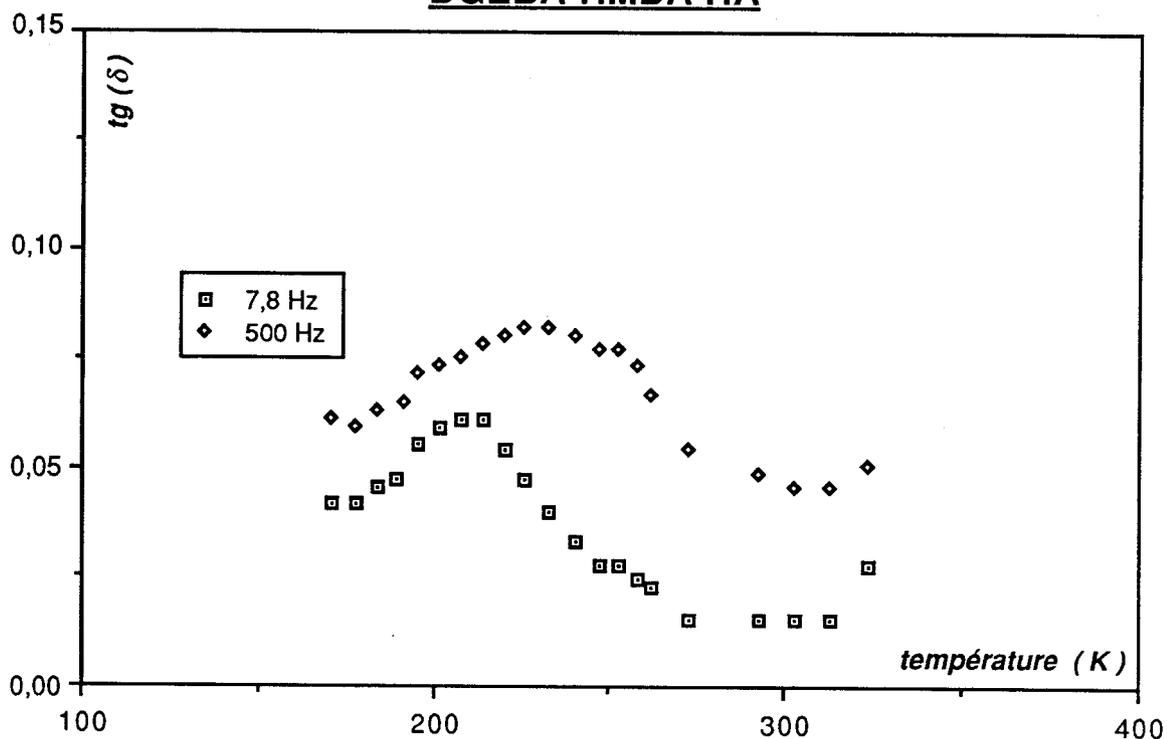
DGEBA-HMDA-HA

Figure II - 8 - b : variation en fonction de la fréquence de la tangente de l'angle de perte.

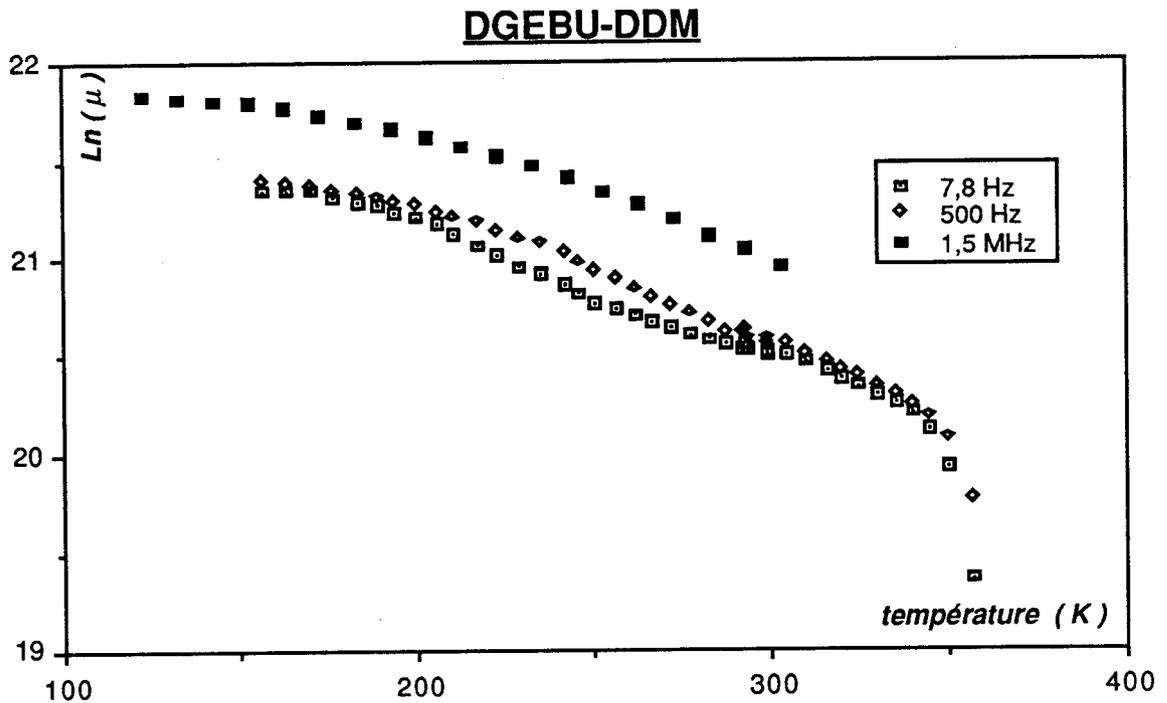


Figure II - 9 - a : Variation du module de cisaillement pour DGEBU-DDM

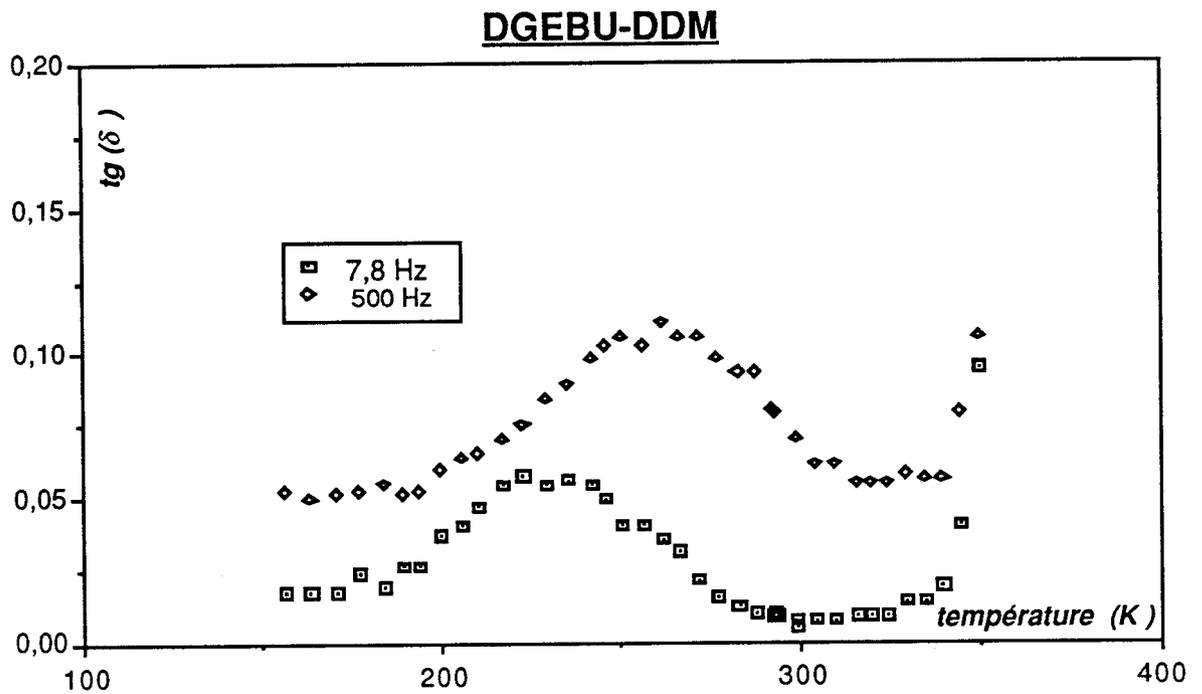


Figure II - 9 - b : Variation en fonction de la fréquence de la tangente de l'angle de perte

Nos résultats sont en bon accord avec les travaux cités précédemment (cf. synthèse bibliographique).

En particulier, nous observons le croisement des modules aux alentours de la température ambiante pour les réseaux de densités de réticulation différentes mais de durcisseurs analogues (fig. II- 10).

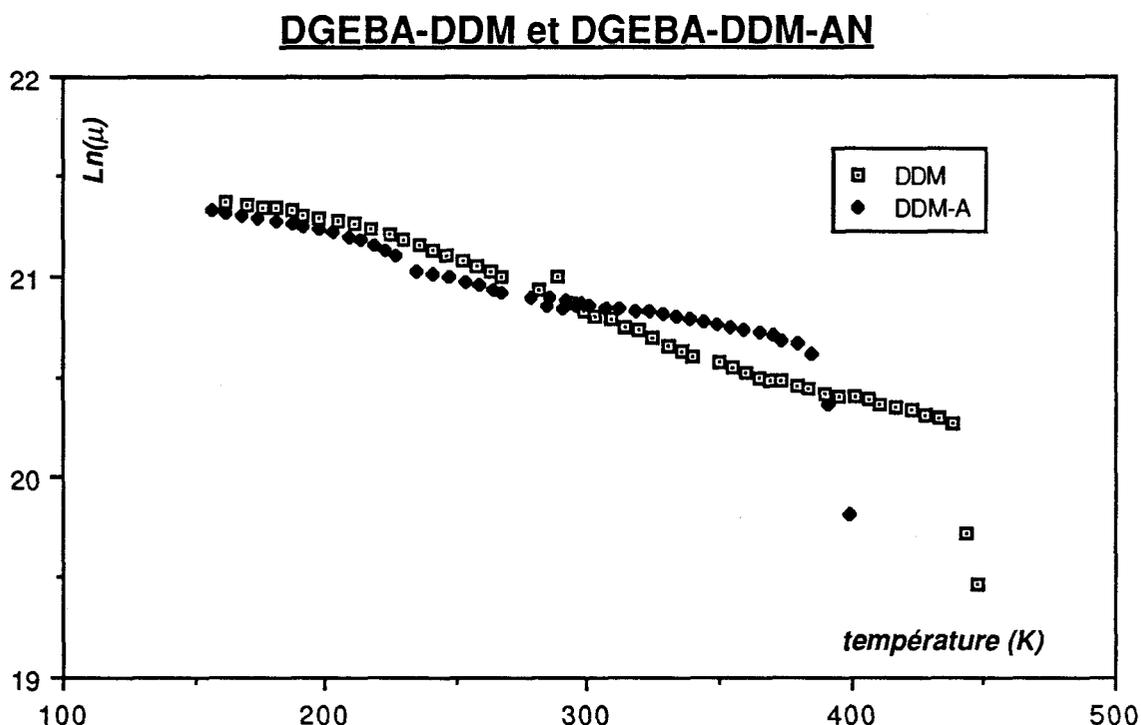


Fig. II-10 : Croisement des modules pour les réseaux de densités de réticulation différentes.

De la même manière, l'intensification du pic β et son étalement vers les hautes températures ont été observés sur les réseaux à durcisseurs aromatiques (fig. II-11) comme sur les réseaux à durcisseurs aliphatiques.

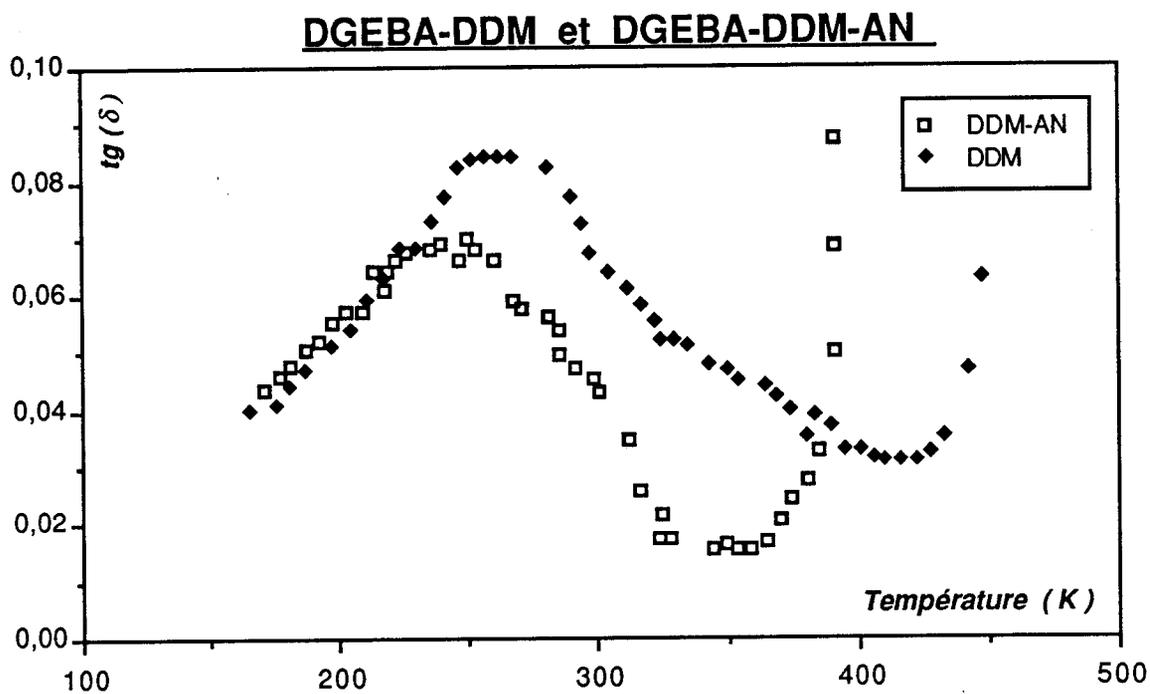


Figure II - 11 : comparaison des pic β à 500 Hz pour les réseaux + réticulés (DGEBA-DDM) et - réticulés (DGEBA-DDM-AN).

Ces résultats sont analogues à ceux publiés par Halary et col.[14] sur les mêmes réseaux pour des fréquences nettement inférieures. ($\nu = 0,1\text{Hz}$).

IV - ENERGIES D'ACTIVATION DES TRANSITIONS β .

A partir de la loi d'Arrhénius :

$$v = v_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_a}{kT}\right)$$

Nous pouvons donc déterminer l'énergie d'activation apparente à partir de la variation de la température du pic avec la fréquence.

Nous reportons, pour chacun des réseaux, les températures du sommet du pic β et les fréquences de mesure correspondantes. A ces résultats expérimentaux sont associés des résultats provenant de la littérature.

Nous obtenons un bon accord avec les résultats de Charlesworth [7] et de Halary et Col. [14] pour les enthalpies d'activation. Les différentes valeurs calculées sont regroupées dans le tableau I-1.

réseau	énergie (kJ/mol)
DGEBA-DDM	74
DGEBA-DDM-AN	56
DGEBA-HMDA	73
DGEBA-HMDA-HA	67
DGEBU-DDM	67

Tableau I-1 : énergie de la transition β pour les résines modèles

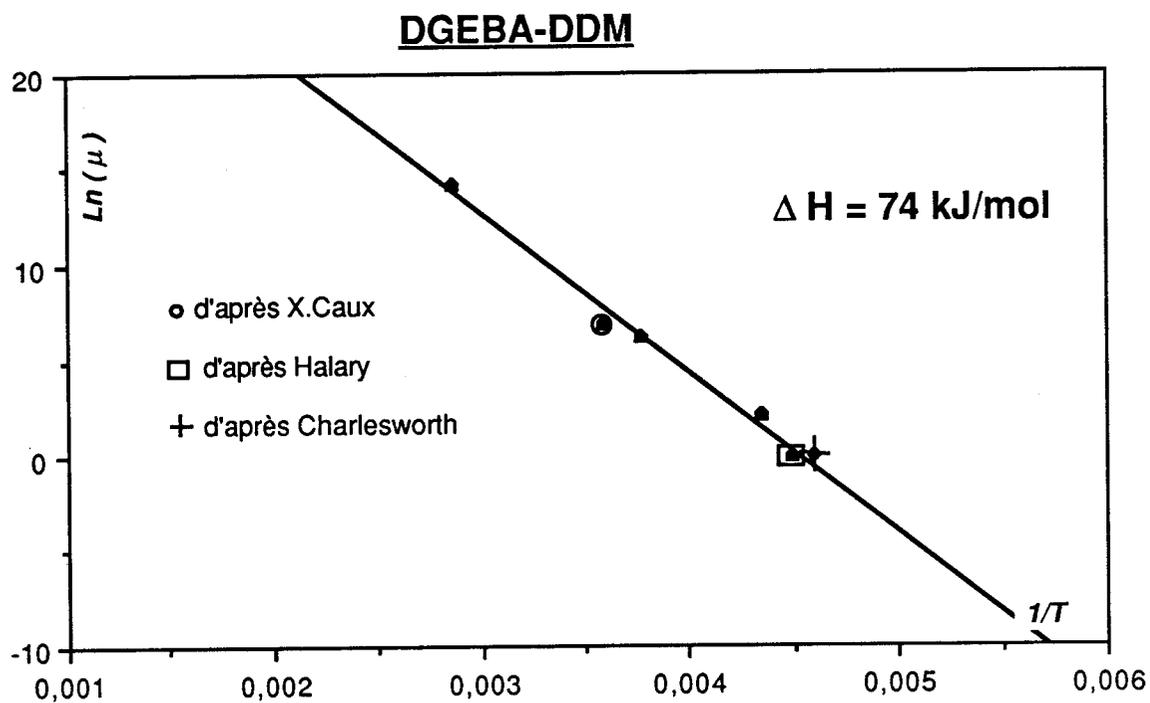


figure II - 12 : détermination de l'énergie de la transition β pour DGEBA-DDM

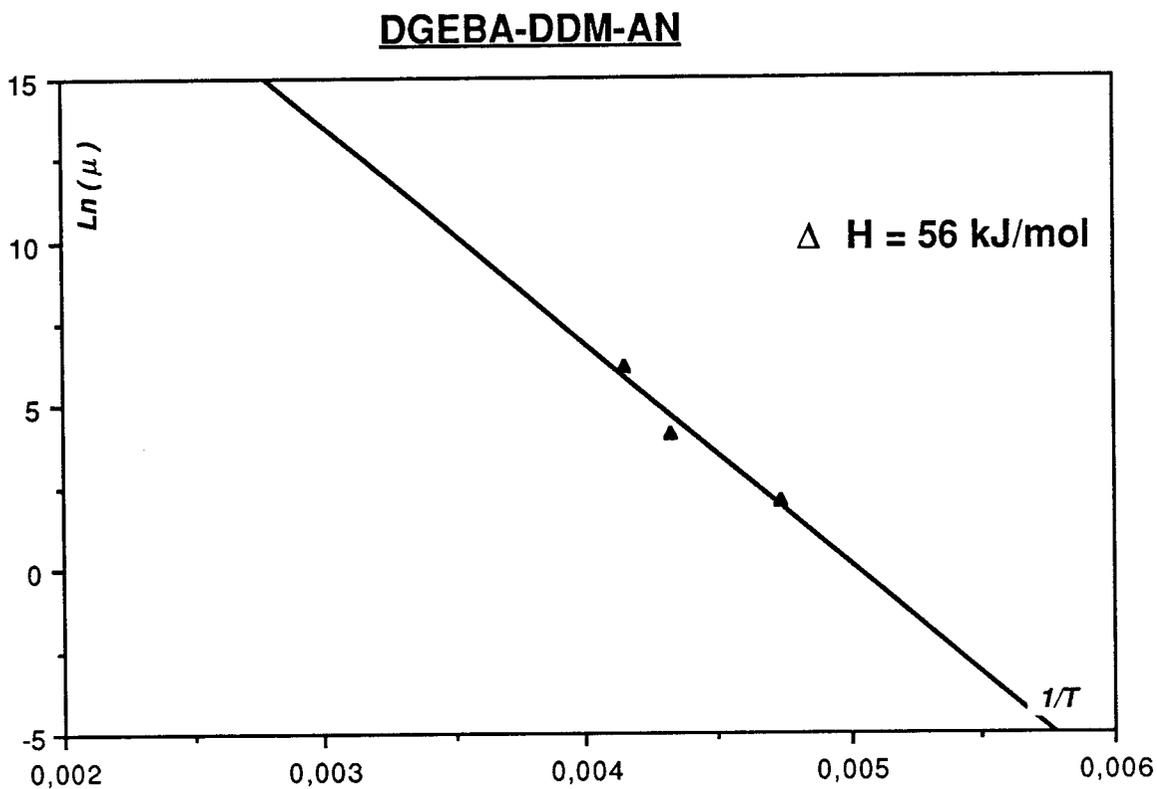


figure II - 13 : détermination de l'énergie de la transition β
pour DGEBA-DDM-AN

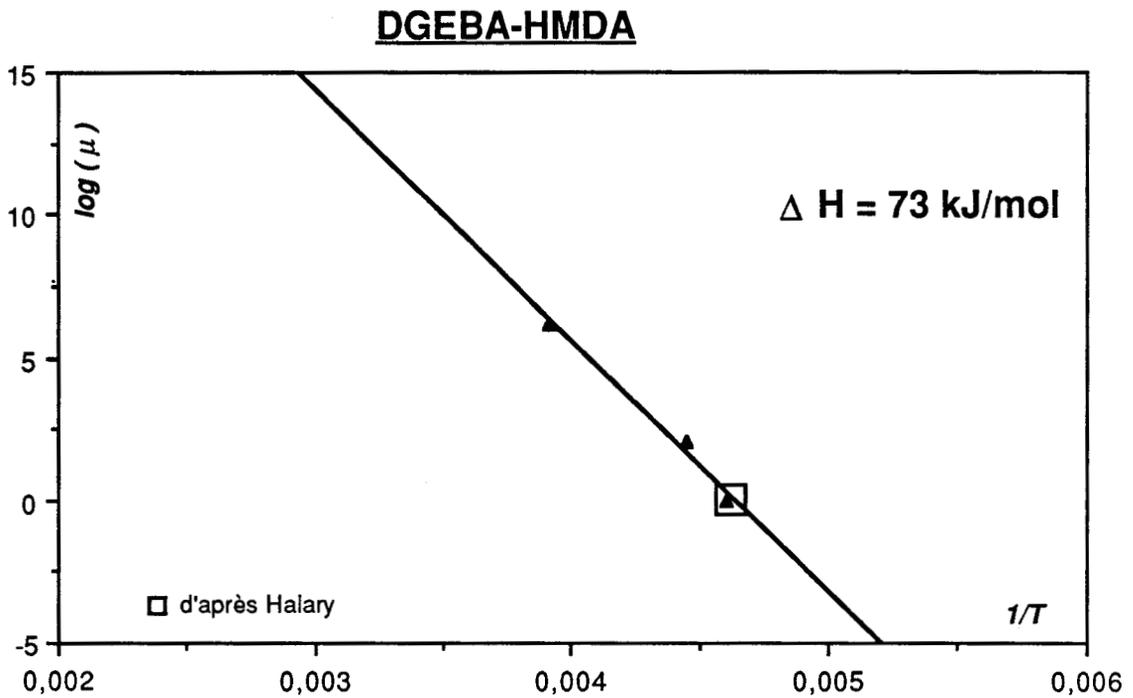


Figure II-14 : Détermination de l'énergie de la transition β pour DGEBA-HMDA

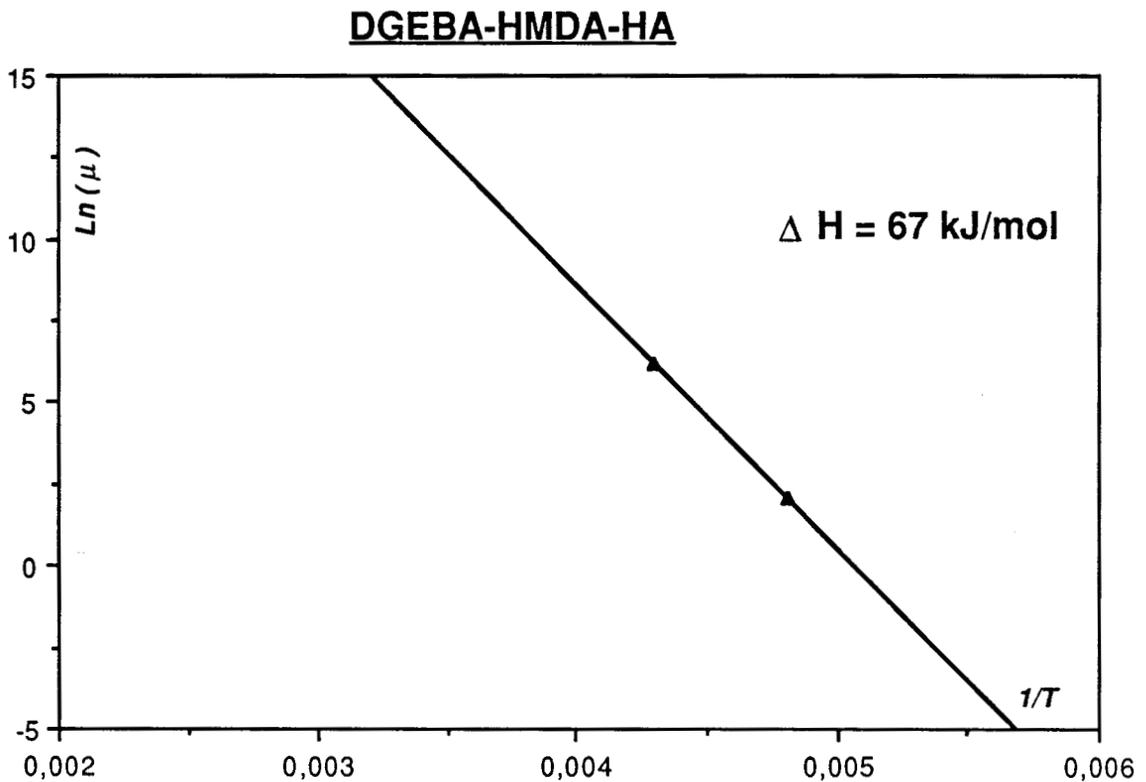


figure II - 15 : détermination de l'énergie de la transition β pour DGEBA-HMDA-HA

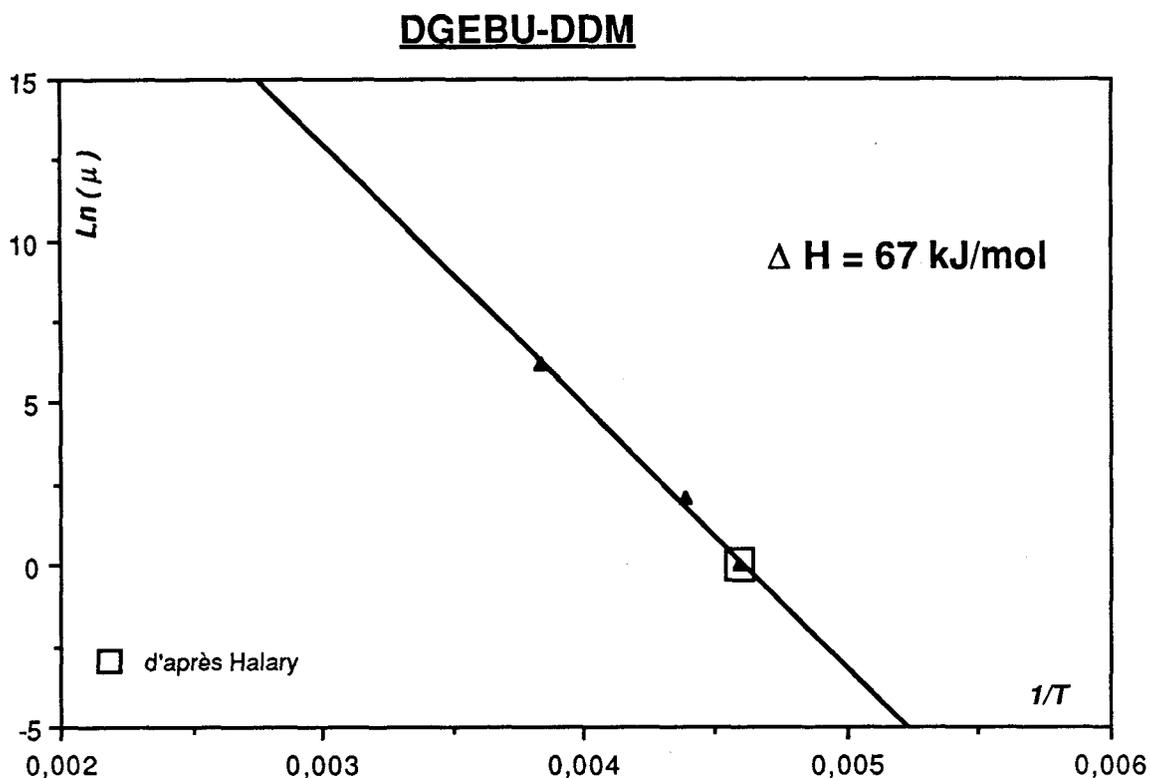


figure II - 16 : détermination de l'énergie de la transition β pour DGEBU-DDM

V - DISCUSSION.

L'observation des différentes courbes amène plusieurs conclusions.

L'analyse des résultats expérimentaux sur les réseaux modèles confirme que la relaxation β peut être associée au mouvement des unités hydroxyéthers $\text{CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-O-}$. En effet, ces motifs sont les seuls qui se retrouvent dans chacun des réseaux et la relaxation observée se situe toujours dans la même zone de température.

Nous notons que la relaxation β est très importante pour chacun des réseaux étudiés. Le pic de $\text{tg}(\delta)$ associé à cette transition a une large extension dans le domaine des températures (environ 100 K). Le bas du pic est localisé à une température à peu près constante pour les différents réseaux. (150K à 7,8Hz).

L'importance de la transition se voit également sur les pertes mécaniques qui y sont associées. Le module chute en effet d'environ 60 % lors du passage de cette transition.

La prédominance du rôle des hydroxyéthers ne doit pas faire négliger le caractère coopératif du mouvement avec les unités voisines. Dans un environnement plus favorable, les mouvements locaux sont libérés plus tôt. Nous observons alors un décalage de la température T_{\max} de la transition de quelques degrés comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

	dgeba-ddm	dgebu-ddm	dgeba-hmda
T_{β} (500Hz)	265 K	261 K	255

Tableau I-2

Nous examinerons au chapitre suivant l'implication de cette observation sur les phénomènes de plasticité.

Nous avons déjà évoqué de l'influence de la réticulation sur la transition β .

Les pics de transition β démarrent à la même température pour les deux types de réseaux. Celui qui correspond au réseau le plus réticulé est cependant plus intense et plus étalé en température ce qui indique que les mobilités moléculaires y sont plus importantes. Les mouvements des groupes moléculaires se répercutent dans tout le réseau du fait de la réticulation. Ces mobilités accrues par rapport au réseau moins réticulé entraînent une perte mécanique plus importante à la transition β . Ce comportement se retrouve pour les réseaux à durcisseurs aliphatiques DGEBA-HMDA-HA et DGEBA-HMDA et pour les réseaux à durcisseurs aromatiques DGEBA-DDM-AN et DGEBA-DDM à toutes les fréquences étudiées.

Nous verrons dans ce qui suit l'influence déterminante de la transition β sur les processus de déformation plastique de ces matériaux.

Les motifs moléculaires mis en jeu lors de la transition β sont les mêmes pour chacun des réseaux, à savoir les groupements hydroxyéthers. La

topologie des réseaux intervient ensuite pour décaler le maximum du pic en température, ceci en fonction des interactions plus ou moins importantes entre les hydroxyéthers et le reste du réseau.

REFERENCES

- 1 - N.G. MAC CRUM , B.E. READ, G. WILLIAMS - " Anelastic and Dielectric Effect in Polymeric Solids.", John Wiley and Sons (1967).
- 2 - B.E. READ, G.D. DEAN - éd. Adam Hilger L^{td}, Bristol (1978).
- 3 - R.F. BOYER - Polym. Eng. Sci., **8**, (1968), 161.
- 4 - J. HEIJBOER - Intern. J. Polym. Mater. , **6** , (1977), 11.
- 5 - F.R. DAMMONT, T.K. KWEI - J. Polym. Sci., Part A2, **6** (1968), 457-462.
- 6 - M. OCHI, M.OKAZAKI, M.SHIMBO - J. Polym. Sci, Polym. physics ed. , **20**, 689-699 (1982).
- 7 - J.M. CHARLESWORTH - Polym. Eng. Sci., February, 1988, **28**, n°4.
- 8 - L. MONNERIE, F. LAUPRETRE, B. JASSE - Contrat DRET n° 84/168, rapport final, Paris , 1987.
- 9 - T. TAKAHAMA, P.H. GEIL - J. Appl. Polym. Sci., physic ed, **20**, (1982) 689-699 .
- 10 - J. G. WILLIAMS - J Appl. Polym. Sci., **23**, (1979) 3433-3444 .
- 11 - E.F. CUDDILY, J. MOACANIN - J. Polym. Sci, A-2, **8**, (1970), 1627.
- 12 - O.DELATYCKI, J.C. SHAW, J.G. WILLIAMS - J. Polym. Sci. , A-2, **7**, (1969), 753.
- 13 - S.CUKIERMAN, R.P. EUSTACHE, J.L.HALARY, F.LAUPRETRE, L. MONNERIE - Contrat DRET 87/140, rapport de synthèse final, Paris, 1990.

14 - S.CUKIERMAN, J.L. HALARY, L. MONNERIE - Bulletin de la Société de Chimie, GFP- Namur, 1990.

15 - P. FRANÇOIS, F. FERNAGUT, J.M. LEFEBVRE, B. ESCAIG - GFP-AMAC (à paraître).

Chapitre III

Plasticité :

Analyse au seuil d'écoulement plastique

I - ACTIVATION THERMIQUE DE LA DEFORMATION	43
I-1 Introduction	43
I-2 Expression de la contrainte σ_a	46
I-3 Analyse thermodynamique.....	47
I-4 Formulation cinétique.....	49
I-5 Grandeurs opérationnelles.....	51
I-5-1 Volume d'activation opérationnel.....	51
détermination.....	51
relation avec le volume d'activation.....	53
I-5-2 Enthalpie d'activation opérationnelle.....	53
I-5-3 Détermination de la contrainte au seuil d'écoulement.....	54
 II - CONTRAINTE AU SEUIL D'ECOULEMENT PLASTIQUE.....	 56
II-1 Allure des courbes contrainte-déformation.....	57
II-2 Courbes $\sigma_y(T)$	57
II-3 Volumes d'activation.....	60
II-4 Discussion.....	63
II-5 Estimation de la contrainte interne. Notion de température athermique.....	64
 III - ENERGIE LIBRE D'ACTIVATION.....	 72
III-1 Première méthode de calcul.....	72
III-2 Seconde méthode de calcul.....	73
III-3 Détermination de ΔG_a pour les réseaux modèles.....	74
III-4 Fréquence d'activation	79
III-5 Mécanismes de plasticité.....	80
 REFERENCES.....	 84

I - ACTIVATION THERMIQUE DE LA DEFORMATION

I-1 Introduction

La déformation plastique des matériaux polymères est en général un phénomène hétérogène qui peut intervenir à la fois par formation de microcraquelures (crazes) ou par cisaillement plus ou moins localisé.

La formation de crazes intervient pour des sollicitations en tension et est généralement suivie par une rupture rapide par fissuration sans qu'une partie notable de l'échantillon ne soit atteinte par la déformation plastique.[1]

En compression, nous nous intéressons donc uniquement à la déformation plastique induite par la formation de bandes de cisaillement.

Il existe plusieurs façons d'appréhender la déformation plastique.

Bauwens a une approche rhéologique [2] qui fournit des équations fiables en modélisant la déformation plastique à partir de spectres de relaxation. Si cette approche met bien en évidence le rôle des mouvements moléculaires sur l'évolution du comportement plastique, elle n'est cependant pas en mesure de préciser les paramètres physiques caractéristiques des mécanismes élémentaires de déformation.

Nous avons choisi de considérer la déformation plastique en termes de nucléation et de propagation de défauts dans l'arrangement des chaînes macromoléculaires comme la plupart des modèles traitant de la plasticité des matériaux amorphes.[3,4,5,6]

La présence de ces défauts a été suggérée par des expériences de diffusion des neutrons.[7]

Ce concept de défauts mobiles rejoint la notion de dislocation développée pour les solides cristallins. En fait, les défauts rencontrés dans les matériaux amorphes peuvent être décrits comme des dislocations de Somigliana comme l'a montré Li [6]

Dans cette optique, le formalisme utilisé pour les matériaux cristallins a

été transposé avec succès au cas des matériaux polymères amorphes et semi-cristallins[8,9,10,11] et également au cas des réseaux réticulés [12,13]

Lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte σ_a , les chaînes macromoléculaires subissent des distorsions.

Tant que la contrainte reste suffisamment faible, cette distorsion des chaînes est réversible et homogène au sein du matériau. C'est le stade élastique de la déformation.

Lorsque la contrainte appliquée augmente, l'accommodation du matériau à la déformation ne peut plus se faire de manière homogène. Il y a cisaillement de certaines parties des chaînes et donc formation de défauts mobiles dans l'arrangement moléculaire. C'est le stade de nucléation des défauts ou stade pré-plastique de la déformation. Dans cette région de la courbe contrainte déformation, le défaut créé se développe jusqu'à atteindre une taille critique V_c . Parallèlement, la présence de défauts de plus en plus nombreux va induire dans le matériau un champ de contraintes internes, σ_i , qui s'oppose à la création de nouveaux défauts. De plus, les nouveaux défauts se développent dans les zones les moins favorables du matériau.

A partir d'un moment, la propagation des défauts déjà existant dans le matériau devient énergétiquement plus favorable que la nucléation de nouveaux défauts dans des zones plus denses du matériau. Nous entrons alors dans une phase où la propagation des défauts joue un rôle de plus en plus important. L'écoulement plastique correspond au moment où la propagation des défauts est devenu le mécanisme prépondérant.

La rigidité des chaînes, les enchevêtrements, les noeuds de réticulation sont autant d'obstacles à la propagation des microbandes de cisaillement. Ces obstacles peuvent être représentés par des barrières énergétiques que le défaut doit franchir pour pouvoir se propager. Ce phénomène de franchissement d'une barrière de potentiel est fortement activé par les fluctuations thermiques et par l'application d'une contrainte. Les microbandes de cisaillement se propagent jusqu'à former des bandes de cisaillement plus ou moins diffuses. Au-delà de l'écoulement plastique, l'interaction entre ces bandes amène un durcissement du matériau. On atteint ensuite un stade

d'endommagement puis la rupture du matériau.

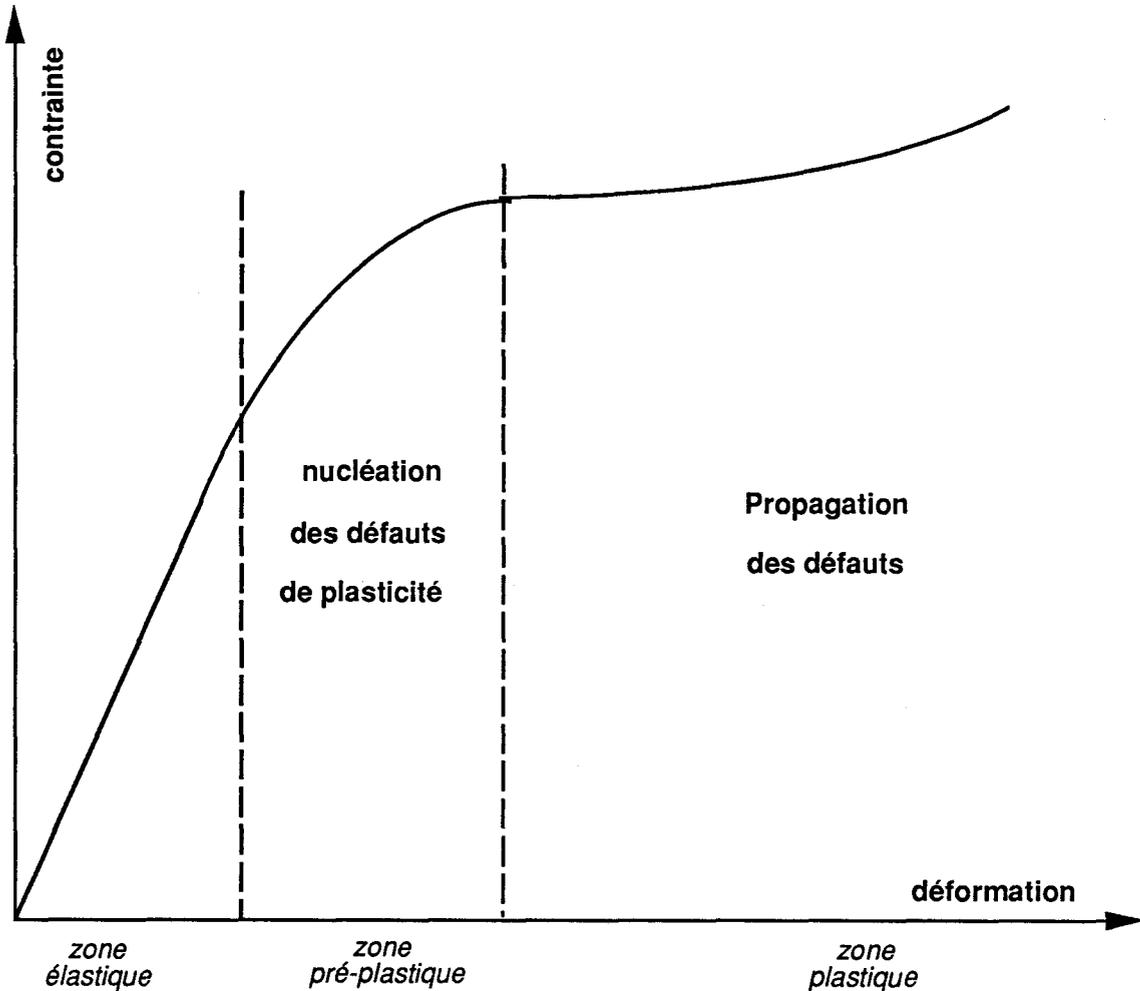


Figure III-1 : localisation des différents stades de la déformation.

Le volume balayé lors du passage d'un défaut d'une position d'équilibre à une autre est le volume d'activation. Ce volume est défini comme :

$$V_a = \frac{-\partial \Delta G_a}{\partial \sigma} \quad \text{où } \Delta G_a(\sigma, T) \text{ représente la variation d'énergie libre}$$

lors du saut du défaut.

Associée à la mesure de la contrainte au seuil d'écoulement plastique, cette quantité permet de caractériser la facilité de la propagation et les mécanismes mis en jeu lors de la déformation plastique.

I-2 Expression de la contrainte σ_a

La nucléation des défauts crée un champ de contraintes internes σ_i . Ce champ de contraintes est directement lié au nombre de défauts, donc à la déformation plastique ε_p . Il varie avec la température comme le module de cisaillement, donc très faiblement en dehors des zones de transitions caractéristiques de l'activation de mobilités moléculaires. Cependant, les propriétés mécaniques des polymères sont dans une large mesure dépendantes de la température [14,15].

Il convient donc d'écrire la contrainte appliquée sur le matériau comme la somme de deux termes [6,16]:

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

- σ_i est la contrainte interne définie précédemment. Elle rend compte des interactions à longue portée entre les défauts présents dans le matériau.

- σ^* est la contrainte effective. Elle représente la partie thermiquement activée de la contrainte. C'est la contrainte effectivement disponible pour le défaut lors du franchissement des obstacles locaux.

Alors que la contrainte interne σ_i est un terme global, la contrainte effective σ^* a une contribution très localisée et est directement liée à la taille d'un défaut de plasticité.

On peut schématiser les différentes contributions qui affectent le franchissement d'un obstacle localisé par un défaut de plasticité au cours de la propagation de la manière suivante (fig.III-2).

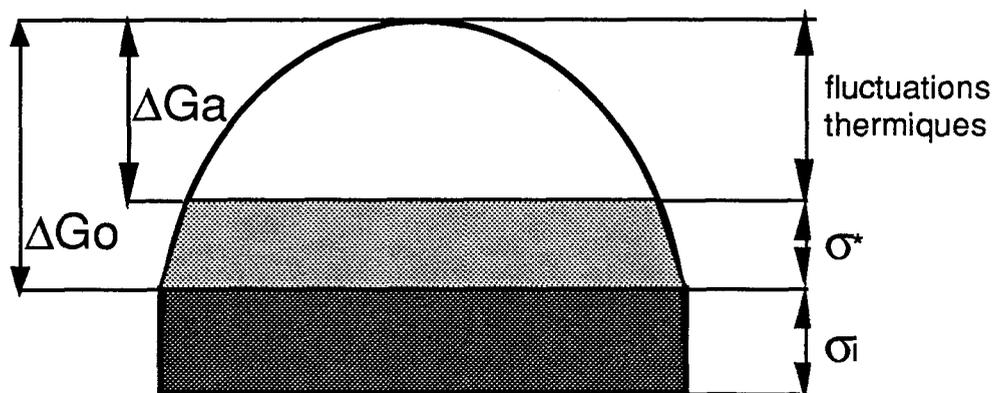


Fig.III-2 :Schématisation des contributions amenant au franchissement d'une barrière d'énergie.

La contrainte appliquée doit d'abord vaincre le champ de contraintes internes σ_i . Pour que les défauts puissent ensuite se propager dans le matériau, il est nécessaire qu'il y ait un apport énergétique supplémentaire. La contrainte effective fournira une partie de cette énergie tandis que l'autre partie est apportée par les fluctuations thermiques.

I-3 Analyse thermodynamique.

Directement dérivée des concepts de la métallurgie physique, une analyse thermodynamique de la déformation plastique au seuil d'écoulement a été développée. Elle permet de caractériser un processus de déformation thermiquement activé par son énergie et son extension spatiale.

Nous ne présentons dans ce mémoire que les éléments indispensables à la compréhension de la méthode. L'analyse a été décrite de manière plus complète dans de nombreuses publications auxquelles le lecteur pourra se référer pour de plus amples informations.[6,10,17,18]

Les temps caractéristiques des réarrangements moléculaires dans les polymères solides sont d'environ 100 s [10] . Avec une fréquence de l'ordre de 10^{-4} s^{-1} [17] dans les solides pour l'événement activé thermiquement (franchissement d'une barrière de potentiel due à la présence d'un obstacle) , on peut considérer que le système est dans un état de quasi-équilibre. L'application des relations de la thermodynamique est alors pleinement

justifiée.

La vitesse de déformation plastique peut être exprimée par une loi d'Arrhénius :

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_a(\sigma_a - \sigma_i, T)}{kT}\right)$$

Les défauts nucléés lors du stade pré-plastique vont se propager dans le matériau sous l'effet de la contrainte et des fluctuations thermiques et conduire à l'écoulement plastique.

Dans le cas où le terme pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_0$ ne dépend pas ou faiblement de la température et de la contrainte appliquée, l'inversion de l'équation conduit à :

$$\Delta G_a = \alpha kT \text{ avec } \alpha = \log\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}_p}\right)$$

L'analyse thermodynamique au seuil d'écoulement plastique nous permet d'accéder expérimentalement à la variation de ΔG_a avec la température.

Tant que cette variation est linéaire, le processus thermiquement activé est unique et correspond à un mécanisme moléculaire déterminé.

L'énergie libre ΔG_a , fonction de la contrainte appliquée et de la température, définit la barrière d'énergie représentative de l'obstacle localisé qui s'oppose à la propagation des défauts de plasticité. Elle permet de caractériser le processus élémentaire de la déformation.

Outre l'énergie d'activation ΔG_a , deux paramètres importants de l'analyse sont également accessibles :

$$\Delta S_a = -\left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial T}\right)_{P, \sigma, \text{Structure}} : \text{l'entropie d'activation.}$$

$$V_a = - \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma} \right)_{P,T,Structure} : \text{le volume d'activation.}$$

L'entropie d'activation est principalement liée à la variation avec la température des constantes élastiques.

V_a reflète l'extension spatiale de la zone où les motifs moléculaires subissent des fluctuations thermiques cohérentes qui amènent au franchissement des obstacles et donc à la propagation des défauts.

La détermination expérimentale des paramètres d'activation permet de caractériser le processus thermiquement activé. Les relations entre ces paramètres et les grandeurs expérimentales sont explicitées au paragraphe I-5 de ce mémoire.

I-4 Formulation cinétique.

La vitesse de propagation plastique, produite par le développement des germes de cisaillement ayant atteint une taille critique, peut s'exprimer à partir d'une formulation générale d'écoulement activé :

$$\dot{\epsilon}_p = \epsilon_0 N V_{\text{d\u00e9f}}$$

N est le nombre de sites d'activation c'est à dire le nombre de sites du matériau où le défaut est bloqué par un obstacle.

ϵ_0 est la déformation élémentaire moyenne due à un événement d'activation c'est à dire la déformation engendrée par le passage d'un défaut d'une position d'équilibre à la suivante.

$V_{\text{d\u00e9f}}$ est la fréquence d'activation élémentaire du franchissement des obstacles par les défauts. Cette fréquence représente le nombre de défauts qui réussissent l'expansion par unité de temps.

Elle peut être écrite sous la forme du produit de deux termes :

$$v_{\text{déf}} = v_N \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right)$$

v_N est la fréquence de vibrations corrélées du groupe d'atomes impliqués dans l'événement élémentaire de déformation. Elle est estimée à $\frac{v_D}{10}$ où v_D représente la fréquence de Debye (10^{13} s^{-1}) [18].

$\exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right)$ exprime la probabilité du franchissement d'un obstacle par un défaut, c'est à dire la probabilité d'une fluctuation locale d'énergie supérieure ou égale à ΔG_a .

En remplaçant $v_{\text{déf}}$ par sa valeur dans l'expression de la vitesse de déformation plastique $\dot{\epsilon}_p$, nous obtenons :

$$\dot{\epsilon}_p = \epsilon_0 N v_N \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right)$$

soit en inversant la relation :

$$\Delta G_a = -kT \log\left(\frac{\dot{\epsilon}_p}{\epsilon_0 N v_N}\right)$$

Lorsqu'un mécanisme thermiquement activé unique contrôle la déformation, la variation de ΔG_a avec la température est une droite passant par l'origine et de pente $p = \alpha k$.

Dans ce cas, la fréquence d'activation $v_{\text{déf}}$ est accessible à partir de la connaissance de la variation de ΔG_a avec la température par :

$$v_{\text{déf}} = v_N \exp\left(\frac{-P}{k}\right)$$

Cependant, la détermination expérimentale de ΔG_a , explicitée plus loin, requiert la connaissance de la variation du module de cisaillement μ en

fonction de la température. Nous avons vu que cette quantité varie avec la fréquence de sollicitation.

L'autocohérence de l'analyse nécessite d'avoir une concordance entre la fréquence de sollicitation utilisée pour déterminer le module élastique, v_{mes} , et la fréquence d'activation représentant la fraction de germes franchissant l'obstacle par unité de temps, $v_{d\acute{e}f}$.

Cette fréquence $v_{d\acute{e}f}$ est inconnue à priori. Cependant, les deux termes v_{mes} et $v_{d\acute{e}f}$ ne sont pas indépendants. Expérimentalement, plus v_{mes} est important et plus $v_{d\acute{e}f}$ est faible.

La détermination de la réponse dynamique du matériau pour différentes fréquences de sollicitation permet par un traitement itératif de cerner $v_{d\acute{e}f}$ [10]. La cohérence de l'analyse est considérée comme atteinte lorsque $v_{d\acute{e}f}$ et v_{mes} diffèrent de moins d'un ordre de grandeur.

I-5 Grandeurs opérationnelles.

I-5 -1 Volume d'activation opérationnel

Cette quantité représente la sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte :

$$V_0 = kT \left(\frac{\partial \log(\dot{\epsilon}_p)}{\partial \sigma} \right)_{T, \text{structure}}$$

détermination

Le volume expérimental est déterminé grâce à un essai de relaxation simple de la contrainte. Cet essai permet de découpler les composantes élastiques et plastiques de la déformation.

Au cours d'un test de déformation à vitesse imposée, la déformation totale est maintenue constante. L'échantillon continue à se déformer par transfert de l'énergie élastique en énergie plastique. La contrainte diminue donc avec le temps. Nous obtenons alors la relation suivante :

$$\dot{\varepsilon}_{\text{tot}} = 0 = \dot{\varepsilon}_p + \dot{\varepsilon}_{\text{él}} = \dot{\varepsilon}_p + \frac{\dot{\sigma}}{M}$$

où M représente le module élastique de l'ensemble "échantillon + machine" .

Nous supposons que la vitesse de déformation plastique obéit à la loi :

$$\dot{\varepsilon}_p = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right)$$

Un développement limité de $\dot{\varepsilon}_p$ par rapport à la contrainte aux premiers instants de la relaxation et la connaissance de l'expression du volume d'activation opérationnel permettent d'obtenir la loi classique de relaxation de la contrainte :

$$\Delta\sigma = \frac{-kT}{V_0} \log\left(\frac{t}{c} + 1\right)$$

où c est une constante de temps égale à : $\frac{kT}{MV_0\dot{\varepsilon}_p}$

Cette relation ne tient pas compte de la variation de la sous-structure de défauts pendant la relaxation. Ce phénomène est pris en compte par l'introduction d'un terme de durcissement $\frac{V_0 K}{M}$ où K est le facteur de consolidation plastique (voir chapitre suivant) . La relation devient alors :

$$\Delta\sigma = \frac{-kT}{V_{\text{exp}}} \log\left(\frac{t}{c'} + 1\right)$$

en remplaçant V_0 par $V_{\text{exp}} = V_0\left(1 + \frac{K}{M}\right)$

Le volume expérimental est égal au volume d'activation lorsque le durcissement est nul. Ainsi, au seuil de plasticité $V_{\text{exp}} = V_0$.

relation avec le volume d'activation.

Le volume d'activation V_a est défini comme :

$$V_a = -\left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma}\right)_{P,T,Structure}$$

On peut donc exprimer V_o en fonction de V_a :

$$V_o = kT \left(\frac{\partial \log(\dot{\epsilon}_p)}{\partial \sigma}\right)_{T,structure} = V_a + kT \left(\frac{\partial \log(\dot{\epsilon}_o)}{\partial \sigma}\right)_{T,structure}$$

Dans le cas où le terme pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_o$ est indépendant de la contrainte, le volume opérationnel est donc égal au volume d'activation.

Ainsi donc, au seuil de plasticité l'essai de relaxation de la contrainte permet d'accéder directement au volume d'activation, sous réserve que le terme pré-exponentiel ne dépende pas de la contrainte. Ce volume représente la taille de la zone impliquée dans le cisaillement élémentaire [19].

I-5-2 Enthalpie d'activation opérationnelle.

L'enthalpie d'activation opérationnelle représente la sensibilité de la vitesse de déformation plastique à la température.

$$\Delta H_o = kT^2 \left(\frac{\partial \log(\dot{\epsilon}_p)}{\partial T}\right)_{\sigma,structure}$$

On montre aisément que ΔH_o est relié à l'enthalpie d'activation par :

$$\Delta H_o = \Delta H_a + kT^2 \left(\frac{\partial \log(\dot{\epsilon}_o)}{\partial T}\right)_{\sigma,structure}$$

$\Delta H_0 = \Delta H_a$ dans l'hypothèse où le terme pré-exponentiel $\dot{\epsilon}_0$ ne dépend pas de la température.

L'enthalpie d'activation opérationnelle peut être exprimée en fonction du volume d'activation opérationnel :

La vitesse de déformation ne dépendant que de la température et de la contrainte nous pouvons écrire :

$$d\log(\dot{\epsilon}_p) = \left(\frac{\partial \log(\dot{\epsilon}_p)}{\partial \sigma} \right) d\sigma + \left(\frac{\partial \log(\dot{\epsilon}_p)}{\partial T} \right) dT$$

soit
$$d\log(\dot{\epsilon}_p) = \frac{V_0}{kT} d\sigma + \frac{\Delta H_0}{kT^2} dT$$

lors d'un essai de relaxation de la contrainte, on a donc :

$$\Delta H_0 = -TV_0 \frac{d\sigma}{dT}$$

I-5-3 Détermination de la contrainte au seuil d'écoulement.

Le calcul de l'énergie d'activation rend indispensable la connaissance de la contrainte au seuil d'écoulement. La détermination de cette grandeur peut parfois poser un problème. En effet les résines ont des comportements différents au seuil d'écoulement plastique. Ceci rend nécessaire une détermination cohérente de la contrainte σ_y pour toutes les résines et toutes les températures étudiées. Le seuil d'écoulement doit marquer le passage du stade de nucléation prédominante en stade de propagation. Sa définition habituelle comme "contrainte à partir de laquelle la déformation ne s'annule plus lorsque la contrainte appliquée est annulée" [20] ne s'applique pas dans le cas des matériaux fortement anélastiques.

Il a été observé dans ce cas [21] que le volume d'activation expérimental devient constant lorsque la sous-structure des défauts ne varie plus sensiblement. Le seuil d'écoulement plastique est alors la contrainte σ_y qui

correspond à la déformation à partir de laquelle le volume se stabilise.

Parmi les réseaux étudiés dans ce mémoire, certains présentent une forte consolidation plastique. Les volumes expérimentaux continuent d'évoluer jusqu'à des valeurs importantes de la déformation. Nous avons alors choisi comme critère le moment où le volume devient linéaire en fonction de la déformation [12]. On peut vérifier sur la figure III-4 que cette valeur de la déformation correspond au point d'inflexion observé sur les courbes $\sigma(\epsilon)$.

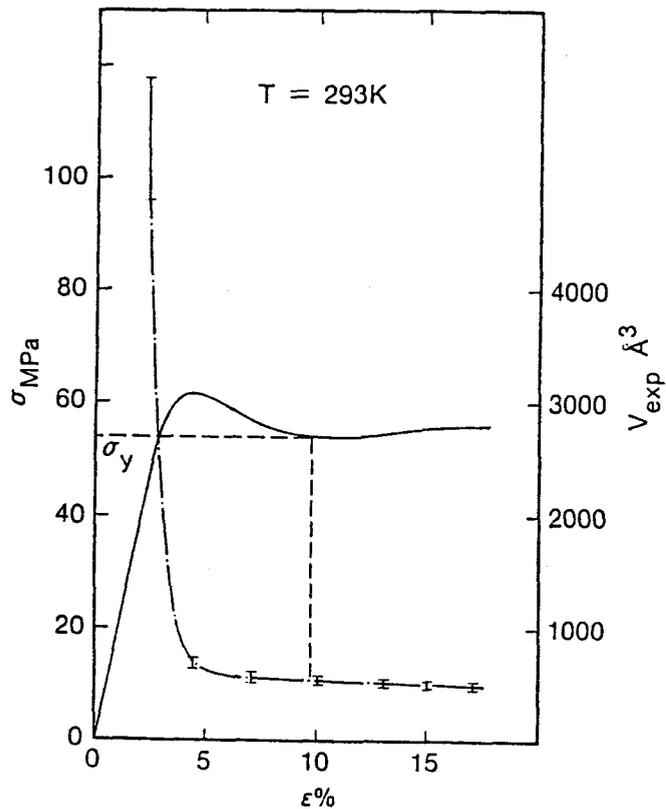


Fig.III-3 : détermination de σ_y pour un réseau ne présentant pas de consolidation plastique.

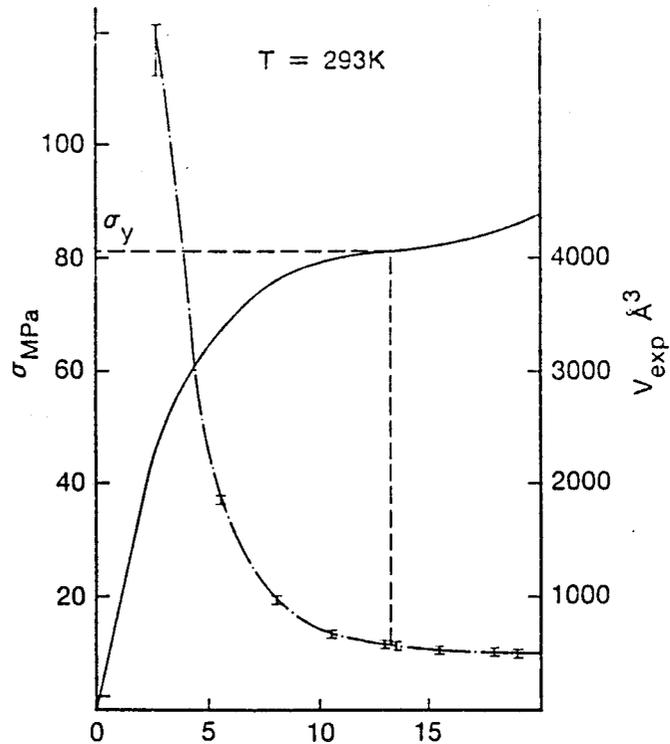


Fig.III-4 : détermination de σ_y pour un réseau présentant de la consolidation.

La contrainte au seuil d'écoulement plastique sera donc prise systématiquement au point d'inflexion des courbes $\sigma(\epsilon)$.

II - CONTRAINTE AU SEUIL D'ÉCOULEMENT PLASTIQUE

La contrainte au seuil d'écoulement est obtenue au cours d'un essai de compression à vitesse imposée. La vitesse de la traverse est de $20 \mu\text{m}/\text{min}$ ce qui correspond à une vitesse de déformation de $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour nos échantillons. La vitesse de déformation est choisie volontairement faible pour éviter tout problème transitoire lors de l'arrêt de la traverse pour une relaxation de la contrainte. La machine de déformation est couplée à un ordinateur qui calcule en temps réel la contrainte appliquée et la déformation totale. Le module est calculé dans le début de l'essai en prenant la plus grande pente de la courbe $\sigma(\epsilon)$. La déformation plastique est calculée par $\epsilon_p = \epsilon_T - \frac{\sigma}{M}$ dès qu'elle apparaît.

II-1 Allure des courbes contrainte-déformation.

Ces courbes sont présentées en annexe. Le comportement des réseaux est assez différent : Les réseaux à durcisseurs aromatiques présentent une consolidation plus importante que les réseaux aliphatiques. Pour les premiers, la contrainte est obligatoirement déterminée par le biais du volume d'activation comme indiqué au paragraphe précédent.

II-2 Courbes $\sigma_y(T)$.

Nous reportons la contrainte au seuil d'écoulement plastique σ_y en fonction de la température pour chacun des réseaux étudiés sur les figures III-5 et III-6.

L'allure des courbes est la même pour tous les réseaux. On constate la forte activation thermique de la plasticité de ces matériaux.

L'analyse des courbes montre l'évolution parallèle des contraintes pour les réseaux à durcisseur aromatiques d'une part (fig.III-5) et pour les réseaux à durcisseurs aliphatiques d'autre part (fig. III-6).

La comparaison de réseaux de flexibilités différentes, durcisseurs aliphatiques (DGEBA-HMDA), aromatiques (DGEBA-DDM) ou présence d'une chaîne aliphatique dans la diépoxyde (DGEBU-DDM) , met par contre en évidence des pentes totalement différentes.

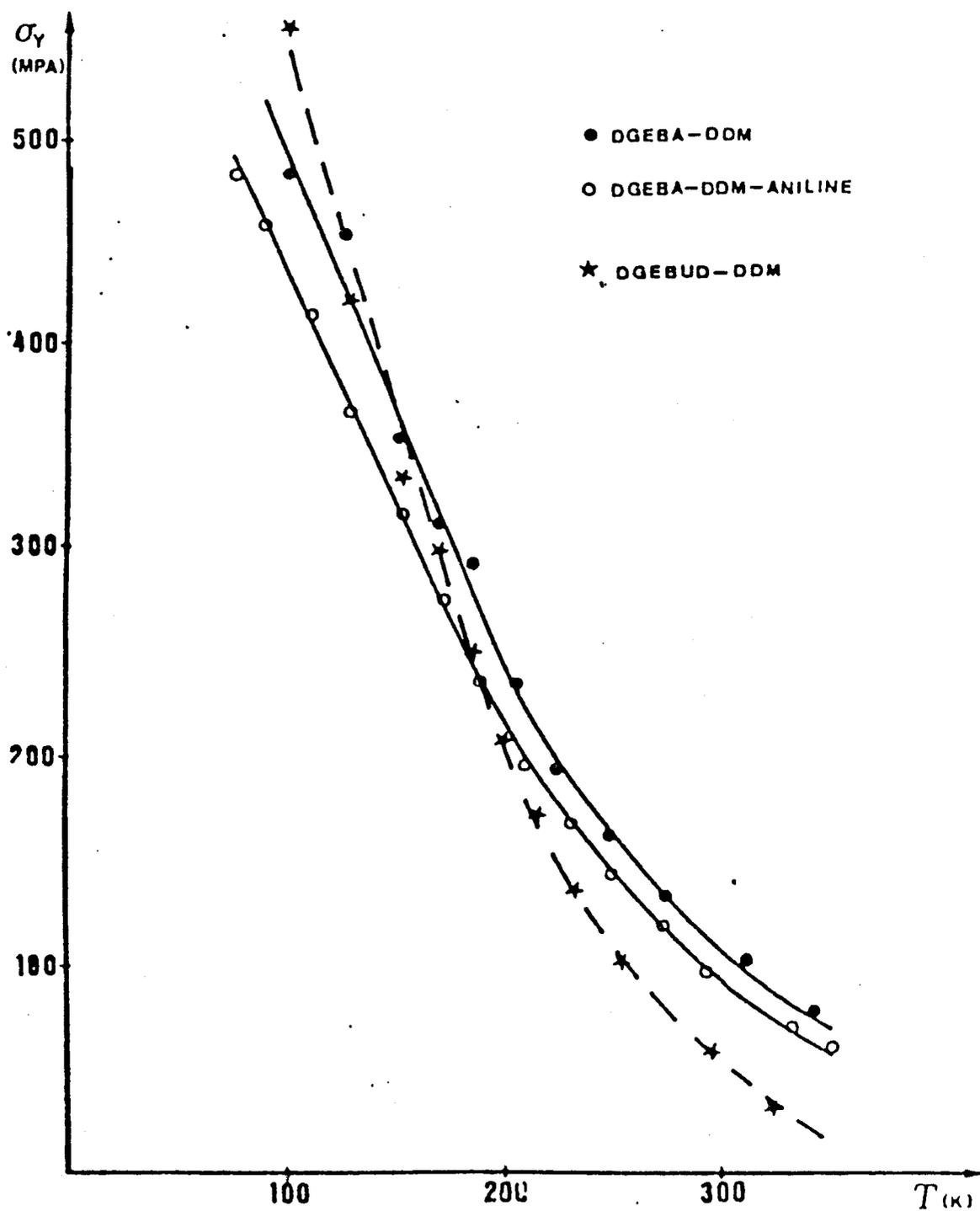


Figure III-5 : Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction de la température.

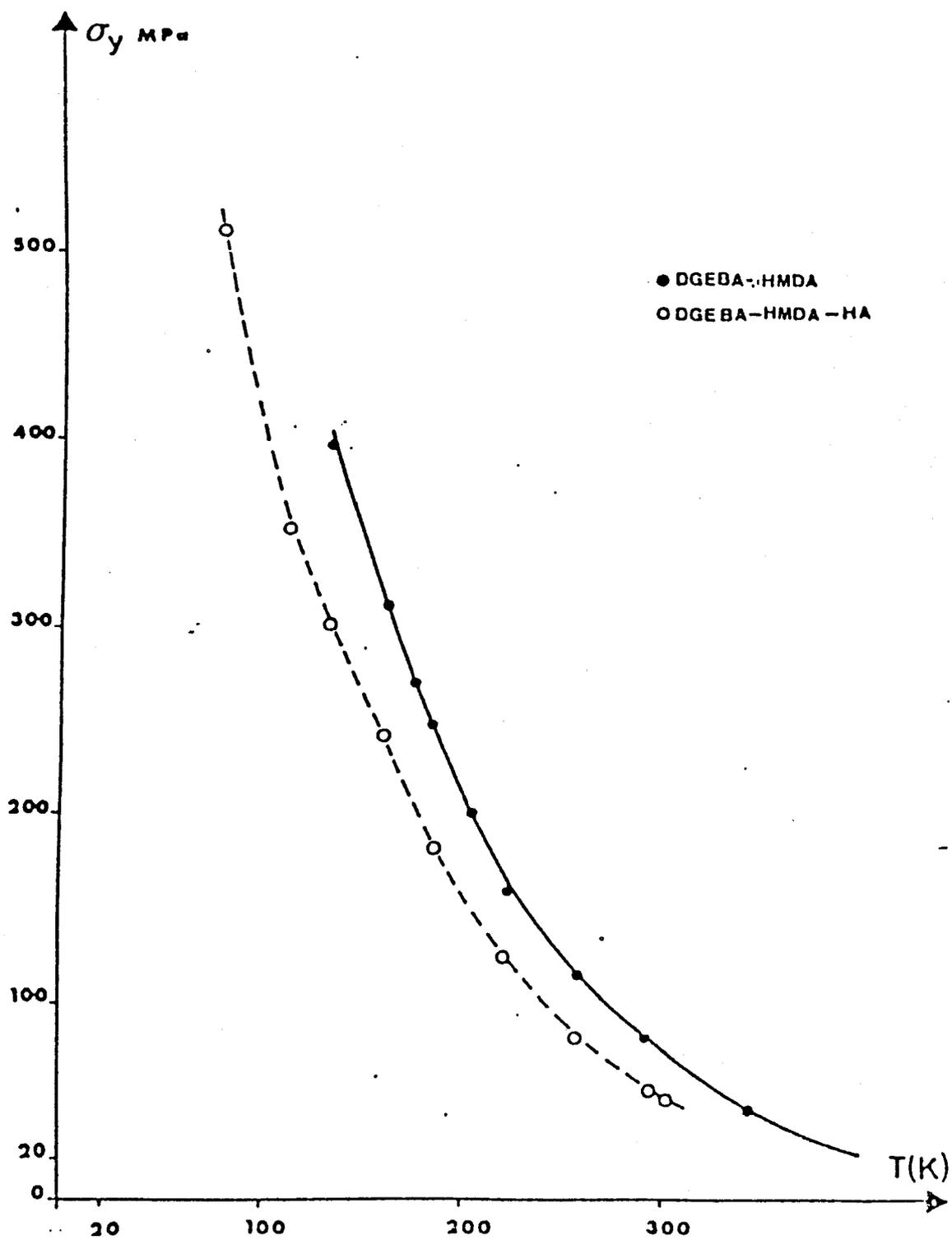


Figure III-6 : Variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction de la température.

II-3 Volumes d'activation.

Le volume est déterminé à chaque température par un essai de relaxation de la contrainte à la déformation qui correspond au seuil d'écoulement plastique.

Rappelons que dans ces conditions et dans l'hypothèse d'un terme pré-exponentiel indépendant de la contrainte, le volume expérimental correspond au volume d'activation.

La variation du volume avec la température est présentée sur les figures III-7 à III-9.

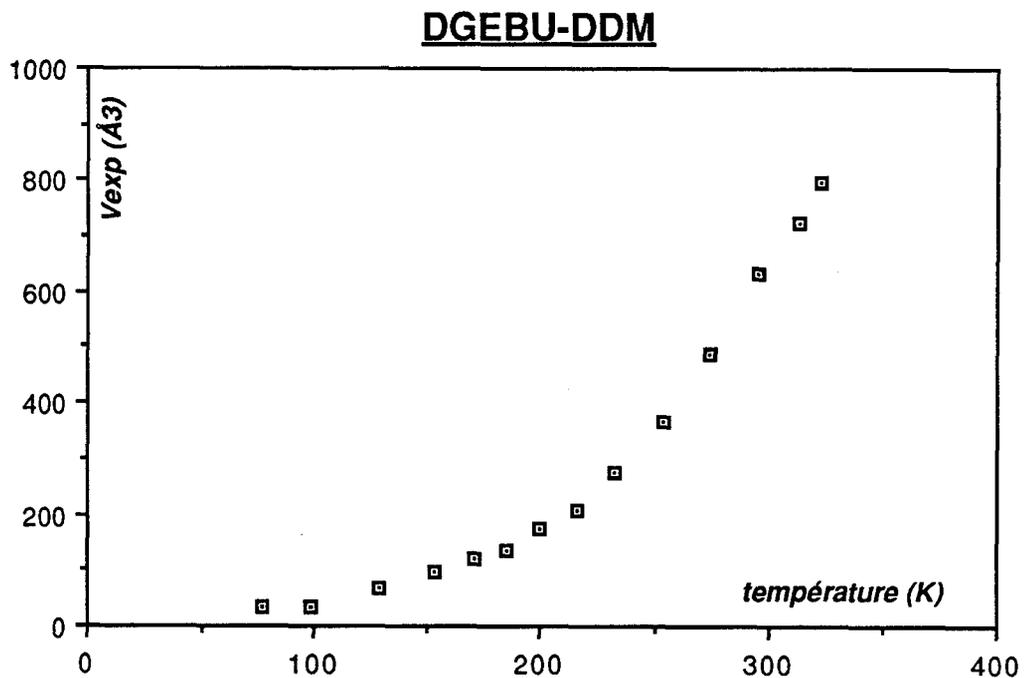


Figure III-7 : variation du volume expérimental avec la température pour le réseau DGEBU-DDM.

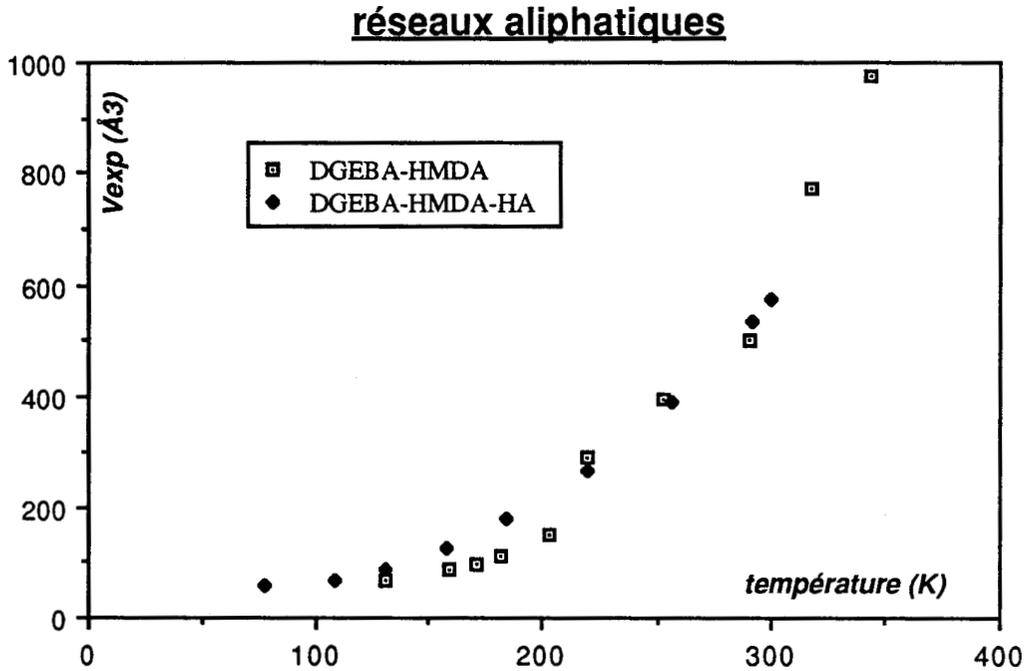


Figure III-8 : variation du volume expérimental avec la température dans le cas des réseaux à durcisseurs aliphatiques.

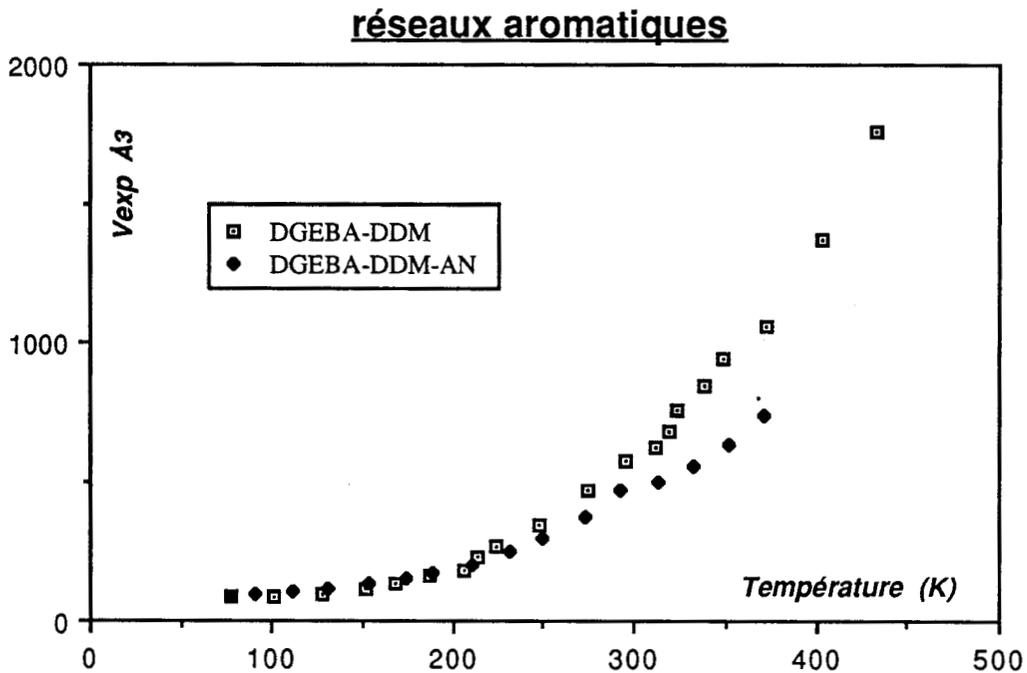


Figure III-8 : variation du volume expérimental avec la température dans le cas des réseaux à durcisseurs aliphatiques.

A basse température le volume varie peu pour chacun des réseaux. Il commence à croître à partir de 200K environ.

Les valeurs des volumes d'activation à basse température sont regroupées dans le tableau III-1. Ce volume est obtenu en multipliant le volume d'activation mesuré par 2, les germes de cisaillement se formant dans des plans orientés à environ 45° de l'axe de compression.

L'évènement élémentaire de propagation revêtant un caractère intermoléculaire, il serait incorrect d'identifier ces volumes critiques à la taille des motifs chimiques impliqués. Il existe néanmoins une relation directe entre leurs encombrements stériques et leurs flexibilités et les valeurs observées pour V_c .

En effet, lors du franchissement thermiquement activé de l'obstacle localisé, les mouvements corrélés nécessaires seront d'autant plus limités que l'élément le plus mobile de la chaîne sera plus souple et sa taille plus réduite. Le tableau III-1 juxtapose les valeurs de V_c et la taille des motifs les plus susceptibles d'amorcer cette propagation.

Réseaux	V_c (Å ³)	Motifs impliqués	Vol (Å ³)
DGEBA-HMDA	120	(CH ₂) ₆	~160
DGEBA-HMDA-HA	116	(CH ₂) ₆	~160
DGEBA-DDM	170	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-	~200
DGEBA-DDM-AN	165	CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -O-	~200
DGEBU-DDM	70	(CH ₂) ₄	~100

TABLEAU III-1 : Valeurs du volume V_c à basse température pour les différentes résines et comparaison avec les motifs impliqués dans l'évènement de propagation

L'analyse du volume d'activation au seuil d'écoulement nous apporte les indications suivantes :

- **Pour chaque type de réseau, le taux de réticulation n'influe pas sur les valeurs du volume à basse température.**

- **~En l'absence de mobilités moléculaires, la flexibilité locale contrôle l'extension spatiale du phénomène d'activation.**

II-4 Discussion

L'observation des courbes de la variation de la contrainte au seuil d'écoulement avec la température nous fournit déjà un certain nombre d'indications quant au mode de déformation des réseaux époxydes.

La contrainte au seuil est la somme de deux termes :

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

Comme σ_i varie peu avec la température dans le domaine de température étudié, la variation de σ_y reflète principalement la variation de la contrainte effective σ^* . L'évolution parallèle des courbes des réseaux dont seul le degré de réticulation change indique donc que la variation de σ^* avec la température est la même pour ces réseaux. De plus, les volumes d'activation à basse température sont égaux. Les mouvements coopératifs à l'origine de la déformation plastique impliquent vraisemblablement les mêmes groupements moléculaires répertoriés au paragraphe précédent. La contrainte effective est donc la même pour des réseaux dont seul le degré de réticulation est changé.

La différenciation des contraintes au seuil d'écoulement serait alors liée à la seule contrainte interne.

La variation du degré de réticulation n'affecte pas les mécanismes élémentaires de la déformation mais uniquement les valeurs de contrainte par le biais de l'interaction des défauts de plasticité avec les noeuds de réticulation.

Les points de réticulation ne sont que des obstacles supplémentaires à

la déformation plastique et ne jouent pas de rôle sur les mécanismes mêmes de cette déformation. On peut représenter schématiquement les niveaux de contrainte dans ces matériaux de la manière suivante :

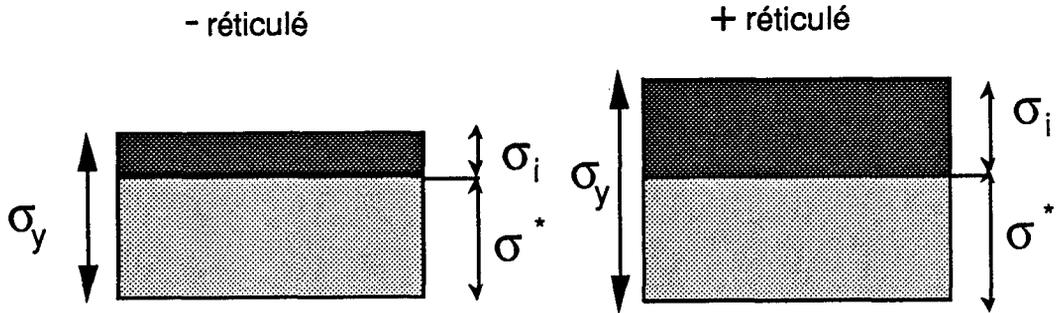


Fig. III - 10 : augmentation de la contrainte interne avec la réticulation.

A température donnée, lorsque la réticulation augmente, les interactions défauts-obstacles sont plus importantes et la contrainte interne augmente.

Nous allons tenter d'étayer cette argumentation dans le paragraphe suivant.

II-5 Estimation de la contrainte interne. Notion de température athermique.

A vitesse de déformation constante la loi de comportement du matériau s'écrit :

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right) \quad [1]$$

et le volume d'activation opérationnel est défini par :

$$V_o = kT \left(\frac{\partial \ln(\dot{\epsilon}_p)}{\partial \sigma} \right)_{T, \sigma_i} \quad [2]$$

D'autre part, la hauteur de la barrière d'énergie locale qui s'oppose à la propagation des défauts de plasticité peut s'écrire sous la somme de deux termes :

$$\Delta G_0 = \Delta G_a + (\sigma_y - \sigma_i) V_a \quad [3]$$

L'énergie libre d'activation de Gibbs ΔG_a représente l'énergie fournie à un germe de plasticité par les fluctuations thermiques. La quantité $(\sigma_y - \sigma_i) V_a$ correspond à l'énergie d'origine mécanique fournie par la contrainte effective $\sigma^* = \sigma_y - \sigma_i$.

Compte tenu de l'équation [3], la relation [1] peut s'écrire :

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{(\sigma_y - \sigma_i) V_a}{kT}\right) \quad [4]$$

Ecrire cette expression signifie que le défaut lorsqu'il a franchi un obstacle ne revient pas à sa position initiale. Il conserve sa nouvelle position d'équilibre jusqu'au moment où il a de nouveau suffisamment d'énergie pour franchir l'obstacle suivant. C'est le cas tant que la contrainte effective est élevée. Il est supposé ici que la barrière d'énergie liée au défaut c'est à dire ΔG_0 est peu affectée par la contrainte et par la température. Au fur et à mesure que la température augmente, ΔG_a croît et par conséquent $\sigma^* V_a$ diminue en accord avec l'équation [3]. Lorsque σ^* devient faible, $(\sigma_y \rightarrow \sigma_i)$, la probabilité d'un saut en retour ne peut plus être négligée et de manière à en tenir compte, l'expression [4] doit être remplacée par :

$$\dot{\epsilon}_p = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{kT}\right) \left(\exp\left(\frac{(\sigma_y - \sigma_i) V_a}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{(\sigma_y - \sigma_i) V_a}{kT}\right) \right) \quad [5]$$

Cette formule montre que $\dot{\epsilon}_p$ est proportionnel à $\text{sh}\left(\frac{(\sigma_y - \sigma_i) V_a}{kT}\right)$.

Lorsque σ^* devient suffisamment faible le développement limité du sinus hyperbolique donne $\dot{\epsilon}_p$ proportionnel à $\frac{(\sigma_y - \sigma_i) V_a}{kT} \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{kT}\right)$. [22]

D'après [2], le volume opérationnel s'écrit alors sous la forme :

$$V_0 \approx \frac{kT}{\sigma_y - \sigma_i}$$

et donc V_0 tend vers l'infini quand σ_y tend vers σ_i . Ceci est obtenu pour une température particulière appelée "température athermique" et notée T_a .

A $T = T_a$, le défaut n'a plus besoin de l'énergie fournie par la contrainte effective pour franchir l'obstacle. Le mécanisme de déformation n'est plus activé thermiquement d'où, par raccourci, l'appellation de "température athermique".

Comme $\sigma_i = A\mu$, le tracé de la courbe $\frac{\sigma_y}{\mu}$ permet en théorie de déterminer à la fois la température T_a et la contrainte σ_i .

Cependant l'allure de cette courbe dépend de la fréquence de mesure du module de cisaillement μ .

Pour une bonne cohérence de l'analyse, il est indispensable de connaître la fréquence d'activation du processus de déformation et de déterminer μ à cette fréquence.

Pour s'affranchir de l'hypothèse de fréquence, il est beaucoup plus aisé de déduire la valeur de T_a de la variation avec la température de la quantité $\frac{kT}{V}$ [23]. L'extrapolation de cette courbe à $\frac{kT}{V} = 0$ permet de déterminer T_a . La contrainte interne σ_i se déduit ensuite en écrivant $\sigma_i = \sigma_y (T = T_a)$.

A basse température, le volume est pratiquement constant. La quantité $\frac{kT}{V}$ varie donc linéairement avec la température.

Lorsque la température augmente, la croissance du volume l'emporte et $\frac{kT}{V}$ diminue.

L'examen des courbes III-11 à III-15 permet d'observer que dans tous les cas une réorganisation structurale a lieu pour des températures comprises entre 250K et 300K. En effet, les courbes $\frac{kT}{V} = f(T)$ présentent alors un changement de concavité. Ceci indique qu'au delà de ces températures, le mécanisme de plasticité concerne des réseaux dans un état de mobilités

moléculaires accrues.

Afin de déterminer T_a , la méthode consiste à extrapoler les données de $\frac{kT}{V} = f(T)$ pour $\frac{kT}{V} = 0$ en prenant en compte les points situés avant ce changement de concavité et au-delà de la partie linéaire (où V est sensiblement constant).

Afin de minimiser l'erreur pouvant découler d'une l'extrapolation manuelle les données sont ajustées à un arc de parabole passant par l'origine. La justification de la procédure peut être explicitée comme suit à partir de deux expressions empiriques [24,25]:

relation entre le volume opérationnel et la contrainte :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{\sigma_y - \sigma_a}{B}$$

variation linéaire de la contrainte avec T :

$$\sigma_y - \sigma_a = \alpha T + \beta.$$

A partir de ces deux expressions, nous obtenons :

$$\frac{kT}{V} = \frac{k\alpha}{B} T^2 + \frac{k\beta}{B} T = aT^2 + bT.$$

Cette extrapolation est justifiée jusqu'à environ 250K puisque en deçà de cette température, la variation de $\sigma_y = f(T)$ n'est pas très éloignée d'un comportement linéaire.

Les courbes $\frac{kT}{V} = f(T)$ ainsi que les extrapolations obtenues sont présentées sur les figures III-11 à III-15.

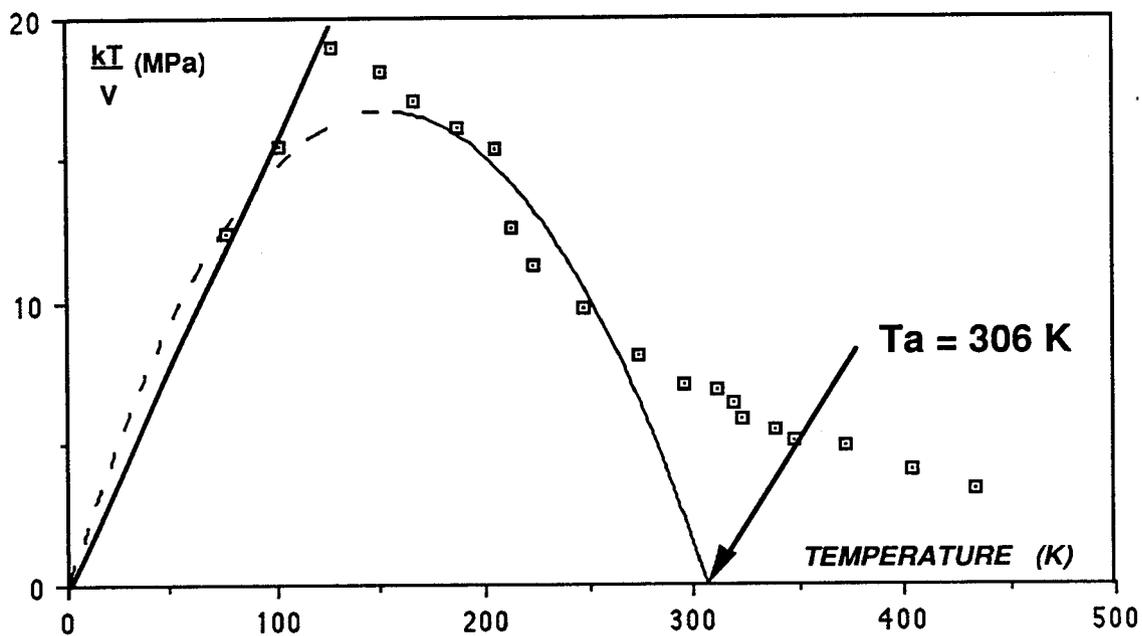
DGEBA-DDM

Fig. III-11 : détermination de T_a pour DGEBA-DDM

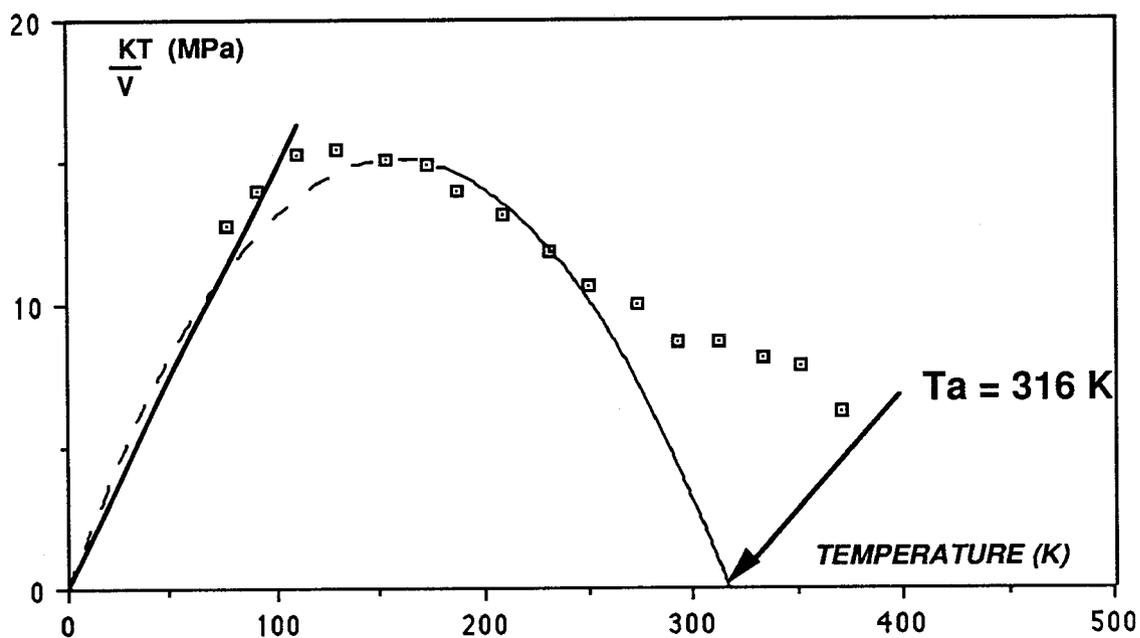
DGEBA-DDM-AN

Fig. III-12 : Détermination de T_a pour DGEBA-DDM-AN,

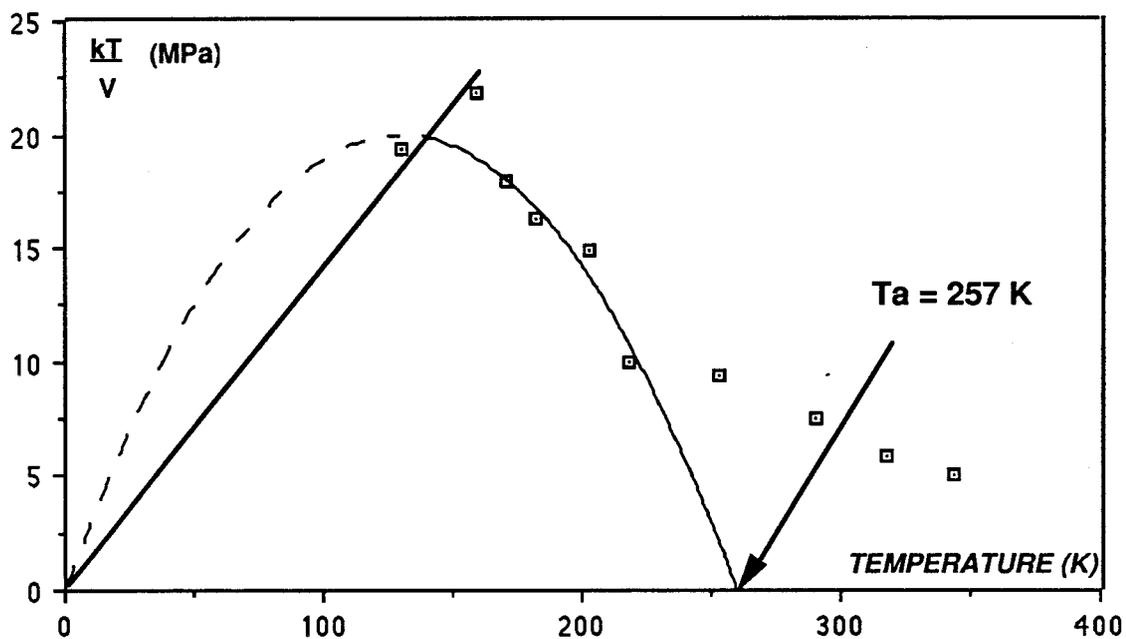
DGEBA-HMDA

Fig. III-13 : Détermination de T_a pour DGEBA-HMDA

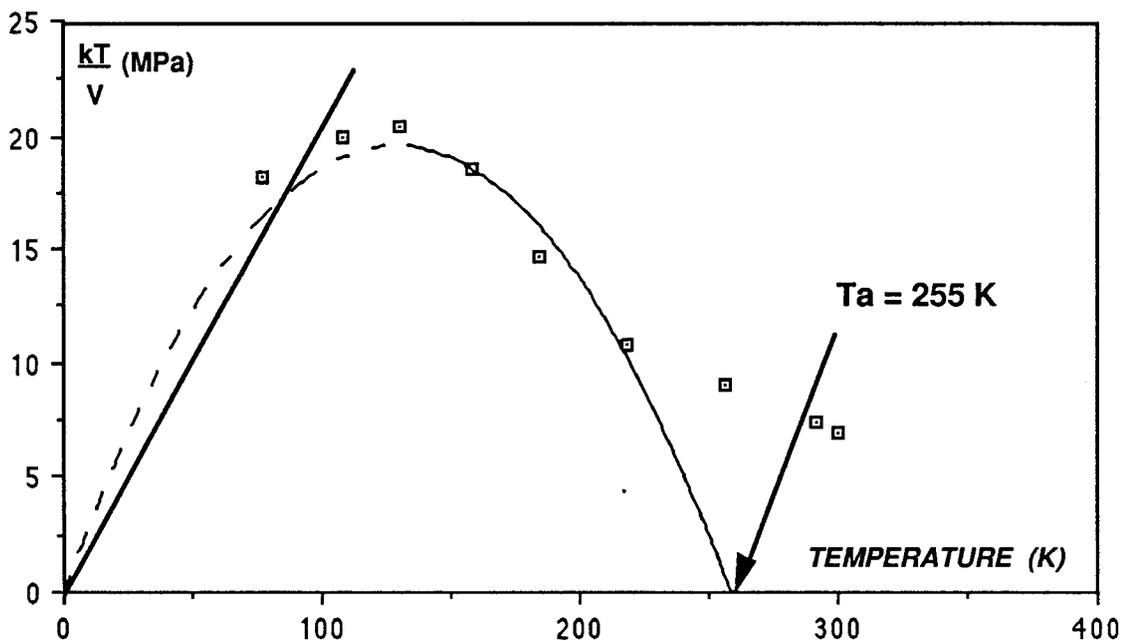
DGEBA-HMDA-HA

Fig. III-14 : Détermination de T_a pour DGEBA-HMDA

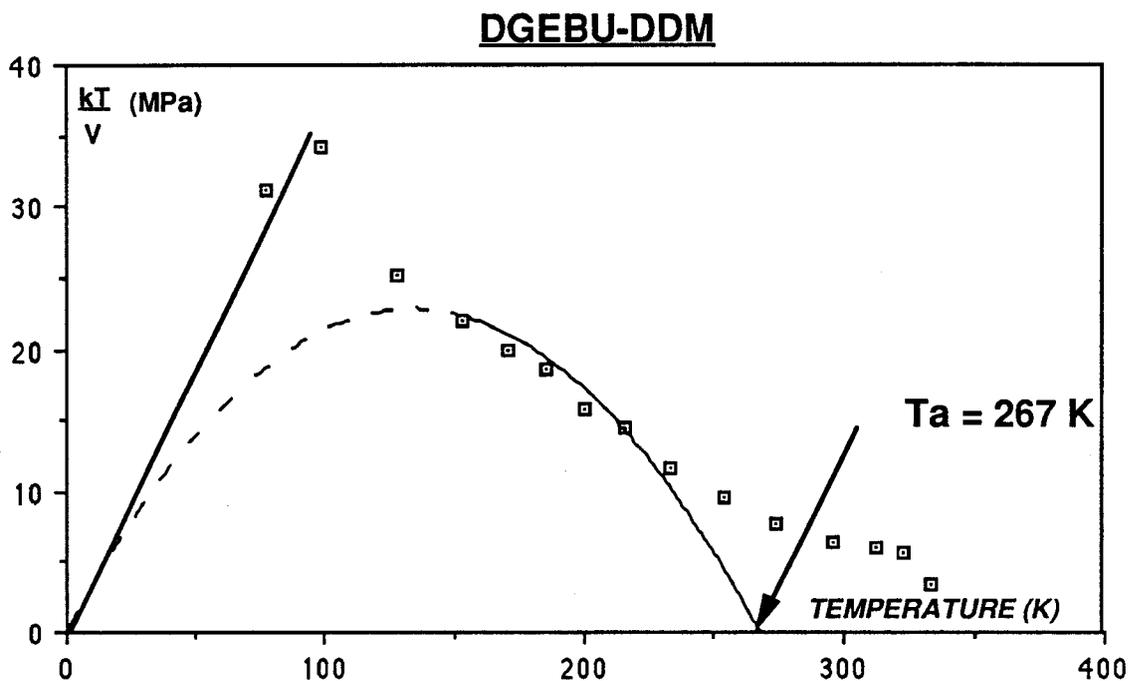


fig. III- 15 : Détermination de T_a pour DGEBU-DDM

Les valeurs de T_a et de σ_i sont rassemblées dans le tableau III-2.

Réseau	T_a (K)	σ_i (MPa)
DGEBA-DDM	306	100
DGEBA-DDM-AN	316	75
DGEBA-HMDA	257	116
DGEBA-HMDA-HA	255	88
DGEBU-DDM	267	93

TABLEAU III - 2 : températures athermiques et contraintes internes dans les différents réseaux.

La détermination des contraintes internes confirme notre proposition du paragraphe III-4 :

- pour chaque type de réseau, la réticulation joue uniquement sur la contrainte interne.

- par contre, la flexibilité des chaînes joue sur la partie thermiquement activée de la contrainte.

Les valeurs de contraintes internes sont plus basses pour le réseau moins réticulé. Par contre, elles sont du même ordre de grandeur pour deux réseaux dont le degré de réticulation est sensiblement le même (DGEBA-DDM et DGEBA-HMDA d'une part, DGEBA-DDM-AN et DGEBA-HMDA-HA d'autre part). La flexibilité des chaînes est donc bien un facteur secondaire en ce qui concerne la contrainte interne, le facteur prépondérant étant le degré de réticulation.

Il est cependant plus délicat de comparer les valeurs de contrainte interne trouvées ici pour des types de réseaux différents. En effet, ces valeurs sont associées à des températures T_a qui sont sensiblement différentes pour les réseaux aromatiques et pour les réseaux aliphatiques.

Nous reviendrons dans la discussion générale sur le résultat crucial de ce paragraphe, à savoir le classement des T_a , qui fait apparaître les réseaux DGEBA-(amine aliphatique) comme ceux qui atteignent le plus tôt la transparence du mécanisme de basse température.

III - ENERGIE LIBRE D'ACTIVATION

L'énergie libre d'activation qui permet de caractériser le processus thermiquement activé responsable de la déformation plastique peut être calculée par deux méthodes complémentaires brièvement rappelées ci-dessous.

III-1 Première méthode de calcul.

Ce calcul part de la relation :

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a$$

La contribution principale à l'entropie d'activation est attribuée à la variation avec la température du module de cisaillement. Elle provient de l'évolution du spectre de vibrations atomiques [16]. Cette contribution, ΔS_μ s'écrit :

$$\Delta S_\mu = -\frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \frac{\Delta H_a + \sigma V_a}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}}$$

L'énergie libre d'activation est alors donnée par la relation :

$$\Delta G_a = \frac{\Delta H_a + \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \sigma V_a}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}}$$

Au seuil d'écoulement plastique et dans l'hypothèse où le terme pré-exponentiel ne dépend pas sensiblement de la température (ce qui est en général vérifié), l'enthalpie d'activation est égale à l'enthalpie d'activation opérationnelle calculée par :

$$\Delta H_0 = -TV_{\text{exp}} \frac{d\sigma_y}{dT}$$

III-2 Seconde méthode de calcul.

La base de ce calcul provient du fait que le volume d'activation est la dérivée de l'énergie d'activation par rapport à la contrainte.

$$V_a = - \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma} \right)_{P, T, \text{Structure}}$$

L'énergie libre d'activation peut donc être obtenue par intégration de la courbe $V_a(\sigma)$. Cependant, il est nécessaire de prendre également en compte la dépendance de ΔG_a à la température.

Cagnon [16] propose la construction d'une fonction à une seule variable en adoptant la variable réduite :

$$\tau(T) = \frac{\mu(0)}{\mu(T)} \sigma_y(T)$$

et il montre que ΔG_a peut alors être calculée par intégration de la courbe $V(\tau)$:

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

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

$$\begin{aligned} \Delta G_a &= A(T) + B(T) \\ &= \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau}^{\tau(T_m)} V_o(\tau) d\tau + \frac{\mu(T)}{\mu(0)} \int_{\tau(T_m)}^{\tau(0)} V_o(\tau) d\tau \end{aligned}$$

T_m étant la température minimale d'expérimentation.

$A(T)$ s'obtient en intégrant $V_o(\tau)$ pour les valeurs de τ de T à T_m .

$B(T)$ est calculé à partir de la valeur obtenue grâce à la première méthode en écrivant :

$$\Delta G_a(T_m) = B(T_m)$$

$$B(T) = \Delta G_a(T_m) \frac{\mu(T)}{\mu(T_m)}$$

Le désaccord entre les deux méthodes indique que le volume expérimental V_{exp} n'est plus assimilable à un volume d'activation. Ce terme n'est plus uniquement la dérivée de ΔG_a par rapport à la contrainte. Dans son évolution avec la température intervient un terme de dépendance de $\dot{\epsilon}_0$ en fonction de la contrainte.

III-3 Détermination de ΔG_a pour les réseaux modèles.

La détermination de ΔG_a pour les différents réseaux modèles a été faite par les deux méthodes. Celles-ci sont en excellent accord jusqu'à une température T_c de l'ordre de 200K, température à partir de laquelle les points calculés par la 1ère méthode baissent brusquement. Ce brusque écart des points calculés par la 1ère méthode marque la limite de l'analyse. Ils correspondent à l'amorce de la chute du module de cisaillement dûe au début de la transition β .

Un exemple de détermination de ΔG_a par les deux méthodes est présenté sur la figure III-16.

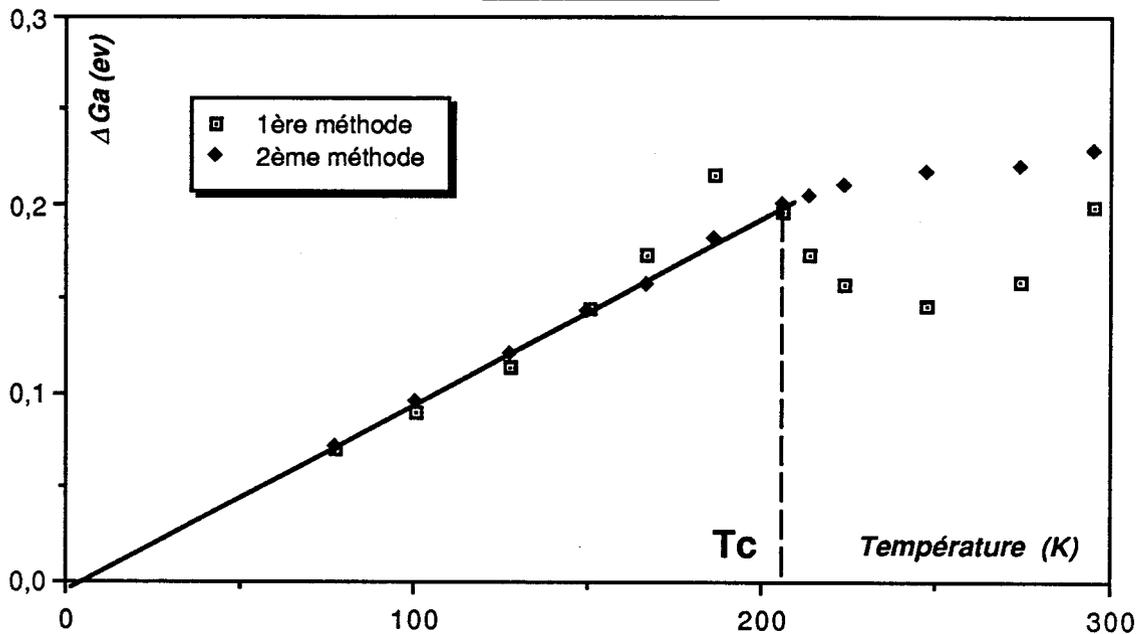
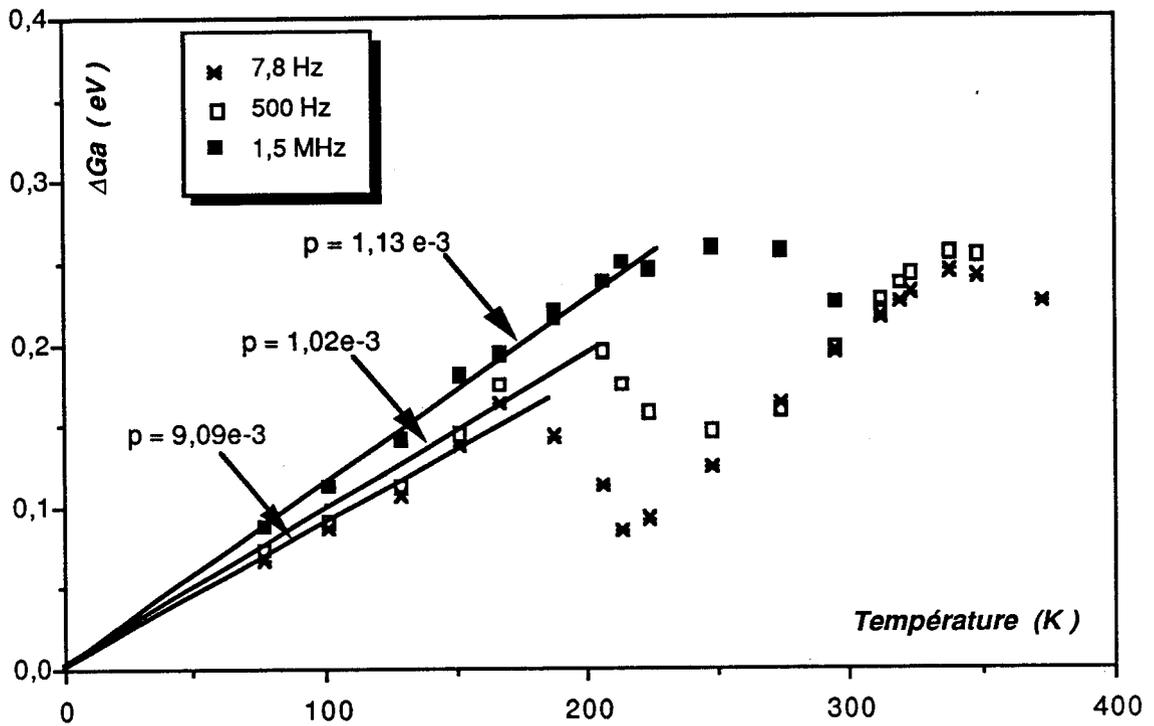
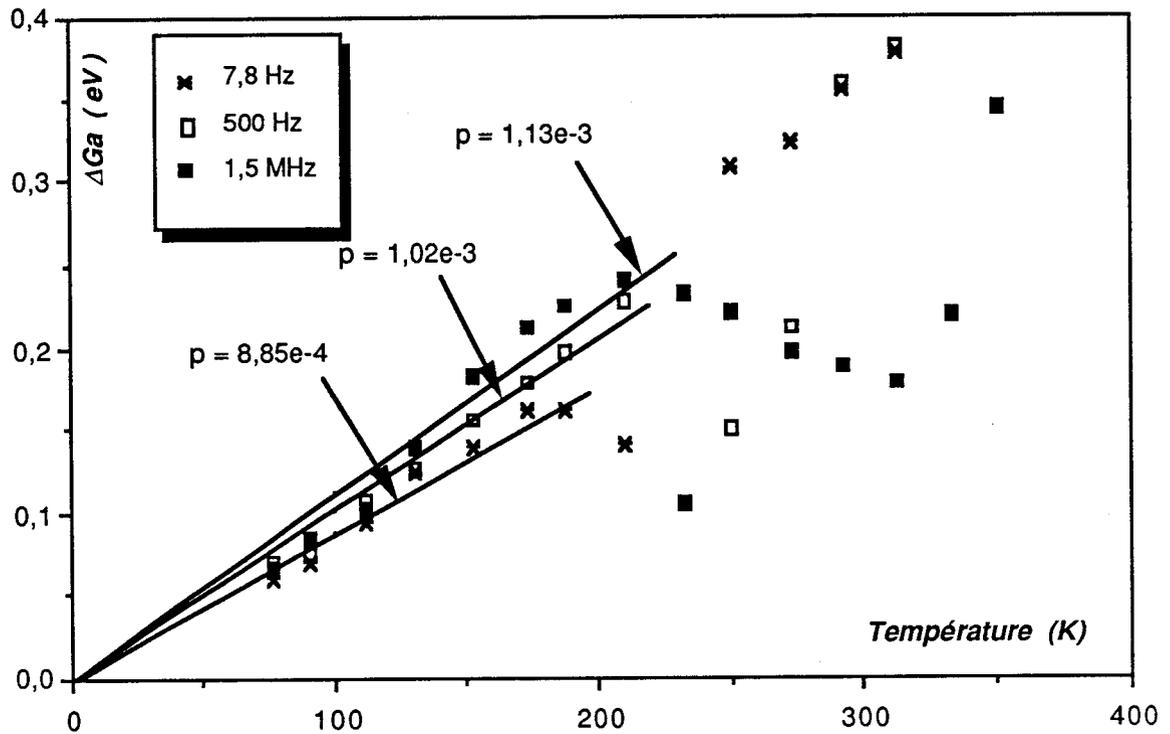
DGEBA-DDM

Figure III-16 : Détermination de ΔG_a par les deux méthodes de calcul.

Les deux méthodes conduisant dans tous les cas à des conclusions similaires pour $T < T_c$ les courbes suivantes ne montreront par souci de clarté que les résultats obtenus par la 1ère méthode.

Les figures III-17 à III-19 montrent la variation de ΔG_a en fonction de la température pour des fréquences de mesure du module élastique de 7,8Hz, 500 Hz et 1,5 MHz .

DGEBA-DDMFig.III-17 : ΔG_a pour DGEBA-DDM**DGEBA-DDM-AN**Fig.III-18 : ΔG_a pour DGEBA-DDM-AN

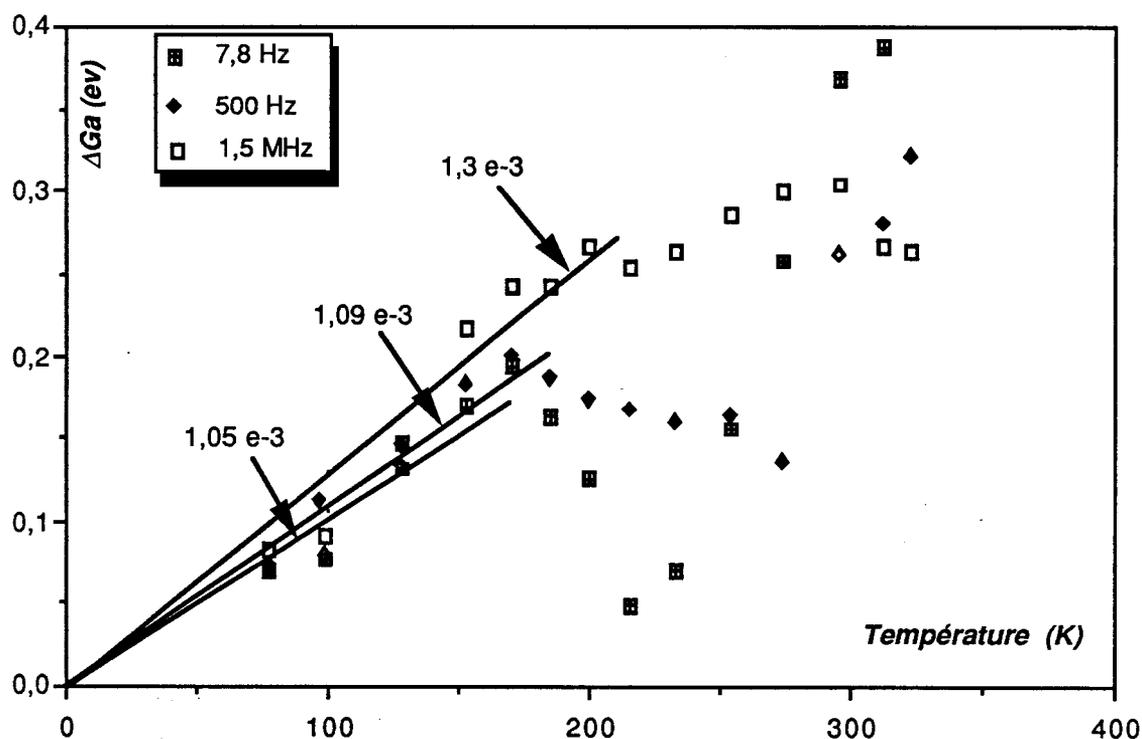
DGEBU-DDM

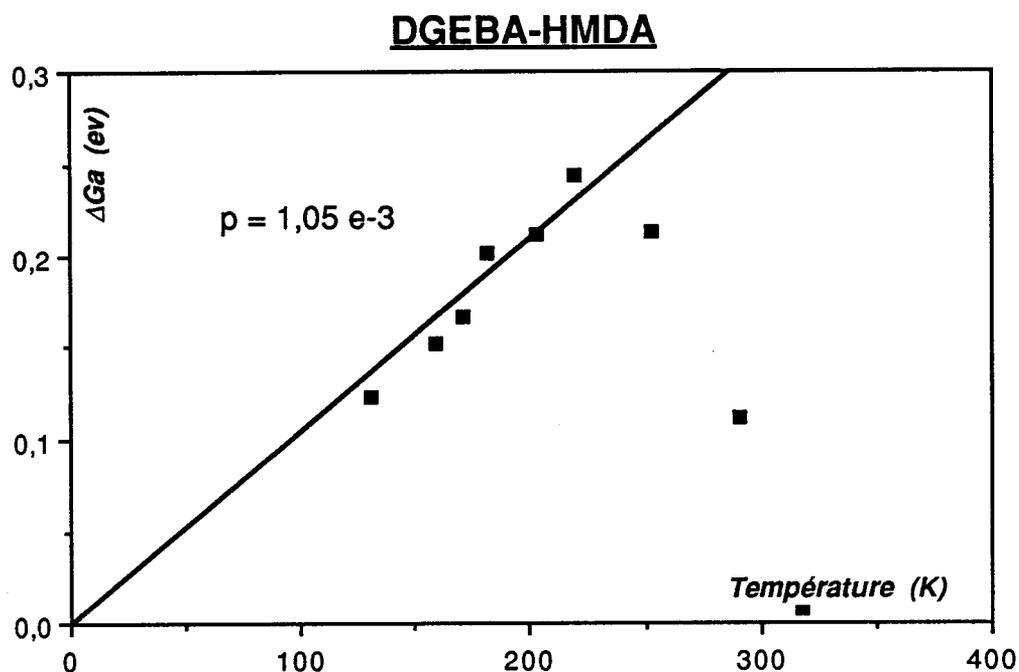
Fig.III-19 : ΔG_a pour DGEBU-DDM.

Les courbes $\Delta G_a = f(T)$ obtenues pour chacun des réseaux ont toutes la même allure :

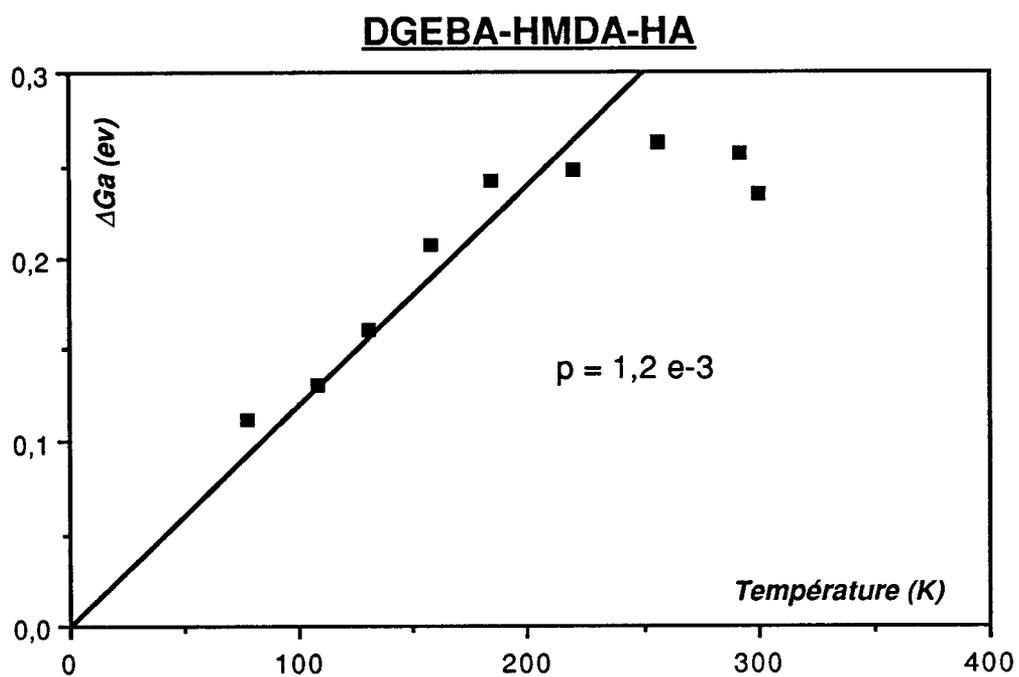
- un comportement linéaire jusqu'à une température T_c .
- une rupture de pente suivie d'un plateau ou d'une descente des points pour des températures supérieures.

Les valeurs des énergie mises en jeu sont relativement faibles (0,2 ev) comme l'avait constaté X.Caux lors de l'étude des réseaux à durcisseurs aliphatiques [26].

Nous avons repris les déterminations de ΔG_a pour ces réseaux en utilisant les données relatives aux modules élastiques aux fréquences ultrasonores. Ces résultats sont illustrés sur les figures suivantes (Fig.III-20 et III-21).



*Figure III-20 : ΔG_a pour DGEBA-HMDA
(pour un module de cisaillement déterminé à 1,5 MHz)*



*Figure III-21 : ΔG_a pour DGEBA-HMDA-HA
(pour un module de cisaillement déterminé à 1,5 MHz)*

III-4 Fréquence d'activation

La détermination de ΔG_a pour 3 fréquences permet de calculer la fréquence d'activation. Cette fréquence est celle à laquelle l'auto-cohérence de l'analyse est assurée. Une valeur de cette fréquence peut être obtenue à l'intersection des courbes $\log(V_{def}) = f(\log(V_{mes}))$ et $V_{def} = V_{mes}$, condition pour que l'analyse effectuée soit cohérente. Les courbes III-22 à III-25 illustrent la variation de la fréquence obtenue à partir de la pente de ΔG_a en fonction de la fréquence de mesure du module élastique dans le cas des réseaux à durcisseurs aromatiques.

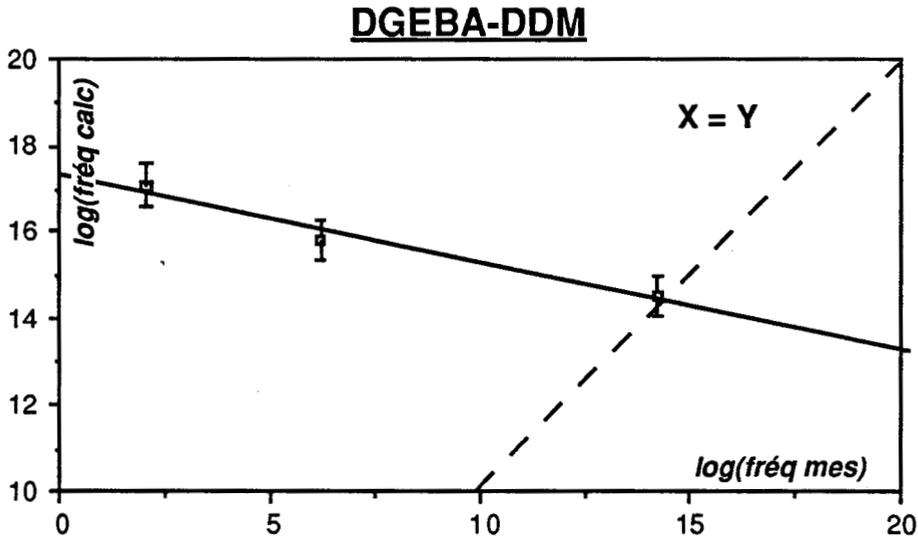


Fig. III-22 : détermination de la fréquence d'activation pour DGEBA-DDM

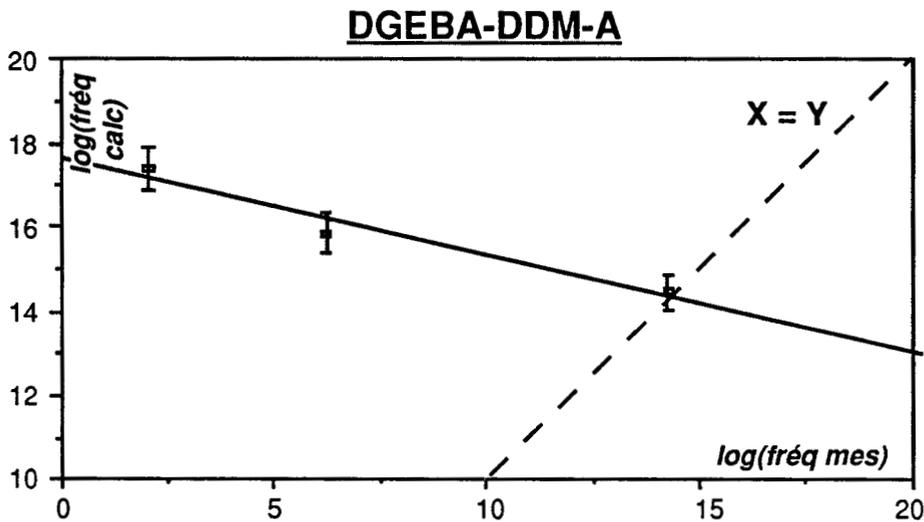


Fig. III-23 : détermination de la fréquence d'activation pour DGEBA-DDM-A

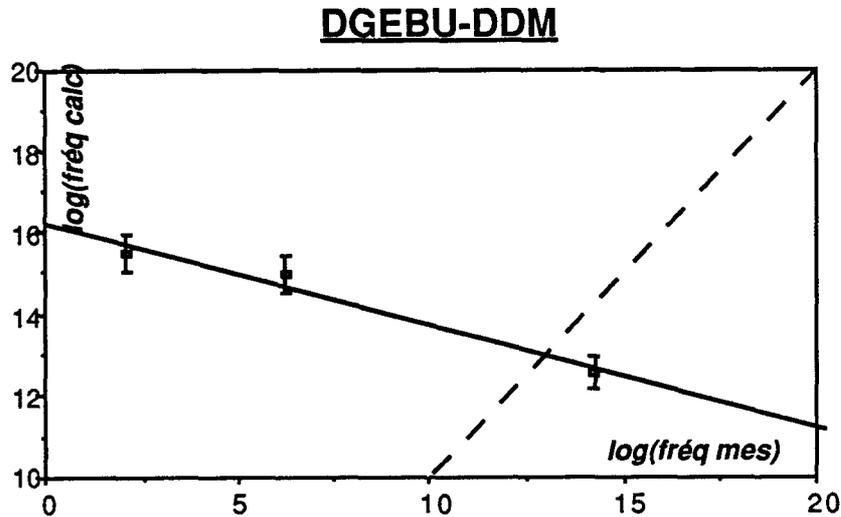


Fig.III-24 : Détermination de la fréquence d'activation pour DGEBU-DDM

Ces figures montrent que l'analyse est cohérente pour une fréquence de mesure de la réponse élastique voisine du mégahertz.

Il faut noter que cette mesure de la fréquence d'activation constitue sans doute une borne supérieure de la valeur de ce paramètre ; en effet, rappelons que dans l'expression $v_{\text{def}} = v_N \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$, nous adoptons $v_N = \frac{v_D}{10}$, ce qui surestime sans doute pour des motifs chimiques complexes la fréquence élémentaire des vibrations corrélées.

Il est donc raisonnable de conclure que v_{def} se situe dans la fourchette $100\text{kHz} < v_{\text{def}} < 1\text{MHz}$, ce qui ne nuit en rien à la validité de la discussion.

III-5 Mécanismes de plasticité

Nous allons examiner quelles modifications structurales peuvent être responsables des transitions observées à T_c pour ces différents réseaux dans l'évolution avec la température de l'énergie libre d'activation.

L'allure des courbes $\Delta G_a(T)$ suggère fortement la présence de deux mécanismes de déformation.

Jusqu'à T_c , nous sommes en présence d'un mécanisme activé thermiquement, caractérisé par des énergies et par des volumes faibles (0,2

eV et 100Å³). La déformation est donc fortement localisée. L'étude des spectres de relaxation dynamique montre qu'à la fréquence d'activation il n'existe pas de mobilités moléculaires mécaniquement efficaces pour des températures inférieures à T_c . La déformation plastique est donc due au cisaillement des motifs moléculaires les plus flexibles du réseau. Ces motifs peuvent être soit les chaînes aliphatiques lorsque le réseau en contient soit les hydroxyéthers pour les réseaux aromatiques.

Lorsque la température augmente, des mobilités moléculaires sont libérées. Ces mobilités concernent les groupements les plus souples. Progressivement, ces motifs ne sont plus des obstacles à la propagation des bandes de cisaillement.

A partir de T_c , nous ne sommes plus en mesure de décrire le phénomène élémentaire de plasticité par l'analyse thermodynamique conventionnelle (essentiellement parce que le volume d'activation expérimental devient différent de V_a).

A la fréquence élémentaire de déformation, quelles mobilités moléculaires sont actives dès T_c ?

Manifestement, nous ne pouvons pas faire de corrélation directe entre T_c et T_β bien que ces deux températures marquent une évolution des mobilités du matériau. La connaissance des enthalpies d'activation des transitions β nous permet de prédire la position du sommet du pic β à cette fréquence et nous constatons que T_c se situe dans le pied des pics.

T_c doit donc être associée au déblocage de ces mobilités dans les zones où l'encombrement stérique est le moins important, zones où la déformation plastique va s'amorcer préférentiellement lorsque la contrainte augmente.

L'hétérogénéité locale de la microstructure joue donc un rôle déterminant dans l'apparition des phénomènes.

L'analyse des températures athermiques du mécanisme de basse température ($T < T_a$) permet d'obtenir un certain nombre d'informations sur la nature des mouvements corrélés impliqués dans la déformation plastique.

La transparence de l'obstacle qui contrôle le mécanisme intervient à T_a .

Cette température est comprise entre 250K et 310K pour les réseaux modèles. Pour une fréquence d'activation de l'ordre de 10^6 Hz, cette température se situe dans le pic β mais toujours en-deçà de la température T_β du sommet. Il apparaît clairement que le passage de la température athermique requiert des mobilités moléculaires liées à la transition β . Nous avons vu au chapitre II que ces mobilités moléculaires, impliquées dans l'événement de plasticité, correspondent à la mise en mouvement des hydroxyéthers, ceux-ci entraînent alors les motifs chimiques voisins.

De ce point de vue, la classification des températures athermiques obtenues pour les réseaux modèles met en évidence un élément clé de leur comportement :

- diépoxyde aromatique + durcisseur aromatique : $T_a = 310$ K
- diépoxyde aliphatique + durcisseur aromatique : $T_a = 270$ K
- diépoxyde aromatique + durcisseur aliphatique : $T_a = 255$ K

En effet, bien que dans le système DGEPU-DDM le groupement hydroxyéther soit couplé à la séquence flexible $(CH_2)_4$, la T_a du mécanisme de basse température se place en position intermédiaire dans cette classification.

Cette observation en apparence paradoxale est en fait riche d'enseignements sur la réponse plastique des réseaux réticulés.

Si T_c est clairement à associer aux premiers déblocages de mobilités de la transition β , T_a implique un couplage de ces mêmes mouvements avec ceux des noeuds du réseau, ces derniers étant les obstacles topologiques majeurs à la propagation des microzones cisillées.

Pour étayer cette proposition, considérons l'analyse des mouvements des unités $-CH_2OCH(OH)-$ et $-CH_2N-$ qui a été réalisée par R. P. Eustache et F. Lauprêtre à partir d'expériences de $t_{1/2}$ en RMN du ^{13}C haute résolution à l'état solide [27].

Pour les motifs $-CH_2OCH(OH)-$, le classement du plus mobile au plus rigide s'établit comme suit :

- DGEBU - DDM
- DGEBA - HMDA
- DGEBA - DDM

Pour le motif -CH₂N-, DGEBA-HMDA offre une mobilité largement supérieure aux deux autres systèmes.

Même s'il convient de rester prudent, compte-tenu des températures plus élevées de l'observation en RMN, l'interprétation qualitative de ces mesures permet d'envisager qu'un couplage du mouvement du groupe CH₂OCH(OH)- responsable de la transition β avec celui du motif NCH₂ du point de réticulation conduit à la classification des réseaux dans l'ordre

- DGEBA - DDM
- DGEBU - DDM
- DGEBA - HMDA

identique à celui d'apparition des températures athermiques [28].

En conclusion sur l'étude du mécanisme de plasticité au seuil d'écoulement :

- **Le volume d'activation est en relation directe avec la taille du motif moléculaire le plus flexible.**

- **La transition β contrôle T_c .**

- **T_a est gouvernée par la mobilité des points de réticulation.**

REFERENCES

- 1- A.M. DONALD, E.J. KRAMER - J. Mat. Sci., 17 (1982) 1871-1879.
- 2 - J.C. BAUWENS - in "Plastic Deformation of Amorphous and Semi-cristalline Materials", Les éditions de physique, édité par B.Escaig et C.G'Sell , p175.
- 3 - A.S. ARGON - Phil. Mag.,28 (1973) 839.
- 4 - P.B. BOWDEN, S. RAHA - Phil. Mag., 29 (1974) 149.
- 5 - J.C.M. LI - "Metallic glasses" ASM Metal Park Ohio (1978) , p224.
- 6 - B. ESCAIG - Yamada Conference (1985) Yamada Science Foundation. édité par H. Suzuki, University of Tokyo press, p.559.
- 7 - J. M. LEFEBVRE, B. ESCAIG, G. COULON, C. PICOT - Polymer, 1985, Vol. 26, November, 1807.
- 8 - B. ESCAIG - in "Plastic Deformation of Amorphous and Semi-cristalline Materials", Les éditions de physique, édité par B.Escaig et C.G'Sell .
- 9 - C.BULTEL - Thèse de doctorat de 3ème cycle. Université de Lille I (1982).
- 10 - J.M. LEFEBVRE - Thèse de Doctorat es Sciences Physiques. Université de Lille I (1982).
- 11- K.PORZUCEK - Thèse de Doctorat de l'Université de Lille I (1988).
- 12 - X.CAUX - Thèse de Doctorat de l'Université de Lille I (1986).
- 13 - D. MELOT - Thèse de Doctorat de l'Université de Lille I (1989).

-
- 14 - E.PINK, V. BOUDHA, H. BACK - Mat. Sci. Eng. **38** (1979), 89.
- 15 - P.B. BOWDEN - dans "The Physics of Glassy Polymers" édité par R.N. Haward, Applied Science Publishers, London, 1973, p. 429.
- 16 - CAGNON - "Dislocations et déformation plastique " p.53 - Les éditions de Physique (1979).
- 17 - J. M. LEFEBVRE, B. ESCAIG - J. Mat. Sci. , **20** (1985), 438
- 18 - B. ESCAIG, J. M. LEFEBVRE - rev. de Phys. Appl., **13** (1978), 285.
- 19 - G. SCHOECK - Phys. Stat. Sol., **8** (1965), 499.
- 20 - J. FRIEDEL - "Dislocations" Pergamon Press (1964), p 303.
- 21 - J. CRAMPON, J.L. FARVACQUE, J.C. DOUKHAN, B. ESCAIG - Phys. Stat. Sol., **24** (1974), 167.
- 22 - K. PORZUCEK, J. M. LEFEBVRE, G. COULON, B. ESCAIG - J. Mat. Sci., **24** (1989), 3154-3159.
- 23 - J. P. COTTU, J. P. PEYRADE, P. CHOMEL, P. GROH - Acta Met. ,**19**, 895 (1971).
- 24 - H.L. PREKEL, H. CONRAD - Dislocation Dynamics, Mac Graw-Hill (1968), p.431
- 25 - T. SUREK, M.J. LUTON, J.J. JONAS - Phys. Stat. Sol., **57** (1973), 647.
- 26 - X.CAUX, G.COULON, B. ESCAIG - Polymer, **29**, May (1988), 808 - 813.
- 27 - R.P. EUSTACHE - Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI, 1990.

28 - F. LAUPRETRE - Communication personnelle.

Chapitre IV

Plasticité :

Analyse du stade de germination des défauts

I - RAPPELS THEORIQUES	89
I -1 Pré-plasticité.....	89
I -2 Facteur de consolidation plastique.....	89
I -3 Intérêt des mesures.....	90
II - DETERMINATION EXPERIMENTALE DE K.....	91
II -1 Relaxations de contrainte.....	91
II -2 Mesure directe : paramètre K'	92
II -3 Relation entre K et K'	95
essai direct :.....	95
Mesure par les relaxations :.....	96
III - PRE-PLASTICITE DES RESEAUX MODELES.....	97
III -1 Influence de la réticulation.....	98
III-2 Influence de la flexibilité des chaînes.....	101
III -3 : Influence de la correction.....	102
III-4 Comparaison K - K_{lc}	103
I V - CONCLUSIONS.....	104
REFERENCES	105

I - RAPPELS THEORIQUES

I -1 Pré-plasticité.

La zone pré-plastique d'un essai de déformation à vitesse imposée se situe après la zone d'élasticité hookéenne et jusqu'à des contraintes de l'ordre de 0,8 fois la limite élastique. C'est dans cette partie de la courbe contrainte-déformation que les défauts de plasticité sont nucléés. La distorsion des chaînes ne pouvant plus se faire de manière homogène, certains groupements moléculaires se cisailent par rapport aux molécules voisines donnant ainsi naissance à des micro-bandes de cisaillement. Ces défauts dans l'arrangement des chaînes moléculaires vont ensuite croître jusqu'à un volume critique V_c et se propager dans le matériau.

L'analyse du stade de nucléation des défauts permet d'obtenir des renseignements sur la structure du matériau. Les concepts de la métallurgie physique appliqués au cas des polymères permettent une analyse fine de la phase de nucléation des défauts de plasticité par le biais d'un paramètre K appelé facteur de consolidation plastique [1,2].

I -2 Facteur de consolidation plastique.

Nous avons vu au chapitre III que la nucléation des défauts de plasticité dans le matériau induit un champ de contrainte interne qui s'oppose à l'expansion de nouveaux défauts. On comprend intuitivement que la variation de cette contrainte interne dépendra de la structure du matériau étudié. On peut donc caractériser un matériau dans le stade pré-plastique de la déformation par son champ de contrainte interne. En fait, le paramètre intéressant, plus que la contrainte interne, est la variation de cette contrainte avec la déformation plastique. Le taux de consolidation plastique rend compte de cette variation. Il est défini comme :

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

Ce paramètre est directement lié au nombre de défauts créés pendant la déformation. En effet si e est la déformation plastique associée à la présence d'un défaut et N le nombre de défauts, on a :

$$d\varepsilon_p = e dN$$

et donc :

$$K = \frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p} = \frac{1}{e} \left(\frac{d\sigma}{dN} \right)_{T, \dot{\varepsilon}_p}$$

Plus le nombre de défauts créés par unité de contrainte est grand, autrement dit **plus le matériau se déforme plastiquement, plus K est faible.**

I -3 Intérêt des mesures.

Des études antérieures ont prouvé que le facteur de consolidation plastique K est une sonde très fine de l'évolution structurale d'un matériau.

Le suivi de cuisson des résines thermodurcissables [3,4] a mis en évidence l'importance du degré de réticulation sur les propriétés mécaniques dans le stade pré-plastique. La nucléation des défauts est alors directement liée au nombre de points de réticulation.

L'introduction d'une seconde phase dans un matériau a également une influence déterminante sur la nucléation des défauts. Des études sur des réseaux polystyrylpyridine (PSP) chargés de billes de verre [5] ont mis en évidence le rôle de source de défauts des billes de verre pour des concentrations faibles.

Le rôle de l'épaisseur d'une couche d'élastomère entourant des billes de verre dans un composite à matrice époxyde a également été étudié. Les mesures de préplasticité se corrélaient remarquablement avec des mesures de ténacité (K_{IC}) pour mettre en évidence l'existence d'une épaisseur optimale d'élastomère. K_{IC} est alors d'autant meilleur que la nucléation est aisée, c'est à dire K plus faible [6].

De même, l'existence d'une fraction volumique critique de renfort est observée pour des PMMA chocs : une transition brutale entre nucléation difficile et nucléation facilitée intervient en relation avec une brusque augmentation de la ténacité [7].

Notre but est ici de déterminer l'influence des différents paramètres structuraux des réseaux sur la nucléation des défauts. Les distinctions constatées dans leur stade de propagation se manifestent-elles au niveau de la nucléation ? Nous savons que le degré de réticulation sera un paramètre important. Il convient d'examiner également le rôle de la flexibilité des chaînes.

II - DETERMINATION EXPERIMENTALE DE K

II -1 Relaxations de contrainte.

La détermination de K nécessite deux essais :

- un essai de relaxation simple de la contrainte d'où l'on tire le volume expérimental : $V_{\text{exp}} = V_0 \left(1 + \frac{K}{M} \right)$ où M est le module d'Young et V_0 le volume d'activation opérationnel.

- un essai de relaxations successives qui nous permet d'accéder au terme de durcissement $\frac{V_0 K}{M}$.

La description de ces essais est développée en annexe.

Ces deux essais sont conduits sur deux échantillons distincts mais à la même déformation plastique de manière à se trouver dans un état de structure de défauts équivalent.

A partir des deux paramètres déterminés par ces tests, nous calculons le facteur de consolidation plastique K .

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus sur les réseaux modèles pour une déformation plastique de 0,5%.

	M (MPa)	V _{exp} (Å ³)	V ₀ K/M (Å ³)	V ₀ (Å ³)	K/M	K (MPa)
DGEBA-DDM	2010	2960	1599	1361	1,175	2363
DGEBA-DDM-AN	2689	1932	871	1062	0,820	2205
DGEBA-HMDA	1795	3639	1796	1843	0,101	1750
DGEBA-HMDA-HA	2245	1201	110	1091	0,975	227

Tableau IV-1 : détermination de K sur les réseaux modèles par la méthode des relaxations de contrainte

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans l'utilisation de deux échantillons. Ceci entraîne inévitablement une imprécision sur l'état microstructural au moment de l'essai. Les problèmes de détermination de la déformation plastique à laquelle doivent s'effectuer les relaxations viennent s'ajouter à l'incertitude sur l'état microstructural initial de chacun des échantillons. La détermination de K nécessite un grand nombre d'échantillons, typiquement une dizaine pour une valeur de la déformation plastique.

De plus nous verrons par la suite que ces essais ne permettent pas de déterminer K pour les matériaux composites fortement chargés, les relaxations successives provoquant de la microfissuration autour des fibres.

Il nous a fallu recourir à une nouvelle méthode d'investigation pour caractériser le stade pré-plastique et l'aptitude du matériau à se déformer plastiquement.

II -2 Mesure directe : paramètre K'.

La méthodologie de cet essai est le fruit d'une collaboration avec P. François et D. Melot qui l'ont déjà utilisé pour la caractérisation des réseaux polyesters [8].

La méthode adoptée consiste à calculer la variation de la contrainte appliquée en fonction de la déformation plastique. On obtient alors un terme appelé K' défini comme $K' = \frac{d\sigma_a}{d\varepsilon_p}$.

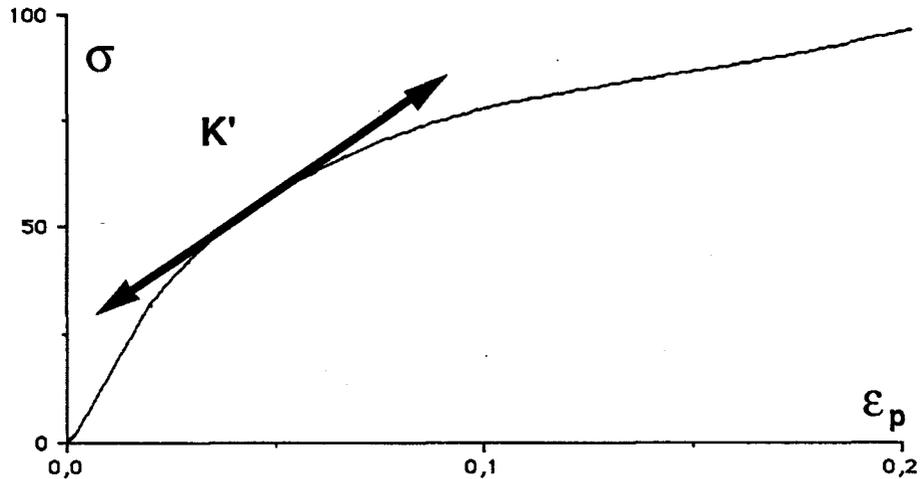


Fig. IV-1 : définition de K' .

Comme $\sigma_a = \sigma^*(T, \dot{\varepsilon}_p) + \sigma_i(\varepsilon_p)$, ce terme n'est égal à K que lorsque la vitesse de déformation plastique est constante, c'est à dire lorsque la contrainte effective σ^* est constante.

En raison des faibles vitesses de déformation plastique rencontrées au début du stade préplastique ($\leq 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), il s'est avéré techniquement impossible d'assurer une vitesse de déformation plastique constante.

Il a été décidé de calculer le paramètre K' lors d'un essai de compression à vitesse de déformation imposée, et de déterminer à posteriori l'erreur commise du fait de la variation de la vitesse de déformation plastique.

Ces essais sont conduits sur une machine de déformation INSTRON pilotée par un ordinateur.

Au cours de la déformation, l'ordinateur reçoit trois types de données : la déformation totale de l'échantillon, la contrainte appliquée et le temps écoulé depuis le démarrage de l'essai.

Une régression linéaire sur la contrainte et la déformation permet d'accéder au module instantané. Le module d'Young, M , est déterminé au début de l'essai comme la valeur maximale de ce paramètre.

La déformation plastique est calculée par $\varepsilon_p = \varepsilon_T - \varepsilon_{el}$, la déformation élastique étant obtenue à partir du module M.

Des régressions linéaires sur la contrainte et le temps d'une part, et sur la déformation plastique et le temps d'autre part, permettent d'accéder à δ et à $\dot{\varepsilon}_p$. A partir de ces deux valeurs, on calcule le facteur K' :

$$K' = \frac{\delta}{\dot{\varepsilon}_p}.$$

Toutes les régressions sont effectuées sur un intervalle de temps de 30 secondes soit environ 100 acquisitions.

Cette méthode permet la détermination de K' sur tout le domaine de déformation. Nous obtenons des courbes $K'(\varepsilon_p)$ à partir d'un seul échantillon par un essai facile à mettre en oeuvre et relativement rapide.

La reproductibilité des résultats pour une large gamme de température et de vitesse a été testée par D. Melot [7]. Il en ressort que ce type d'essai est parfaitement reproductible, la dispersion étant toujours inférieure à 2%.

Un exemple de cette reproductibilité est présenté sur la figure IV-2 pour un matériau de notre étude .

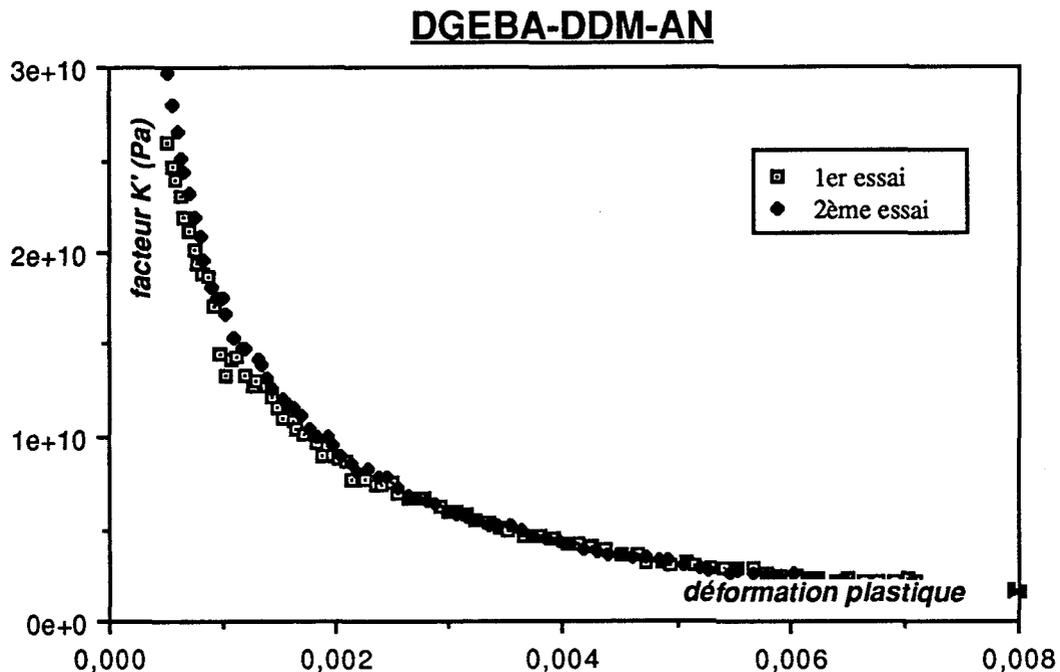


Figure IV-2 : exemple de reproductibilité de la mesure de K' .

II -3 Relation entre K et K'.

essai direct :

Nous avons vu que lors des essais K et K' sont différents. Il convient donc de déterminer la relation existant entre ces deux paramètres.

Revenons à la définition de K' :

$$K' = \frac{d\sigma_a}{d\varepsilon_p}$$

soit :

$$K' = \frac{d}{d\varepsilon_p} (\sigma^*(T, \xi_p) + \sigma_i(\varepsilon_p)) = \frac{d\sigma_i(\varepsilon_p)}{d\varepsilon_p} + \frac{d\sigma^*(T, \xi_p)}{d\varepsilon_p}$$

et donc finalement

$$K' = K + \frac{d\sigma^*(T, \xi_p)}{d\varepsilon_p}$$

La vitesse de déformation plastique variant beaucoup avec la déformation plastique, le terme correctif n'est pas négligeable a priori dans la zone pré-plastique. Explicitons ce terme :

$$\frac{d\sigma^*(T, \xi_p)}{d\varepsilon_p} = \frac{\partial \sigma^*(T, \xi_p)}{\partial \xi_p} \frac{d\xi_p}{d\varepsilon_p}$$

réintroduisant l'expression du volume d'activation opérationnel :

$$V_0 = kT \left(\frac{\partial \ln \xi_p}{\partial \sigma_a} \right)_{T, \sigma_i}$$

L'équation précédente se réécrit sous la forme :

$$\frac{d\sigma^*(T, \xi_p)}{d\varepsilon_p} = \frac{kT}{V_0} (\xi_p)^{-1} \left(\frac{d\xi_p}{d\varepsilon_p} \right)$$

Dans la zone pré-plastique le volume d'activation expérimental vaut :

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

et en remplaçant V_0 par sa valeur dans l'expression de K' , nous obtenons :

$$K' = K + \frac{kT}{V_{\text{exp}}} \left(1 + \frac{K}{M} \right) (\varepsilon_p)^{-1} \left(\frac{d\varepsilon_p}{d\varepsilon_p} \right).$$

d'où :

$$K = \frac{K' - \frac{kT}{V_{\text{exp}}} \frac{1}{\varepsilon_p} \left(\frac{d\varepsilon_p}{d\varepsilon_p} \right)}{1 + \frac{kT}{MV_{\text{exp}}} \frac{1}{\varepsilon_p} \left(\frac{d\varepsilon_p}{d\varepsilon_p} \right)}$$

Le volume expérimental est obtenu grâce à un essai de relaxation de la contrainte à une déformation plastique donnée.

La vitesse de déformation plastique $\dot{\varepsilon}_p$ et sa variation en fonction de la déformation plastique $\frac{d\dot{\varepsilon}_p}{d\varepsilon_p}$ peuvent être obtenues à partir des données stockées lors de la détermination de K' .

Cette correction permet le calcul de K pour une valeur donnée de la déformation plastique. La détermination de la courbe complète $K(\varepsilon_p)$ nécessite de déterminer le volume d'activation pour plusieurs valeurs de la déformation.

Mesure par les relaxations :

Les valeurs de K calculées à partir des mesures de K' sont toujours supérieures aux mesures obtenues à partir des relaxations de la contrainte. Cette observation se retrouve également pour les réseaux polyesters [6] et pour les PMMA [9].

Cette différence est la résultante de deux phénomènes :

- un recuit structural peut intervenir au cours des relaxations successives. La structure de défauts évolue au cours de chaque relaxation et donc le champs de contrainte interne induit par ceux-ci diminue au cours de l'essai. Ceci amène à la détermination d'un facteur de durcissement $\frac{V_0 K}{M}$ plus faible qu'il ne devrait être pour la déformation plastique à laquelle se fait la mesure. Il faut donc quantifier le phénomène de recuit structural de manière à apporter une correction aux valeurs obtenues par la méthode des relaxations.

- La seconde cause que nous envisageons est l'augmentation de la déformation plastique au cours des relaxations. Après une dizaine de relaxations successives, l'incrément de ε_p n'est plus négligeable. Le paramètre K est alors déterminé pour une déformation plastique qui n'est pas la déformation à laquelle les relaxations ont débuté, un incrément de déformation plastique $\varepsilon_p = \frac{\Delta\sigma}{M}$ étant introduit à chaque relaxation.

La prise en compte des deux phénomènes indiqués ci-dessus lors du calcul du taux de consolidation plastique par la méthode des relaxations a permis d'obtenir des valeurs de K en accord raisonnable avec les valeurs de K' corrigées dans le cas de réseaux polyesters [10].

Aussi importantes qu'elles soient pour la compréhension des phénomènes physiques intervenant lors de la déformation plastique d'un matériau, ces corrections n'apportent pas de changement à la classification des matériaux testés jusqu'à présent. K et K' permettent tous deux d'obtenir une comparaison du stade de germination des défauts.

Cependant, il est important de se souvenir que K' n'est pas rigoureusement égal à $\frac{d\sigma_i}{d\varepsilon_p}$.

III - PRE-PLASTICITE DES RESEAUX MODELES

Dans cette partie, nous analysons le stade préplastique de la déformation des réseaux modèles. Ceci nous permet de comprendre les phénomènes de nucléation des défauts de plasticité en relation avec les paramètres structuraux des différents matériaux.

III -1 Influence de la réticulation.

De manière à voir l'influence du taux de réticulation sur la nucléation des défauts de plasticité nous comparons les courbes $K'(\epsilon_p)$ pour les réseaux suivants :

DGEBA-DDM et DGEBA-DDM-AN d'une part

DGEBA-HMDA et DGEBA-HMDA-HA d'autre part.

Les courbes obtenues sont présentées ci-dessous (figures IV-3 et IV-4).

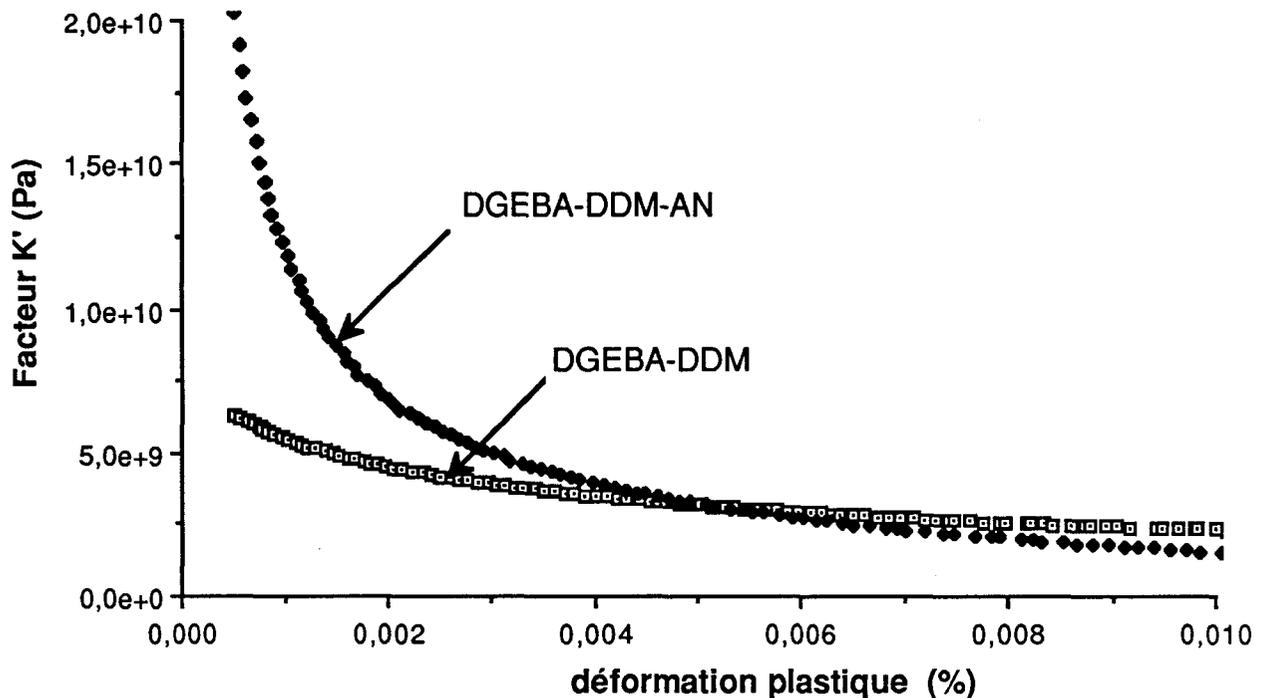


Figure IV-3 : comparaison des K' pour les réseaux aromatiques

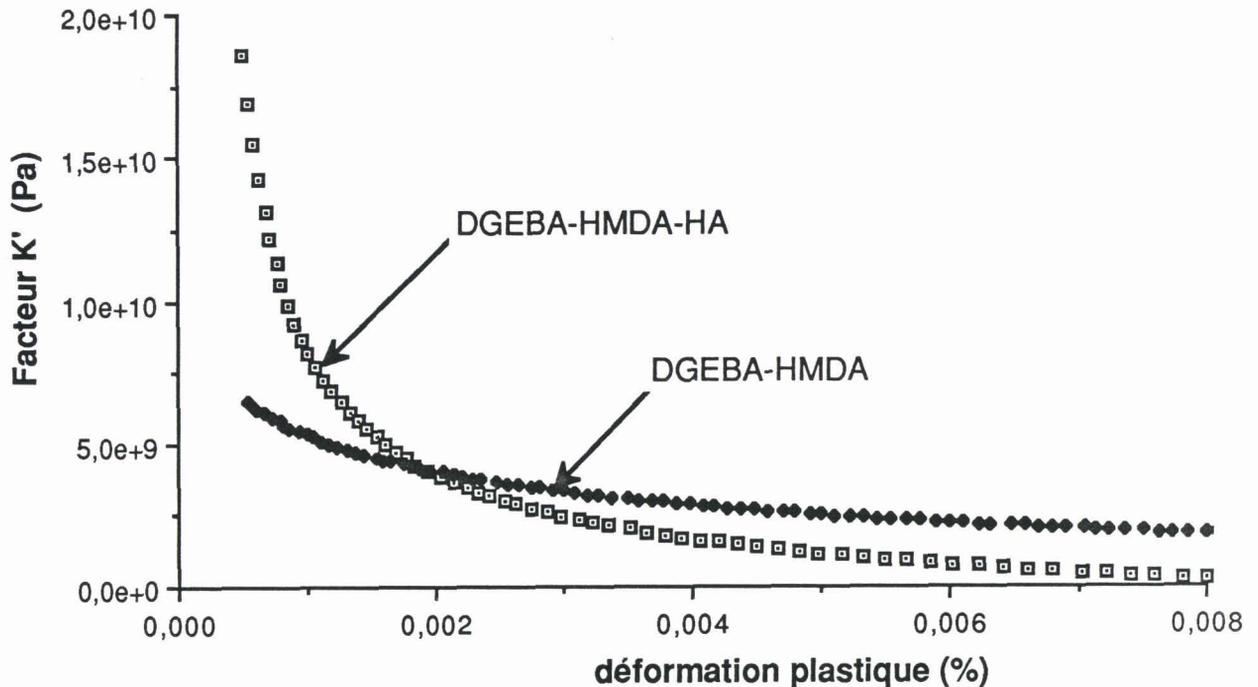


Figure IV-4 : comparaison des K' pour les réseaux aliphatiques.

Comme nous l'avons mentionné, les valeurs obtenues permettent de classer les matériaux de la même manière que la détermination de K par les relaxations (cf tableau IV-1) même si les valeurs absolues sont supérieures.

Nous constatons que les courbes se croisent pour $\epsilon_p = 0,5\%$ pour les réseaux à durcisseurs aromatiques et pour $\epsilon_p = 0,2\%$ pour les réseaux à durcisseurs aliphatiques. Paradoxalement, aux faibles déformations plastiques, c'est le réseau le moins réticulé qui a une moins grande aptitude à la déformation. Ceci va à l'encontre de l'expérience acquise au laboratoire sur les systèmes réticulés.

En fait, aux très faibles taux de déformation plastique, les phénomènes observés sont principalement anélastiques, et si une analyse peut en être faite par ailleurs (cf les travaux en cours dans l'équipe du Prof. Perez de l'INSA de Lyon), les mesures de taux de consolidation plastique ne sauraient quantifier clairement l'effet observé.

Par contre, la classification qui peut être établie par ces mesures pour $\varepsilon_p > 0,5\%$ traduit bien l'influence du degré de réticulation sur la nucléation des germes de cisaillement.

Les systèmes à mélange monoamine-diamine présentent des facteurs K' plus faibles et donc une nucléation plus aisée des microzones cisillées.

NOTE :

On peut néanmoins constater que dans la première partie de la courbe, c'est à dire dans ce que nous avons appelé le domaine "anélastique", K' est systématiquement plus faible pour les réseaux les plus réticulés. Or nous avons vu que ces réseaux présentent des pic β plus intenses et plus étalés en température, indiquant que les sites concernés par les mouvements corrélés sont plus nombreux que pour des réseaux moins réticulés.

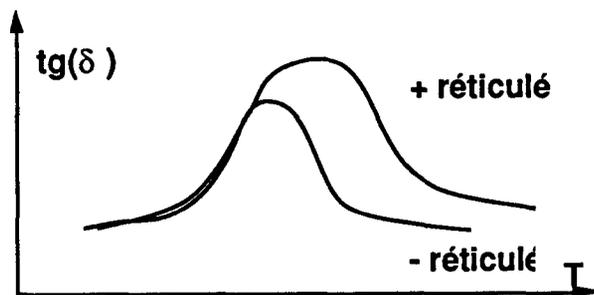


Figure IV-5 : Schématisation de l'évolution de $\text{tg}(\delta)$ en fonction de la température pour des réseaux + ou - réticulés à basse fréquence

Ces sites peuvent être des points privilégiés pour la germination des défauts de plasticité ce qui peut alors expliquer un facteur de consolidation plastique plus faible pour ces réseaux.

III-2 Influence de la flexibilité des chaînes.

On imagine aisément que le cisaillement d'un groupement moléculaire par rapport à ses voisins est favorisé si ce motif est souple. Cet effet est particulièrement bien mis en évidence pour les réseaux étudiés ici. La figure IV-6 montre que les courbes se placent bien dans l'ordre des flexibilités croissantes : DGEBA-DDM, DGEBA-HMDA et DGEBU-DDM.

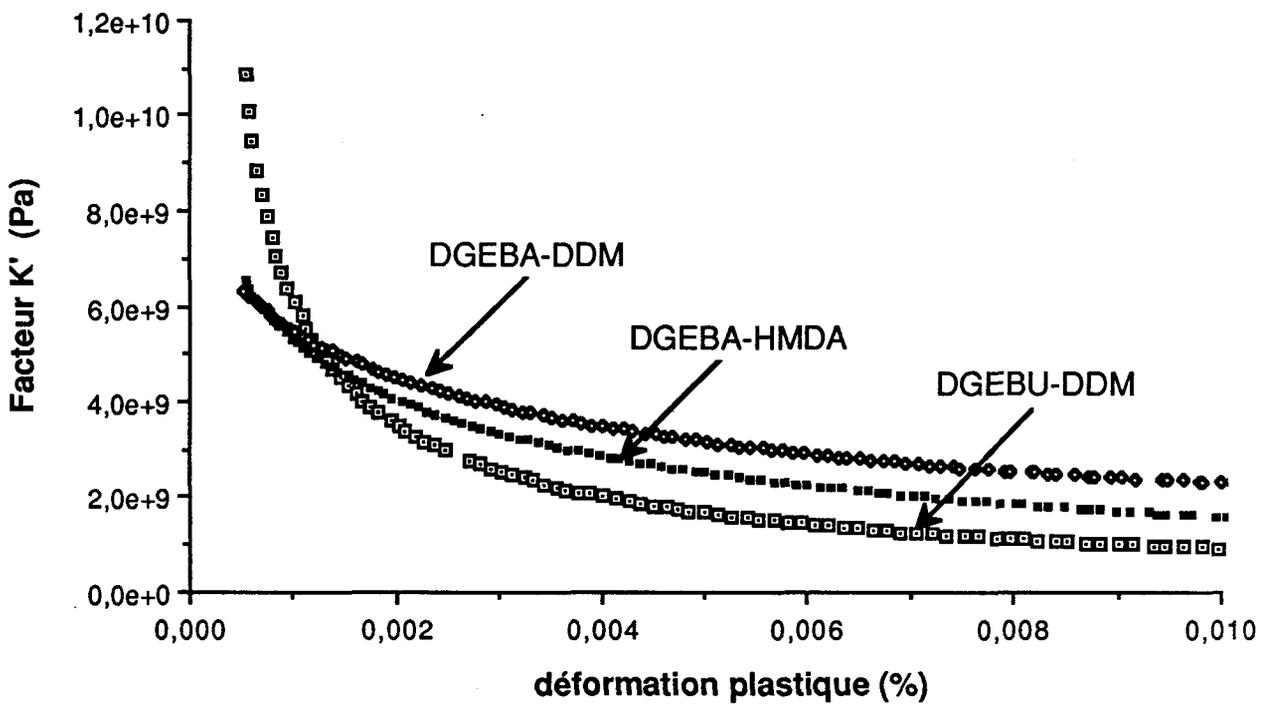


Figure IV-6 : évolution de K' en fonction de la flexibilité du réseau.

On peut remarquer que la tendance est inversée pour les très faibles déformations plastiques.

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, ces effets sont principalement anélastiques.

III - 3 : Influence de la correction

Il est important de connaître la correction à apporter sur les mesures de K' pour se rendre compte de l'influence que celle-ci pourrait avoir sur nos interprétations. Ces corrections sont présentées ci-dessous pour le réseau DGEBA-DDM :

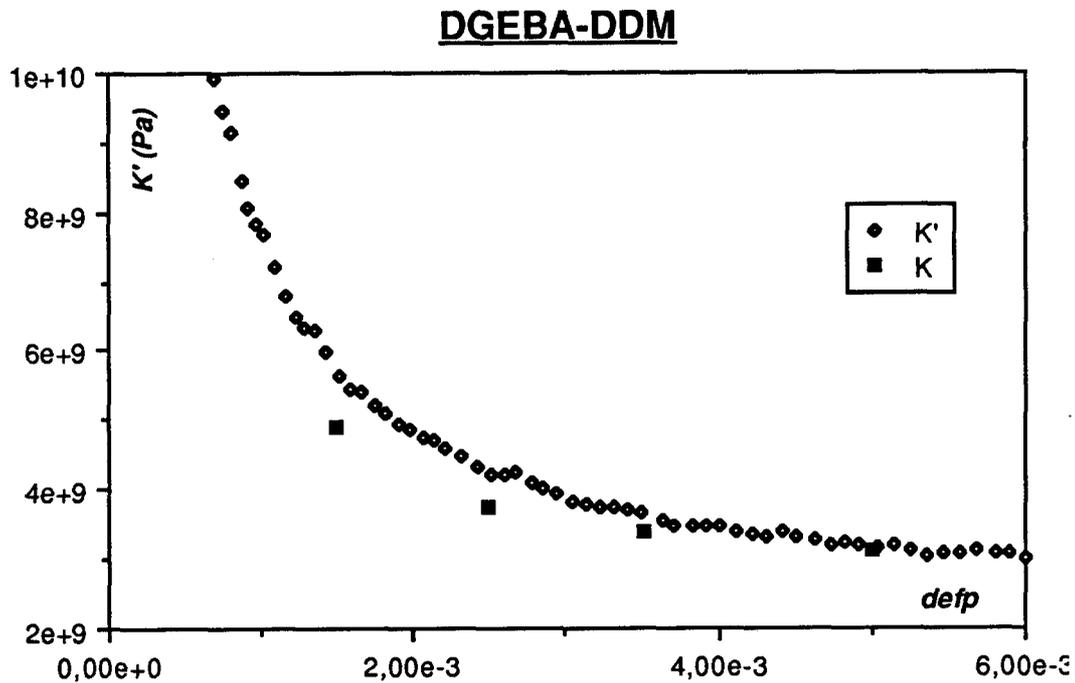


Figure IV-7 : correction de K' pour DGEBA-DDM.

Cette figure montre que la correction est relativement faible. Elle est du même ordre de grandeur pour chacun des réseaux. Cette correction ne peut donc pas faire varier les positions relatives de K' et n'altère pas les conclusions que nous tirons.

III-3 Comparaison $K - K_{Ic}$.

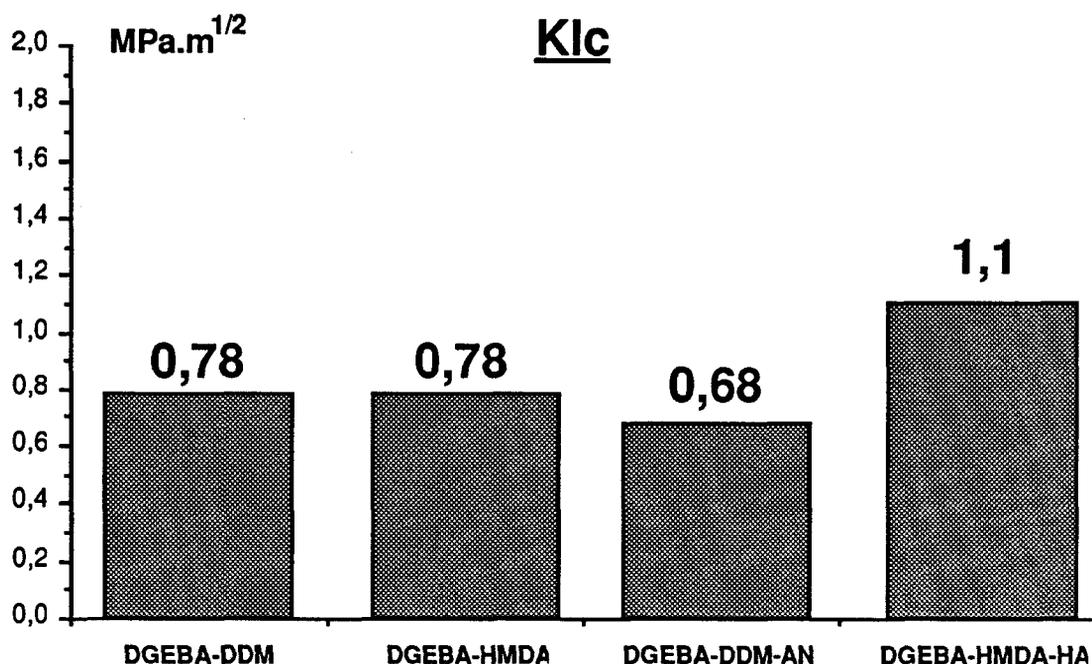
Pour des matériaux qui se déforment principalement par bandes de cisaillement, la ténacité évaluée par le K_{Ic} d'amorçage est d'autant meilleure que la nucléation de plasticité en tête de fissure est aisée. On peut donc espérer mettre en évidence une corrélation entre mesure de K (germination

des défauts de plasticité) et mesure de K_{IC} (amorçage de la fissure) s'il existe une plasticité significative en tête de fissure.

Nous avons rappelé au début de ce chapitre que ce type de corrélation a été observée dans le cas de matrices époxydes renforcées de billes de verre enrobées d'élastomère [5] et dans le cas de PMMA renforcés choc [6].

Une variation inverse de K et de K_{IC} en fonction du taux d'élastomère a alors été montrée.

Des mesures de K_{IC} ont été réalisées à l'ONERA [11] sur les réseaux modèles. Les résultats de ces mesures, présentés sur la figure IV-8 peuvent être mis en parallèle avec la caractérisation du stade préplastique réalisée au laboratoire et présentée dans les paragraphes précédents.



*Figure IV-8 : Mesures de K_{IC} sur les réseaux modèles
(réalisées à l'ONERA par P.SIGETI)*

Pour les réseaux à durcisseurs aromatiques et à l'instar des résultats sur K' , nous n'observons pas de différence importante entre DGEBA-DDM et DGEBA-DDM-AN.

Par contre, pour les réseaux aliphatiques où l'aptitude à la plasticité est notablement meilleure pour DGEBA-HMDA-HA par comparaison au réseau avec diamine seule, la corrélation inverse entre K_{IC} et K' est bien constatée.

Il faut cependant noter que la zone plastique en tête de fissure est extrêmement limitée, et que de ce fait la corrélation trouvée doit être considérée avec prudence.

I V - CONCLUSIONS.

La méthode directe de caractérisation du stade préplastique permet d'obtenir des données complètes pour une mise en oeuvre relativement facile.

Nous tirerons parti de cette technique au chapitre suivant pour comparer la réponse de la résine pure à son comportement en tant que matrice de composites unidirectionnels en accédant à une information globale en fonction des deux paramètres température et déformation plastique.

Nous avons déjà pu mettre en évidence le rôle de la densité de réticulation et de la flexibilité du réseau :

- la germination de la plasticité est plus difficile dans les réseaux les plus réticulés.

- le degré de flexibilité des motifs présents dans le réseau facilite la création des microzones cisillées.

REFERENCES

- 1- L. P. KUBIN - Phil. Mag., **30**, (1974) 705
- 2 - C. BULTEL, J. M. LEFEBVRE, B. ESCAIG - Polymer **24** (1983) 476.
- 3 - J. M. LEFEBVRE, C. BULTEL, B. ESCAIG - J. of Mat. Sci., **19**, 1984, 2415.
- 4 - G.COULON, X.CAUX, B. ESCAIG - C.R. des 5èmes Journées Nationales sur les Composites. JNC 5, Paris, 9-11 Septembre 86.
- 5 - X.CAUX - Thèse de Doctorat de l'Université de Lille. 1985.
- 6 - N. AMDOUNI, H. SAUTEREAU, J.F. GERARD, F. FERNAGUT, G. COULON, J.M. LEFEBVRE - J. Mat. Sci., **25** (2b) , 1435, 1990.
- 7 - P.STEER, P.GAILLARD, C.WROTECKI, J.M.GLOAGUEN, J.M.LEFEBVRE - Third Symposium on Polymer Blends, Cambridge, July 1990. E22.
- 8- D.MELOT - Thèse Doctorat de l'Université de Lille I, 1989.
- 9- J. M. GLOAGUEN - Université de Lille I , Résultat non publié.
- 10- P.FRANÇOIS, D. MELOT, J.M. LEFEBVRE, B. ESCAIG - (soumis à publication).
- 11- P. SIGETY - ONERA,rapport technique n° 10/3521 M. Décembre 1988 .

Chapitre V

Analyse de la déformation des matériaux composites

I - BUT DES MESURES SUR LES COMPOSITES.....	108
II - MISE AU POINT : COMPOSITES INDUSTRIELS.	
109	
II -1 - Mesures par relaxations.....	110
II - 2 - Mesures directes	111
III - COMPOSITES MODELES.....	114
III - 1 - Elaboration des composites.....	114
III - 2 - Résultats expérimentaux.....	115
III - 4 - Relation K'résine - K'composite.....	116
a) Modèle de Kies.....	116
b) Estimation de la déformation de la matrice	
:.....	118
c) Estimation des contraintes dans la matrice	
:.....	118
IV - MESURES EN TEMPERATURE.....	124
IV - 1 Mesures sur les réseaux modèles.....	124
IV-2 Mesures sur les composites.....	126
REFERENCES	129

I - BUT DES MESURES SUR LES COMPOSITES.

Les résultats obtenus au chapitre précédent et qui concernent la pré-plasticité des résines ne les caractérisent cependant pas dans leur configuration d'usage c'est à dire lorsqu'elles servent de matrice dans des composites comportant environ 60% de fibres.

Cependant, bien qu'elle ne représente qu'une fraction volumique restreinte, la matrice est le constituant primordial dans le composite pour les propriétés de déformation plastique. C'est en effet en son sein que seront nucléés les premiers défauts de plasticité. Ceux-ci se développeront ensuite dans le matériau et amèneront souvent très rapidement à la fracture de l'échantillon.

Il est donc très important d'apporter une compréhension claire des mécanismes de nucléation des défauts au sein du composite dans l'optique d'une amélioration de ses propriétés mécaniques .

Le but de ce chapitre est de comparer la plasticité des composites à celle de leurs matrices. Ceci devrait permettre de déceler les éventuels changements du comportement plastique d'un matériau suivant qu'il est utilisé comme matrice dans un composite ou qu'il est "pur". Les différences de comportements observées sur les réseaux modèles, provenant de différences de structures, sont-elles vraiment significatives pour les matériaux composites? Sont-elles amplifiées ou au contraire annihilées par la présence des fibres?

Une réponse à ces question ouvre une nouvelle voie sur la formulation des matrices de composites. La connaissance de la structure de la matrice permettra de mieux choisir celle-ci suivant l'usage prévu pour le composite.

II - MISE AU POINT : COMPOSITES INDUSTRIELS.

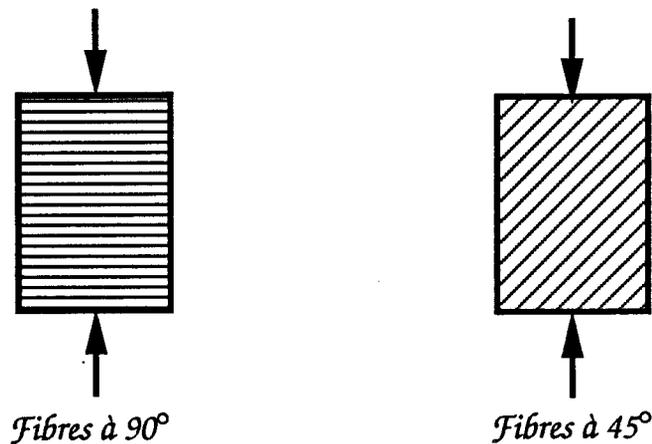
Afin de maîtriser une procédure expérimentale pour la mesure de K sur les matériaux composites, nous nous intéressons dans un premier temps à des matériaux composites commerciaux, directement disponibles. Ceci nous permettra de comprendre quels sont les problèmes qui interviennent aussi bien lors de la préparation des échantillons que lors des essais de compression.

Deux matériaux ont été retenus :

- le composite à matrice époxyde DA508 / T300,
- l'APC2 (matrice PEEK).

Ces deux matériaux ont des taux de fibres de l'ordre de 60%.

Le problème est de solliciter le composite dans une configuration mettant en valeur le comportement de la résine. Pour nos essais de compression, les échantillons sont des parallélépipèdes et deux orientations sont testées:



Les échantillons sont découpés dans des plaques de matériau unidirectionnel à la scie Isomet. Les faces sont ensuite soigneusement polies de manière à assurer un bon parallélisme, un bon état de surface, et des dimensions sensiblement égales pour tous les échantillons. Ces dimensions sont d'environ 11mm x 5mm x 5mm.

II -1 - Mesures par relaxations

Des mesures par la méthode des relaxations de contrainte ont été faites sur les deux composites commerciaux ainsi que sur les résines correspondantes, et ce pour les deux orientations de fibres.

Les résultats expérimentaux sont reportés ci-dessous :

Résine DA508 :

ϵ_p (%)	M (MPa)	V_{exp} (Å ³)	V_oK/M (Å ³)	K (MPa)
0,1	3137	5392	3561	6105
0,5	3137	2370	1259	3555

Tableau V-1 : mesures par relaxations de contrainte sur la matrice DA508.

Composite DA508/T300 fibres à 45° :

ϵ_p (%)	M (MPa)	V_{exp} (Å ³)	V_oK/M (Å ³)	K (MPa)
0,1	7900	2099	8,6e-3	30000
0,5	7200	769	362	6305

Tableau V-2 : mesures par relaxations de contrainte sur le composite DA508/T300

Ces résultats amènent plusieurs conclusions :

La présence des fibres a bien un effet renforçateur important qui bloque la nucléation des défauts de plasticité.

Aucun résultat n'a pu être obtenu avec le composite à 90°. Lors des relaxations successives les valeurs de V_oK/M sont toujours voisines de V_{exp} . L'incrément de déformation est amplifié dans le composite et conduit rapidement à la détérioration de la matrice par microfissuration.

II - 2 - Mesures directes

Pour pallier les inconvénients survenus lors des essais de relaxations successives, nous avons décidé d'utiliser uniquement la méthode "directe" pour l'étude des composites. Des mesures ont donc été faites sur les composites commerciaux de manière à vérifier la faisabilité de ces essais. Des mesures similaires ont été faites sur les matrices non chargées.

Des résultats satisfaisants ont été obtenus pour chaque expérience.

Pour les deux matériaux, les courbes se placent de la même manière les unes par rapport aux autres, comme on peut le voir sur les figures V-1 et V-2 :

soit dans l'ordre des K' décroissants :

- composite à 90°
- composite à 45°
- matrice pure.

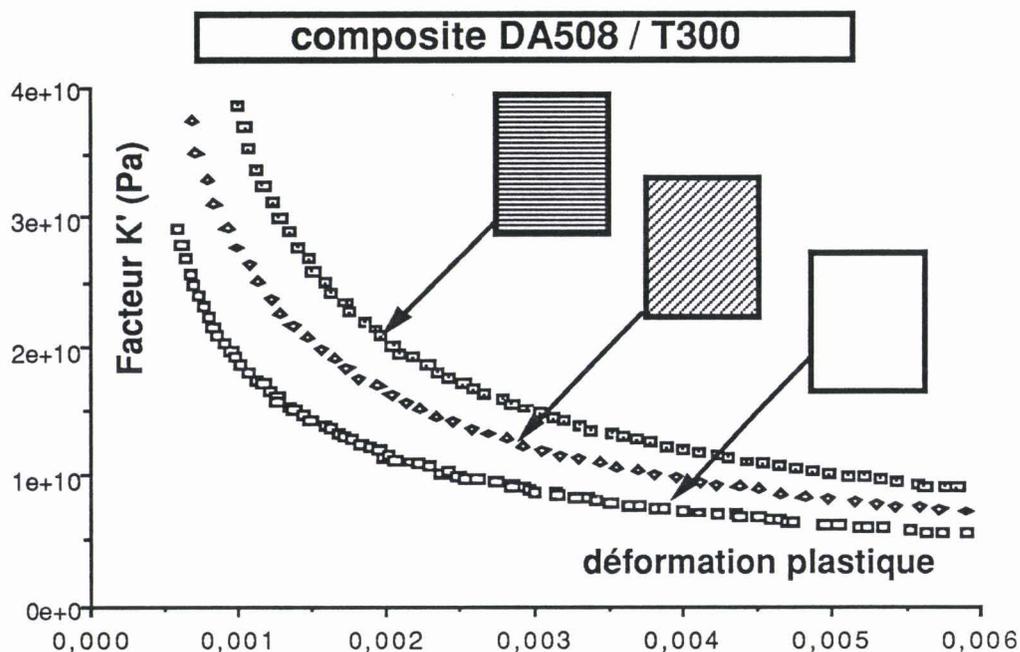


Figure V-1 : mesures de pré-plasticité sur le composite DA508/T300

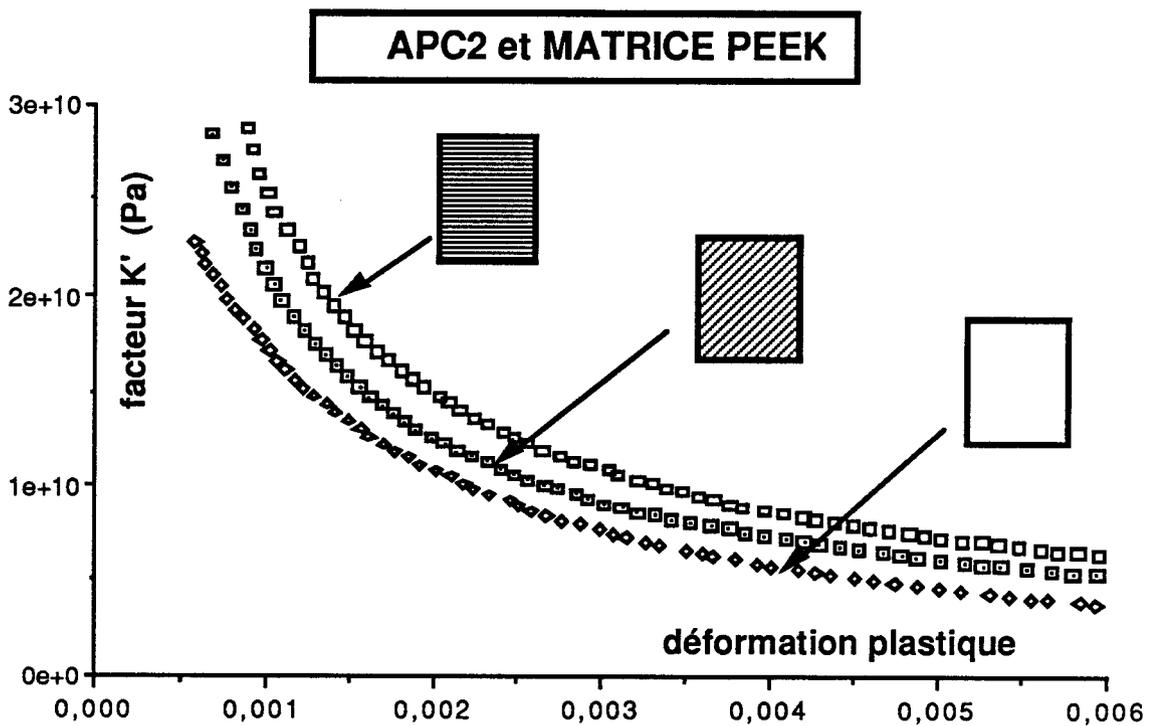


Figure V-2 : mesures de préplasticité sur le composite APC2.

On voit clairement que la présence des fibres bloque la déformation plastique. Les bandes de cisaillement se développent dans les plans situés à 45° de l'axe de compression. Elles sont rapidement bloquées dans le composite à 90° . Par contre, dans le composite à 45° , les bandes peuvent se développer parallèlement aux fibres et sont bloquées dans la direction perpendiculaire. Enfin, dans la matrice, les bandes de cisaillement peuvent se développer dans les deux plans.

La méthode permet également de distinguer des composites de matrices différentes. Comparons les courbes $K'(\epsilon_p)$ pour les matrices DA508 et PEEK. Le facteur K' du PEEK est plus faible que celui de l'époxyde. (courbe V-3).

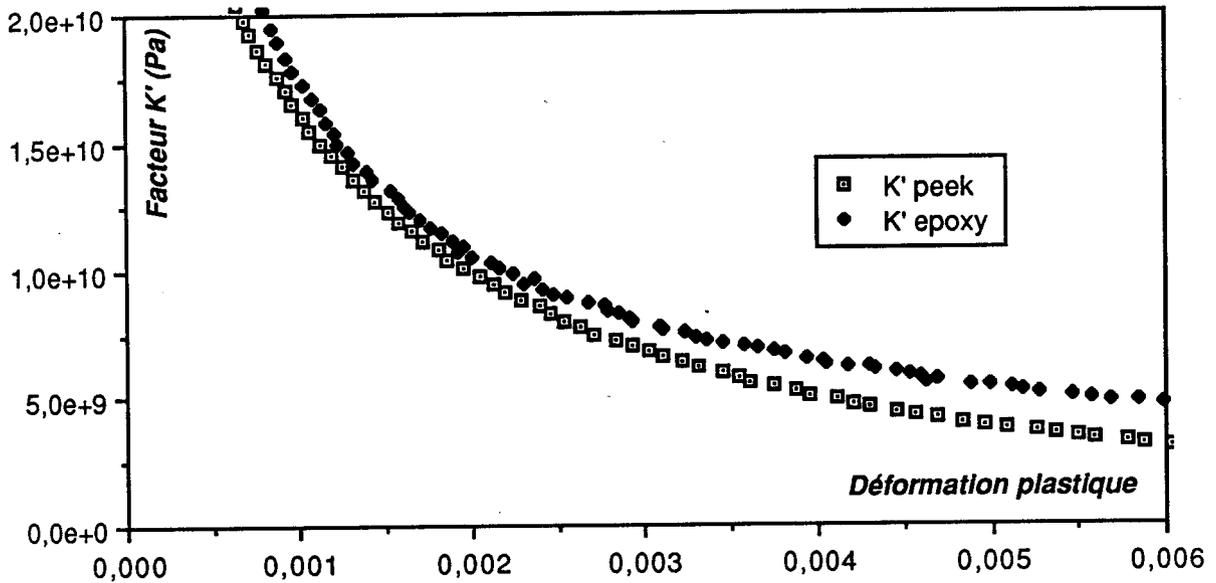
MATRICES

Figure V-3 : comparaison des \mathcal{K} pour les matrices DA508 et PEEK.

Lorsqu'on compare les composites élaborés à partir de ces matrices, on obtient une tendance similaire. (courbe V-4).

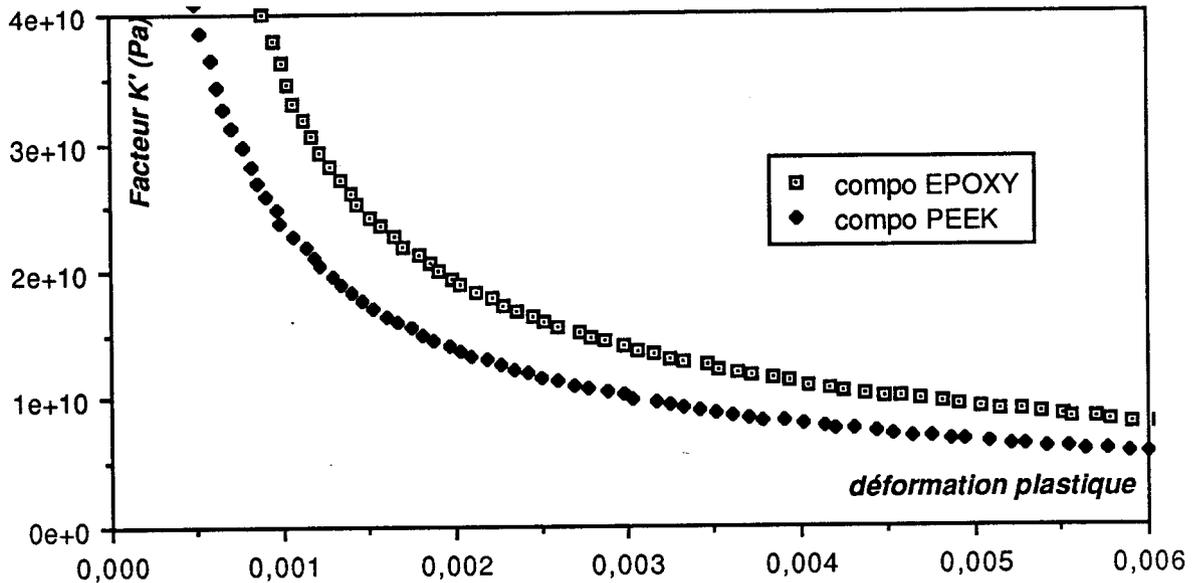
COMPOSITES

Figure V-4 : comparaison des \mathcal{K} pour les composites APC2 et DA508/T300 (fibres à 90° de l'axe de compression)

La matrice joue donc un rôle prépondérant sur les propriétés plastiques du composite. Les propriétés du composite peuvent - elles être directement déduites de celles de la matrice ou y a-t-il un changement de mécanisme de formation des défauts de cisaillement ?

La faisabilité de la détermination de K' étant maintenant établie, nous pouvons tenter de répondre à ces questions en étudiant des matériaux de composition connue et dont les propriétés de la matrice ont été précisées dans les chapitres précédents.

III - COMPOSITES MODELES.

III - 1 - Elaboration des composites

Les réseaux aliphatiques DGEBA-HMDA et DGEBA-HMDA-HA présentent le désavantage d'être très volatiles et très sensibles à l'atmosphère. De ce fait, seule la technique de moulage par injection en renfort de tissu unidirectionnel paraît praticable pour ces résines.

L'orientation des fibres et le taux de vide devant être rigoureusement contrôlés de manière à se trouver dans des conditions optimales pour les essais, les réseaux aromatiques DGEBA-DDM et DGEBA-DDM-AN ont été retenus pour cette partie. Ils présentent en effet une plus grande facilité de mise en oeuvre pour la fabrication de plaques de composite unidirectionnel.

Fabrication des plaques.

L'élaboration des matériaux est prise en charge par l'ONERA.

La fabrication des plaques passe par l'obtention d'un pré-imprégné. Celui-ci est obtenu par enroulement à spires jointives d'une mèche de carbone T300b 6000 filaments sur un tambour. La résine est alors déposée au pinceau. La faible viscosité de la résine DGEBA-DDM-AN permet l'imprégnation directe des fibres. Par contre, il est nécessaire de diluer la résine DGEBA-DDM dans 25% de solvant (chlorure de méthylène) de manière à obtenir une viscosité adaptée à l'imprégnation. Les filaments sont

ensuite séchés et après séchage, la nappe est découpée suivant une génératrice du cylindre. On obtient alors 1 pli de pré-imprégné unidirectionnel.

Ces plis découpés à la largeur voulue sont empilés dans un moule (90x16mm) chauffé à 100°C. 34 couches sont nécessaires pour obtenir une plaque de 6mm d'épaisseur. L'application de la pression et la cuisson suivant les cycles propres à chacune des résines terminent l'opération.

III - 2 - Résultats expérimentaux

La comparaison des courbes $K'(\epsilon_p)$ pour les deux composites montre que la classification des composites est analogue à celle des matrices pures.

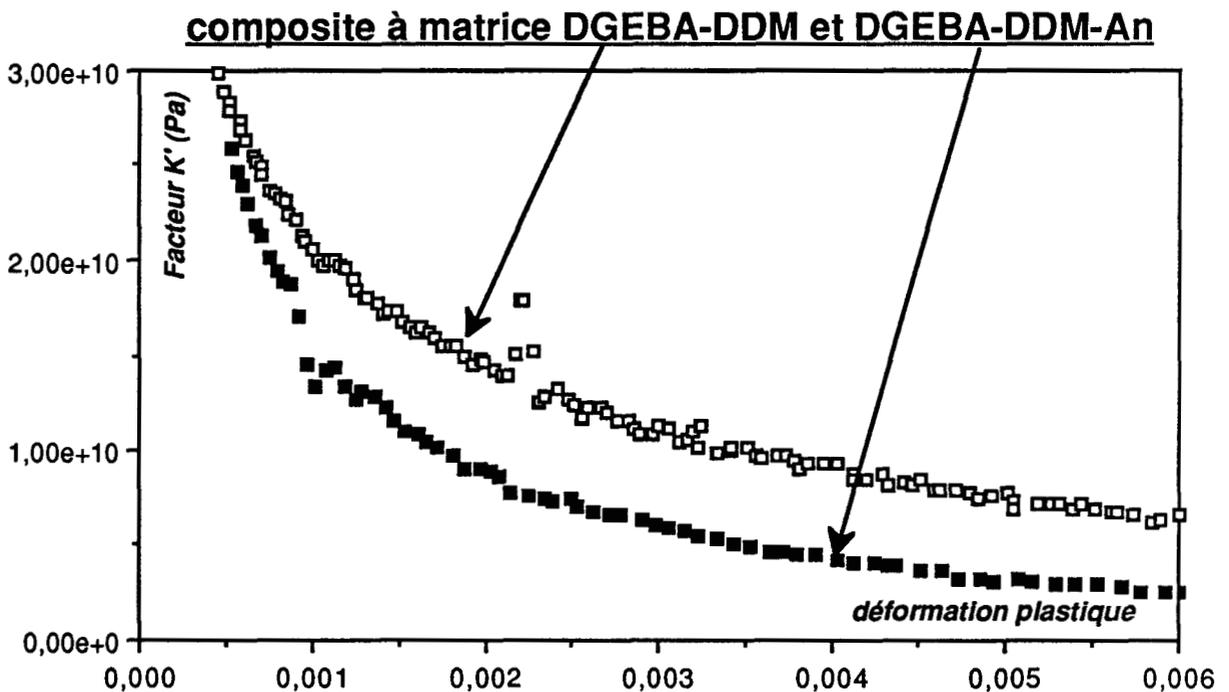


Figure V-5 : comparaison des facteurs \mathcal{K} pour les composites élaborés à partir des réseaux aromatiques modèles.

Il faut noter que le stade anélastique obtenu sur les résines pures n'est plus accessible ici étant donné l'amplification locale rapide des déformations dans les composites.

La courbe $K'(\epsilon_p)$ du composite élaboré à partir de DGEBA-DDM-AN est singulièrement basse. Le renforcement est très faible et ceci fait suspecter un problème de mise en oeuvre ou une mauvaise adhérence de la matrice sur les fibres. Des mesures dynamiques mécaniques devraient permettre d'élucider ce point.

III - 4 - Relation K' résine - K' composite

De manière à comparer le comportement de la matrice au sein du composite à celui de la résine pure, nous nous proposons de calculer le facteur de consolidation plastique K' d'un composite à partir des propriétés de la résine et de la fibre, ainsi que du taux de fibres.

Dans l'hypothèse où les fibres ne se déforment pas plastiquement et ne jouent aucun rôle particulier sur la nature des défauts nucléés, le comportement de la matrice est en fait celui de la résine soumise à un champs de contrainte particulier dû à la présence des fibres.

La comparaison des courbes $K'(\epsilon_p)$ calculées à partir des données recueillies sur la résine, et $K'(\epsilon_p)$ obtenues expérimentalement sur le composite, doit permettre d'évaluer la contribution de l'interface ou des conditions différentes de formation du réseau au sein du composite.

Pour pouvoir obtenir la courbe "théorique" du composite, il est nécessaire de connaître l'état des contraintes et des déformations de la matrice au sein du composite.

a) Modèle de Kies.

Kies [1] a fait une des premières approches quantitatives pour l'estimation de la distribution non-uniforme des déformations de la matrice entre les fibres. Son calcul suppose que les fibres sont disposées dans un réseau carré.

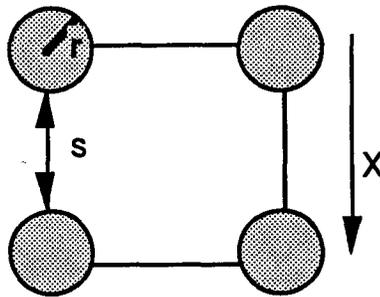


Fig V-6 : modèle de Kies

Lorsqu'un tel réseau est soumis à une déformation moyenne $\bar{\epsilon}_x$, l'amplification de la déformation entre les fibres est d'après Kies :

$$\frac{\epsilon_x}{\bar{\epsilon}_x} = \frac{2 + \frac{s}{r}}{\frac{s}{r} + 2 \left(\frac{E_m}{E_f} \right)}$$

E_m et E_f étant respectivement les modules d'Young de la matrice et de la fibre dans la direction x .

Pour un composite carbone-époxyde chargé à 60% de fibres et sollicité en compression perpendiculairement aux fibres, les modules sont respectivement : $E_m = 3\text{GPa}$; $E_f = 14\text{GPa}$,

Le diamètre des fibres est $d = 8\mu\text{m}$ et la distance entre fibre $s = 1,2\mu\text{m}$.

L'amplification de déformation est alors de l'ordre de 4.

Cette valeur est relativement importante. Pour cette raison, on peut suspecter que la déformation locale dans les zones interfibres est bloquée aux tous premiers stades de l'essai et n'est donc pas accessible expérimentalement. Les zones représentatives sont celles qui sont les plus éloignées des fibres.

Nous avons donc recours à un autre modèle, qui à partir d'hypothèses simples permet d'accéder aux contraintes et déformations locales dans les zones que l'on peut supposer plastiquement actives dans le composite.

b) Estimation de la déformation de la matrice :

Lorsque le composite est déformé plastiquement de $\epsilon_p^{\text{composite}}$ le nombre de défauts créés est N.

e_0 étant la déformation élémentaire due à un défaut de plasticité, on peut expliciter la déformation plastique totale du composite par :

$$\epsilon_p^{\text{composite}} = \frac{e_0 N}{L_{\text{composite}}} \quad (L_{\text{composite}} \text{ représentant la hauteur de l'échantillon})$$

Les fibres ne se déformant pas plastiquement, toute la déformation plastique est concentrée dans la matrice. Les N défauts responsables de la déformation totale sont donc créés dans cette dernière.

Or la déformation de la matrice s'écrit sous la forme :

$$\epsilon_p^{\text{matrice}} = \frac{e_0 N}{L_{\text{matrice}}} \quad (L_{\text{matrice}} = \text{hauteur de matrice})$$

Comme $L_{\text{matrice}} = (1 - \tau_f) L_{\text{composite}}$ (loi des mélanges en série) nous avons :

$$\epsilon_p^{\text{matrice}} = \frac{1}{(1 - \tau_f)} \epsilon_p^{\text{composite}}$$

Nous notons une amplification des déformations de la matrice par rapport au composite.

Cette estimation donne une déformation moyenne de la matrice. Or, la nature du matériau impose des déformations hétérogènes dans le composite. Compte tenu des faibles valeurs atteintes ici, l'estimation paraît cependant raisonnable.

c) Estimation des contraintes dans la matrice :

La détermination rigoureuse des contraintes dans un composite est extrêmement compliquée et requiert de recourir à un calcul par éléments finis. Notre but est ici de déterminer le facteur K' de manière aussi simple que possible. Si l'on suppose que dans le composite unidirectionnel, les fibres

forment un arrangement carré, l'état des contraintes dans la matrice peut être estimé dans deux zones distinctes du matériau comme indiqué schématiquement sur la figure V-7 .

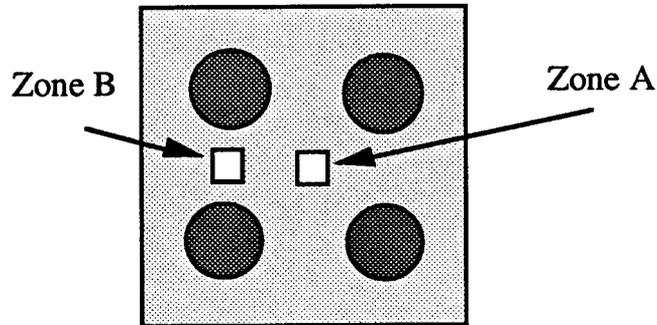


Figure V-7 : localisation des zones (A) et (B)

La déformation plastique du composite aura lieu dans les zones les plus favorables. Nous avons vu que les germes de cisaillement se développeront plutôt loin des fibres (cf. paragraphe V-III-2-a). De plus, l'observation microscopique des composites montre la prédominance des zones de type (A) dans un composite réel pour lequel les zones (B) sont pratiquement inexistantes.

Dans la zone (A), le tenseur des contraintes peut être calculé à partir des propriétés élastiques de la fibre et de la matrice ainsi que du taux de fibres [2].

Il est de la forme :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \sigma_{\text{appliquée}}$$

Les bandes de cisaillement se développent dans des plans situés à 45° de l'axe de compression, donc la contrainte à prendre en compte est la contrainte de cisaillement

$$\frac{\sigma_{22} - \sigma_{33}}{2} = \frac{b - c}{2} \sigma_{\text{appliquée}}$$

De même, dans la résine pure la contrainte effective sur le défaut vaut $\frac{\sigma}{2}$

La contrainte locale appliquée sur la matrice vaut donc $A\sigma$ avec $A = b - c$.

Dans la zone (A), la matrice est soumise aux conditions suivantes :

$$\begin{cases} \sigma^{\text{mat}} = A \sigma^{\text{composite}} \\ \varepsilon_p^{\text{matrice}} = \frac{1}{(1 - \tau_f)} \varepsilon_p^{\text{composite}} \end{cases}$$

Si l'on admet que la matrice a le même comportement pré-plastique que la résine pure, c'est à dire que le mécanisme de nucléation est de même nature en présence des fibres, alors on peut exprimer le facteur de consolidation plastique du composite en fonction de celui de la résine pure.

La relation est de la forme :

$$K'_{\text{compo}} = \frac{1}{A (1 - \tau_f)} K'_{\text{résine}}$$

De manière à confronter ce résultat avec celui de l'expérience, il faut se placer à une déformation plastique équivalente. La déformation plastique de la matrice, qui correspond à une valeur $\varepsilon_p^{\text{composite}}$ du composite est :

$$\varepsilon_p = (1 - \tau_f) \varepsilon_p^{\text{résine}}$$

Nous devons donc comparer les courbes :

$$\left\{ \begin{array}{l} K'_{\text{compo}} = f \left[\varepsilon_p^{\text{composite}} \right] \\ \frac{K'_{\text{résine}}}{A (1 - \tau_f)} = f \left[(1 - \tau_f) \varepsilon_p^{\text{résine}} \right] \end{array} \right.$$

Cette comparaison est illustrée sur la figure V-8 dans le cas du composite à matrice DGEBA-DDM.

Le taux de durcissement apparent K' du composite diffère notablement de celui de la résine pure (Figure V-8). La prédiction du comportement local du composite, recalculée à partir de la résine pure est présentée sur la figure V-9.

composite et réseau DGEBA-DDM

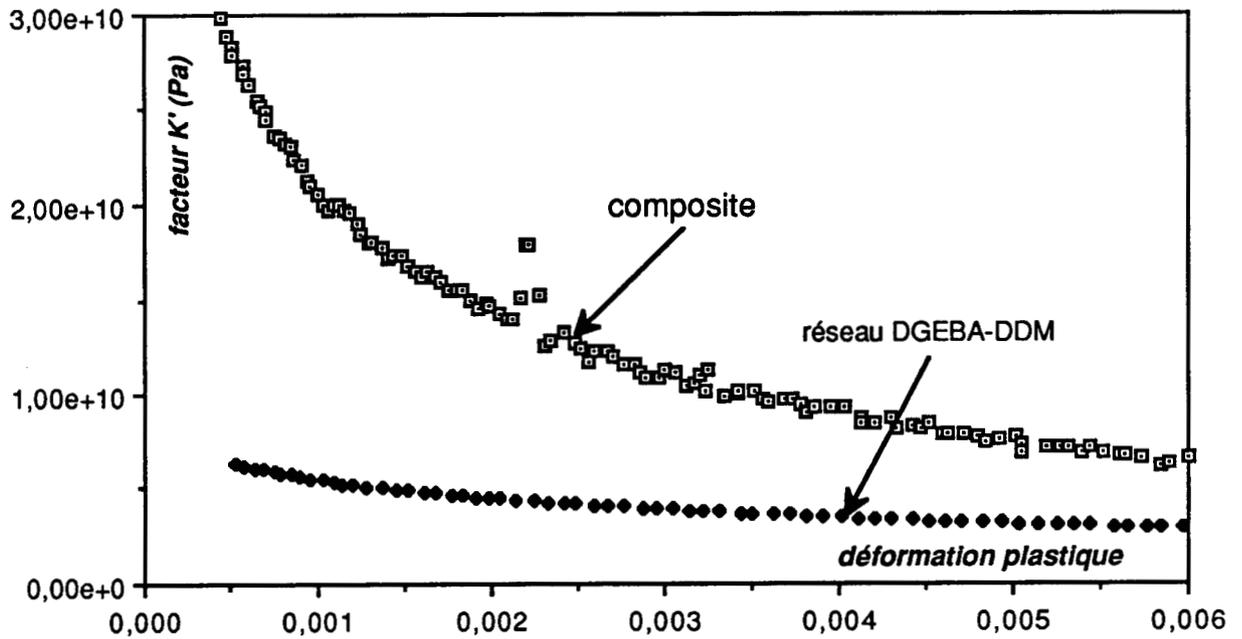


Figure V-8 : comparaison des K' expérimentaux du composite et de la matrice DGEBA-DDM.

composite DGEBA-DDM : comparaison expérience théorie

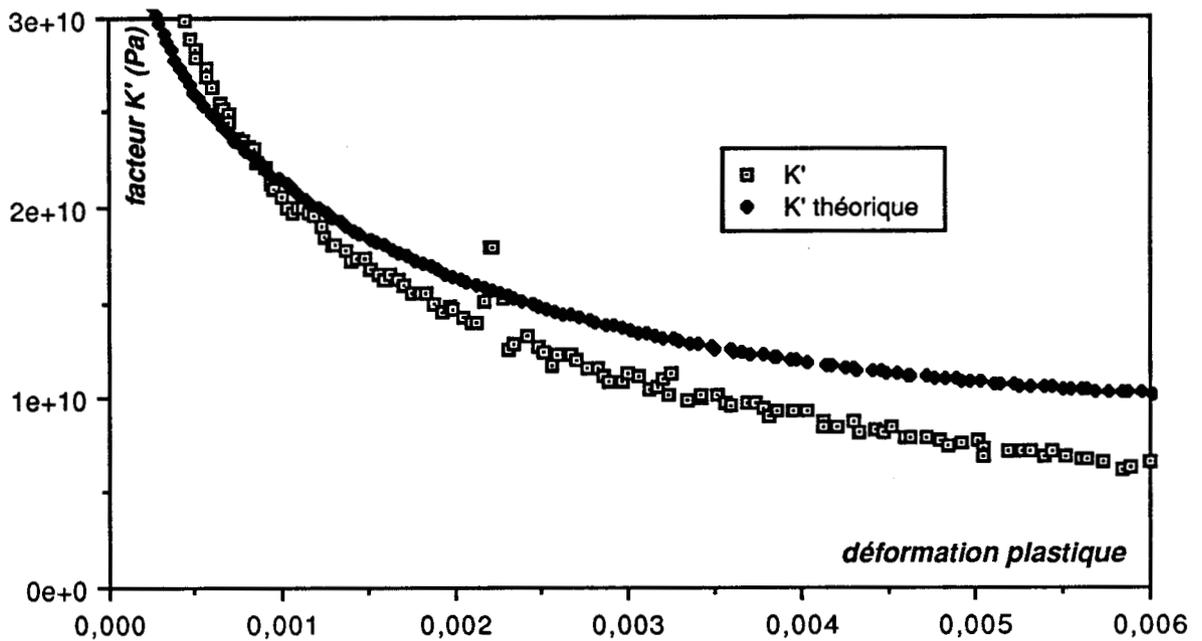


Figure V-9 : Comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe calculée à partir des résultats du réseau DGEBA-DDM.

Les résultats de cette approche appellent les commentaires suivants :

L'aptitude à la plasticité pour la matrice dans le composite apparaît moins bonne que ne l'indiquent les résultats expérimentaux. Pour $\varepsilon_p = 4 \cdot 10^{-3}$ par exemple, K' est surestimé d'environ 25%.

Outre les restrictions liées à la simplicité du modèle élastique adopté, on a négligé le fait qu'au voisinage de l'interface existe vraisemblablement une matrice modifiée, la présence de la fibre de carbone altérant le processus de constitution du réseau.

Une étude mécanique dynamique fine de la réponse viscoélastique du composite devrait pouvoir apporter des éléments de réponse. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

Enfin, il n'est pas tenu compte du taux de vide. Or ces cavités sont susceptibles de promouvoir la nucléation de défauts et donc d'abaisser K' par rapport à la prévision.

Dans ce cadre, les résultats sur DGEBA-DDM-AN posent problème puisque l'illustration de la figure V-8 ne fait pas apparaître de différence significative sur les données brutes entre la matrice et le composite.

composite et résine DGEBA-DDM-ANILINE

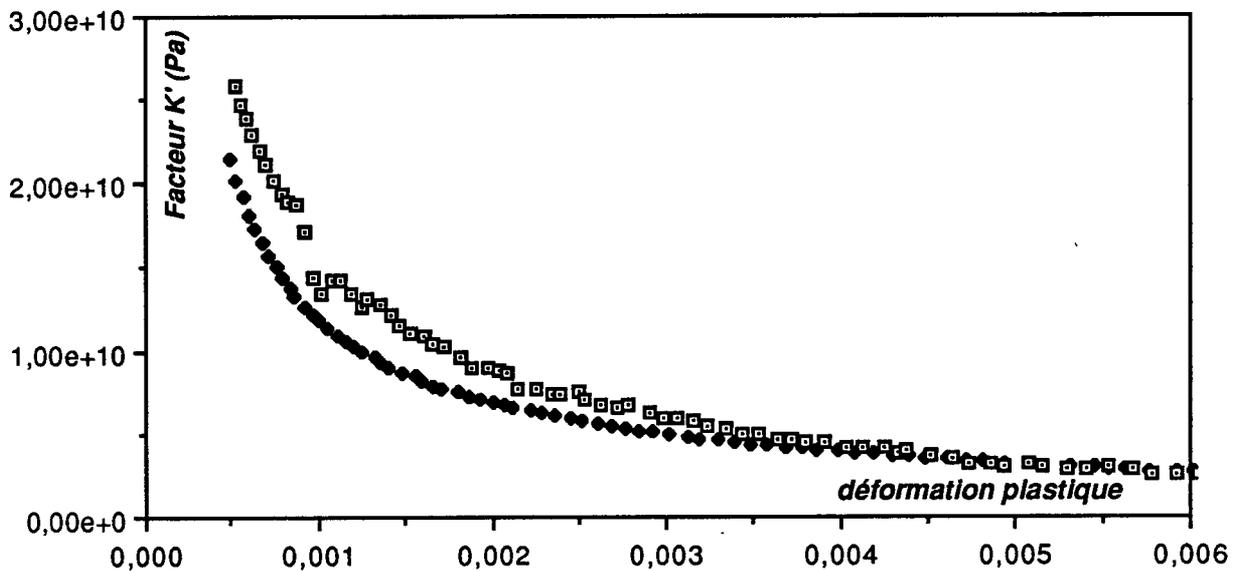


Figure V-9 : Comparaison du réseau DGEBA-DDM-AN et du composite élaboré à partir de ce réseau.

L'application du modèle développé précédemment à ce système met en évidence un désaccord complet. Nous sous-estimons la capacité du réseau au sein du composite à nucléer les microzones cisillées.

La compréhension de ce phénomène va au-delà des éléments dont nous avons pu disposer au terme de ce travail.

L'obtention de quantités plus importantes de matériau composite unidirectionnel dans des délais raisonnables aurait permis d'examiner la réponse viscoélastique du réseau époxyde et d'évaluer en particulier les problèmes d'interface. Ce type d'approche s'est révélé fructueux pour la caractérisation des premiers stades de l'endommagement de composites unidirectionnels [3,4].

IV - MESURES EN TEMPERATURE

Nous venons de voir que la prédiction du comportement pré-plastique d'un matériau composite à partir de la connaissance du comportement de sa matrice se heurte à des difficultés importantes.

Néanmoins, nous pouvons établir une corrélation entre ces deux comportements grâce à des mesures de K' en température.

En effet, le réseau époxyde gouvernant la préplasticité du composite, il est important de voir si son évolution thermique porte bien la signature caractéristique de la matrice.

IV - 1 Mesures sur les réseaux modèles

Les mesures sur les réseaux sont menées en plaçant le montage dans une enceinte thermostatée. La procédure est exactement la même que pour les mesures à température ambiante.

Les résultats obtenus sur DGEBA-DDM et DGEBA-DDM-AN sont présentés sur les figures V-10 et V-11. Par soucis de clarté, nous ne présentons pas les courbes $K'(\epsilon_p)$ pour chacune des températures mais prélevons les valeurs de K' pour des déformations plastiques de 0,2% et 0,5%.

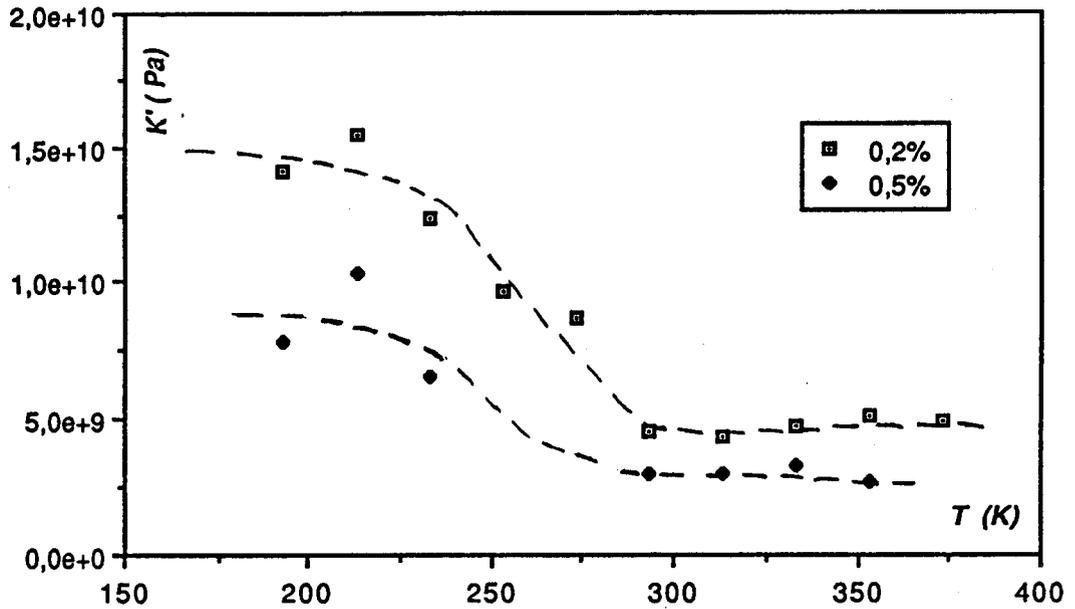
DGEBA-DDM

Figure V-10 : Evolution de K' avec la température pour le réseau DGEBA-DDM

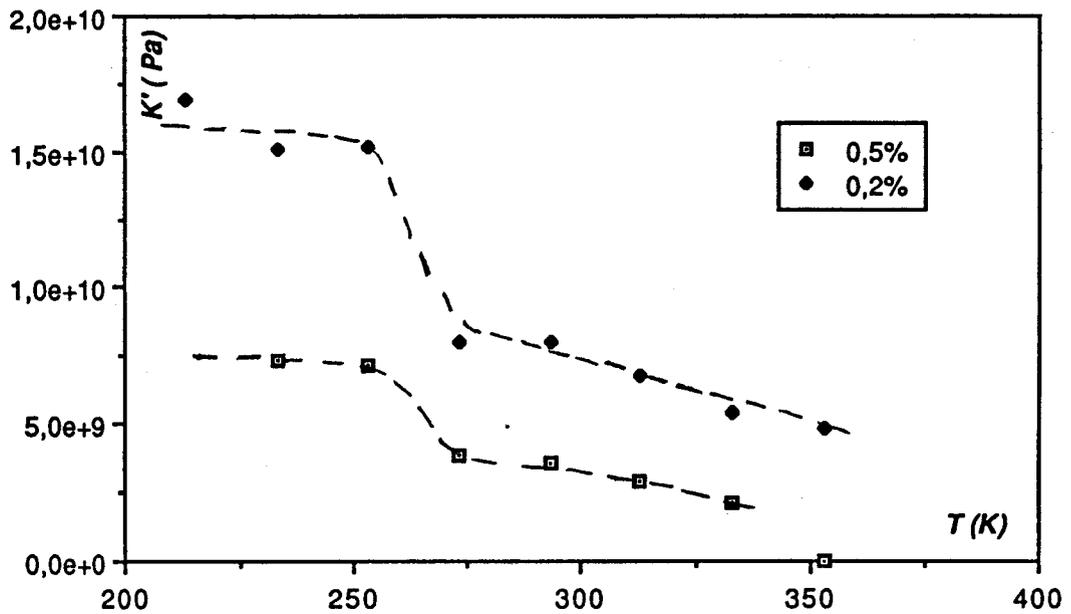
DGEBA-DDM-An

Figure V-11 : Evolution de K' avec la température pour le réseau DGEBA-DDM-An

Ces résultats montrent une transition marquée dans l'aptitude à la plasticité aux alentours de 250K. Ce comportement est à rapprocher des T_c obtenues au chapitre III. La libération des mobilités moléculaires, qui au seuil d'écoulement amène à un changement de mécanisme de déformation, entraîne dans le stade préplastique une plus grande facilité de germination des défauts. Les réseaux étudiés ici ne se différencient pas, la transition étant toujours dans le même domaine de température. Il serait intéressant de faire des mesures similaires avec le cas de réseaux présentant des relaxations secondaires très différentes de manière à apprécier l'écart sur les transitions observées sur K' .

IV-2 Mesures sur les composites.

Les mesures de K' en température ont été menées sur le composite DGEBA-DDM / T300.

De même que précédemment, nous présentons ici les courbes $K'(T)$ pour les déformations de 0,2% et 0,5%.

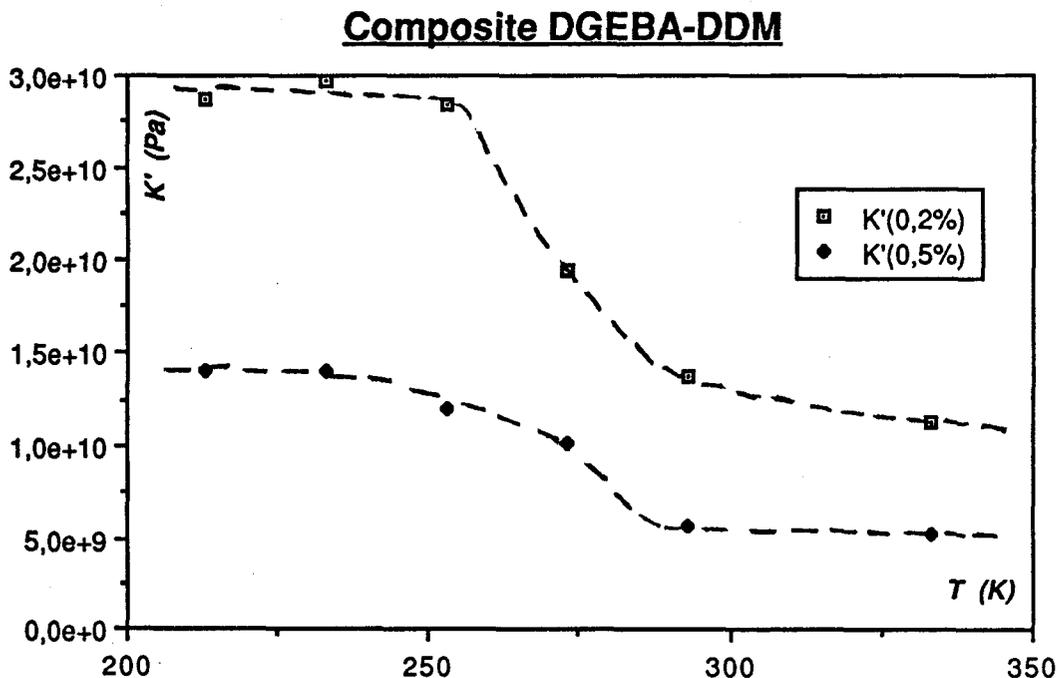


Figure V-12 : Evolution de K' avec la température pour le composite DGEBA-DDM / T300

Nous observons la même allure de variation que pour les réseaux. Le facteur de consolidation plastique présente une transition pour une température de 260K.

La superposition d'une courbe de DGEBA-DDM et d'une courbe du composite permet de se rendre compte de l'identité de ces transitions.

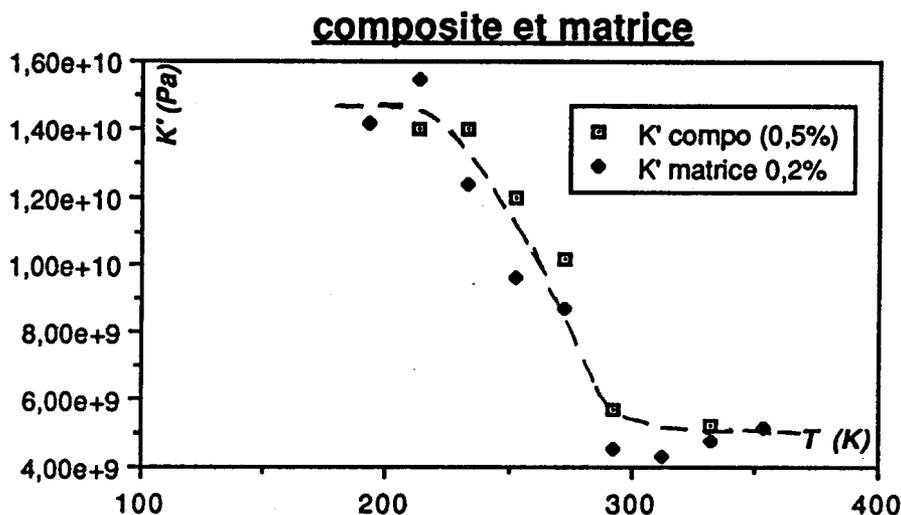


Figure V-13 : Evolutions comparées de \mathcal{K} en fonction de la température pour la résine et le composite.

L'évolution structurale associée aux mobilités de la transition β se manifeste donc identiquement dans le composite unidirectionnel et dans le réseau parent.

L'essai développé avec succès au laboratoire pour analyser le stade préplastique de réseaux polyesters insaturés [5] prend tout son intérêt dans l'analyse des phénomènes microplastiques de composites unidirectionnels à taux de fibre élevé. La mesure de K' se révèle la seule technique apte à capter la réponse non-élastique de ce type de matériau avant un endommagement notable.

Ainsi donc, comme nous l'avons évoqué au paragraphe précédent, il sera possible de distinguer au sein même du composite, la réponse plastique de deux réseaux dont le spectre de mobilités moléculaires serait notablement différent, ce qui n'est pas le cas de nos systèmes modèles.

Ce travail ouvre des perspectives intéressantes sur l'analyse fine des relations entre plasticité et endommagement dans les composites à fibres continues.

REFERENCES

- 1 - KIES cité dans "*An introduction to composite materials*", D. Hull, Cambridge University Press, 1981, p.86.
- 2 - CH. C. CHAMIS - Memorendum Nasa 87295. 41st Annual Conference of the Society of the Plastics Industry (SPI), Reinforced Plastics / Composites Institute, Atlanta, Georgia, January 27-31, 1986.
- 3 - P. PERRET, J. F. GERARD, B. CHABERT - Makrom. Chem., Macromol. Symp., **23**, 139 (1989).
- 4 - J. F. GERARD, H. HAMELIN, G. MERLE, C. MANTEL, P. PERRET, C. PILLOT - Polymer Bulletin, **16**, 559 (1986).
- 5 - D. MELOT - Thèse de Doctorat de l'Université de Lille I . 1989.

CONCLUSIONS
ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'analyse des relations entre structure chimique et réponse mécanique non élastique de réseaux époxydes d'architecture bien contrôlée permet de définir un certain nombre de repères quant aux influences respectives des différents paramètres moléculaires explorées :

- une certaine unicité de comportement au seuil d'écoulement plastique se dégage, en relation avec l'existence d'une transition dans les niveaux de mobilité à l'état solide qui implique les mêmes groupements hydroxyéthers.

Les nuances observées sont alors le fait des contraintes stériques introduites par les motifs chimiques proches voisins.

- **Les premières mobilités associées à cette transition β contrôlent la température critique T_c du mécanisme de basse température.** Pour ce mécanisme, l'extension spatiale du phénomène élémentaire d'activation thermique apparaît de plus en relation directe avec la taille des motifs les plus flexibles de chaque réseau, sans qu'il soit établi de distinction entre appartenance aux chaînes principales ou bien aux points de réticulation.

- La difficulté de distinguer entre effet de flexibilité et effet de réticulation avait été constatée dans la thèse de D. Melot sur la plasticité des réseaux polyesters insaturés. L'analyse systématique des températures athermiques présentée ici établit clairement que ce paramètre caractéristique d'une réorganisation structurale majeure du réseau est contrôlée par la mobilité locale des points de réticulation.

Le rôle du durcisseur est donc primordial pour le comportement plastique des réseaux fortement réticulés.

- Le passage aux composites unidirectionnels a permis de définir une méthodologie d'approche, avec la détermination du taux de durcissement K' , qui donne accès à la réponse de la matrice au sein du matériau.

L'exemple probant des évolutions parallèles de K' en fonction de T dans la résine pure et le composite indique qu'il est possible de suivre les changements de comportement plastique local dans des systèmes fortement chargés.

Les perspectives offertes de prédiction du comportement plastique du composite, à partir de celui de la matrice, sont très encourageantes, même si le passage au quantitatif requerra d'y associer une évaluation de l'interface, du point de vue morphologique aussi bien qu'au niveau de la réponse viscoélastique.

Sur ces bases, la relation entre plasticité locale et endommagement pourra être approfondie avec une référence directe à la structure chimique du réseau.

ANNEXE I

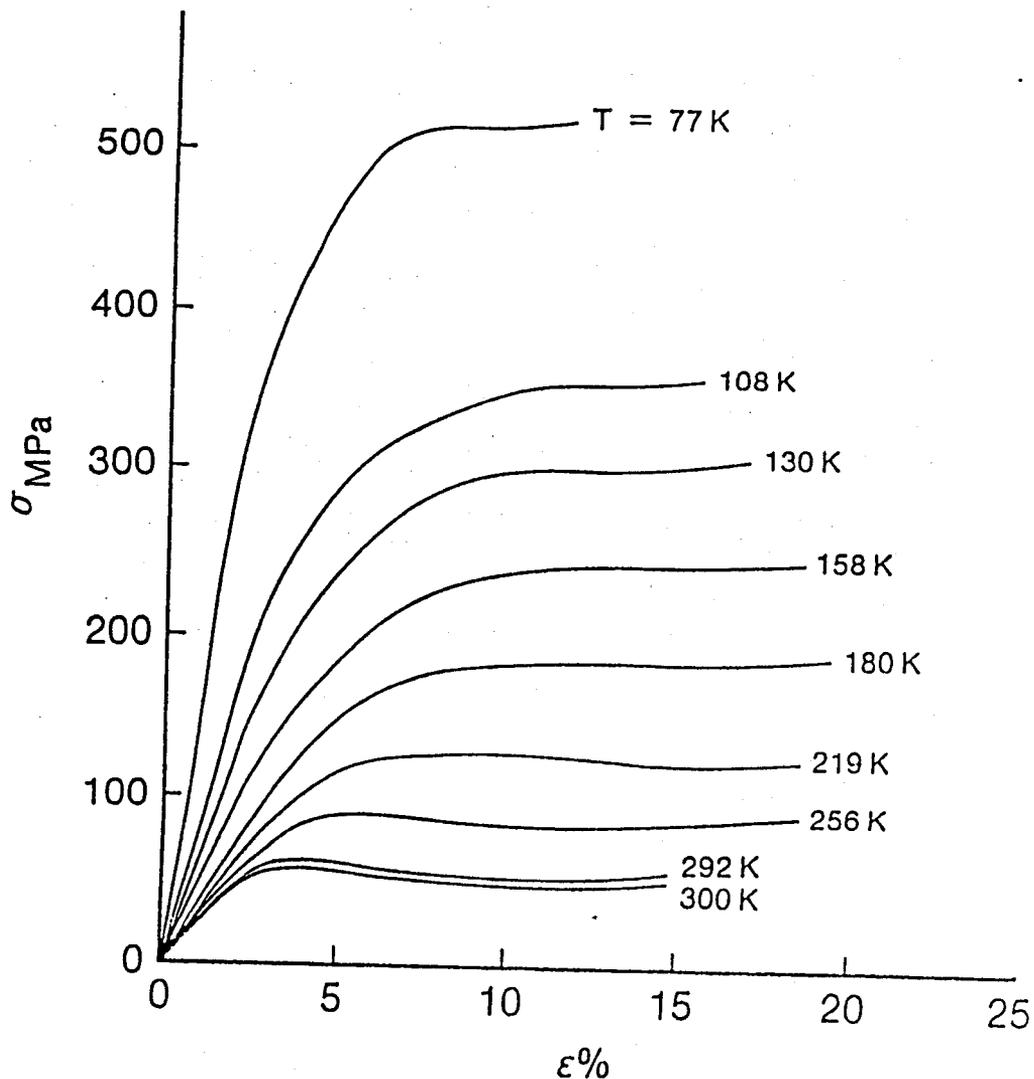
ANNEXE I :COURBES CONTRAINTE-DEFORMATION

Les courbes contrainte-déformation de chacun des réseaux modèles sont reportées ici.

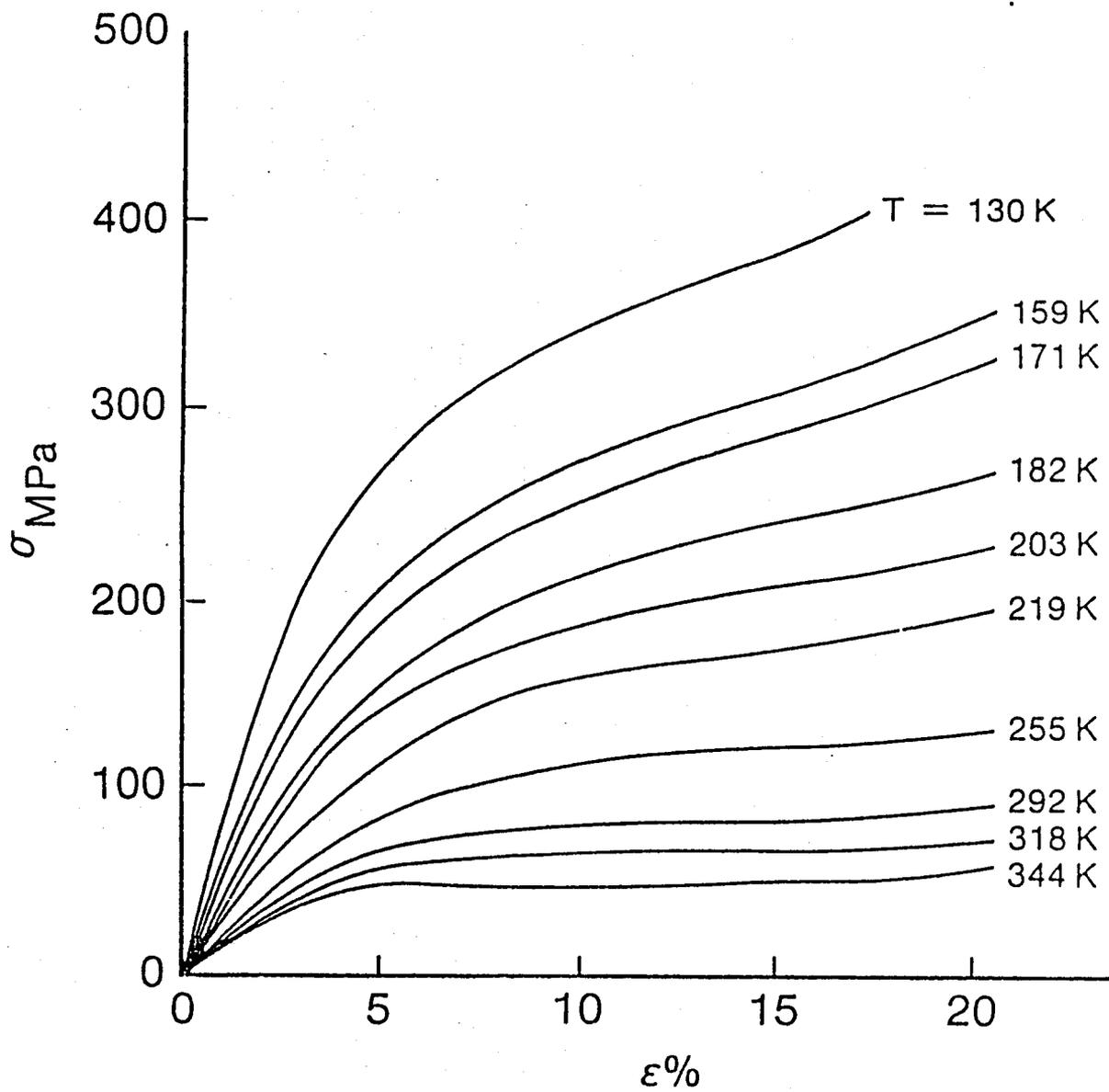
La déformation est calculée à partir du déplacement de la traverse mobile d'une machine INSTRON. La vitesse de cette traverse est fixée à 0,02 mm/min, ce qui, pour nos échantillons de compression de 7,33 mm de hauteur, donne une vitesse de déformation de $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

La contrainte est la contrainte nominale : $\sigma = \frac{F}{S_{\text{init}}}$.

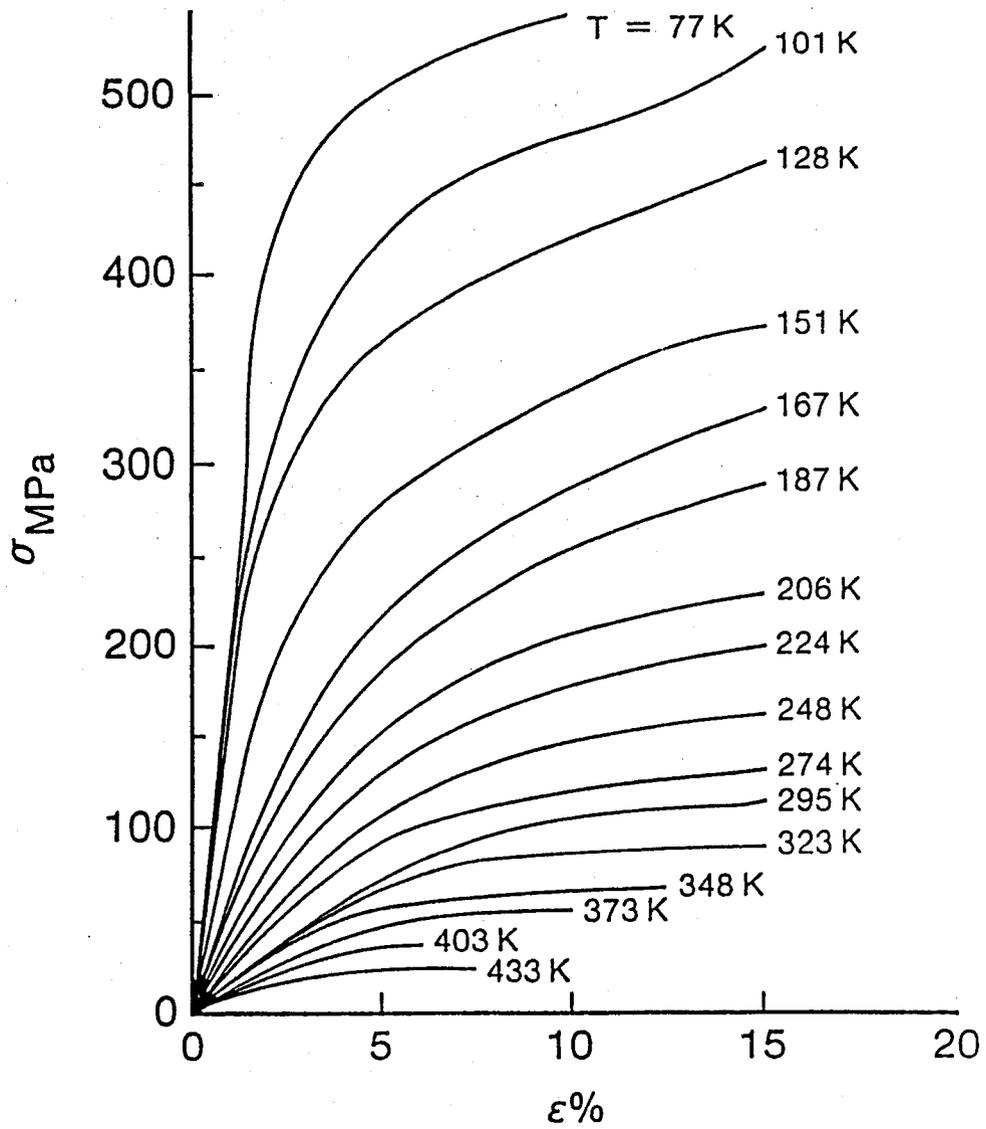
DGEBA/HMDA(40)/HA(60)

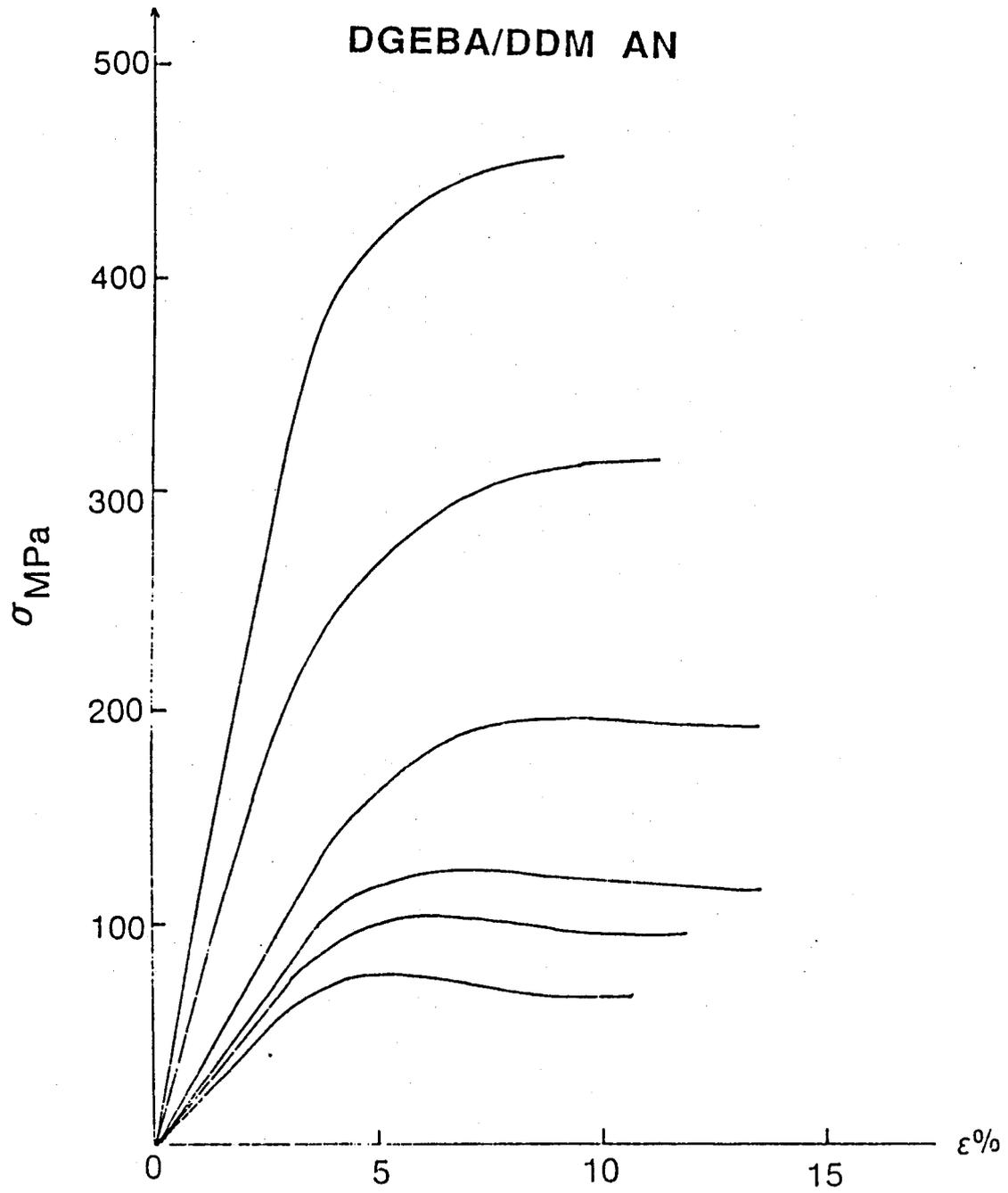


DGEBA/HMDA

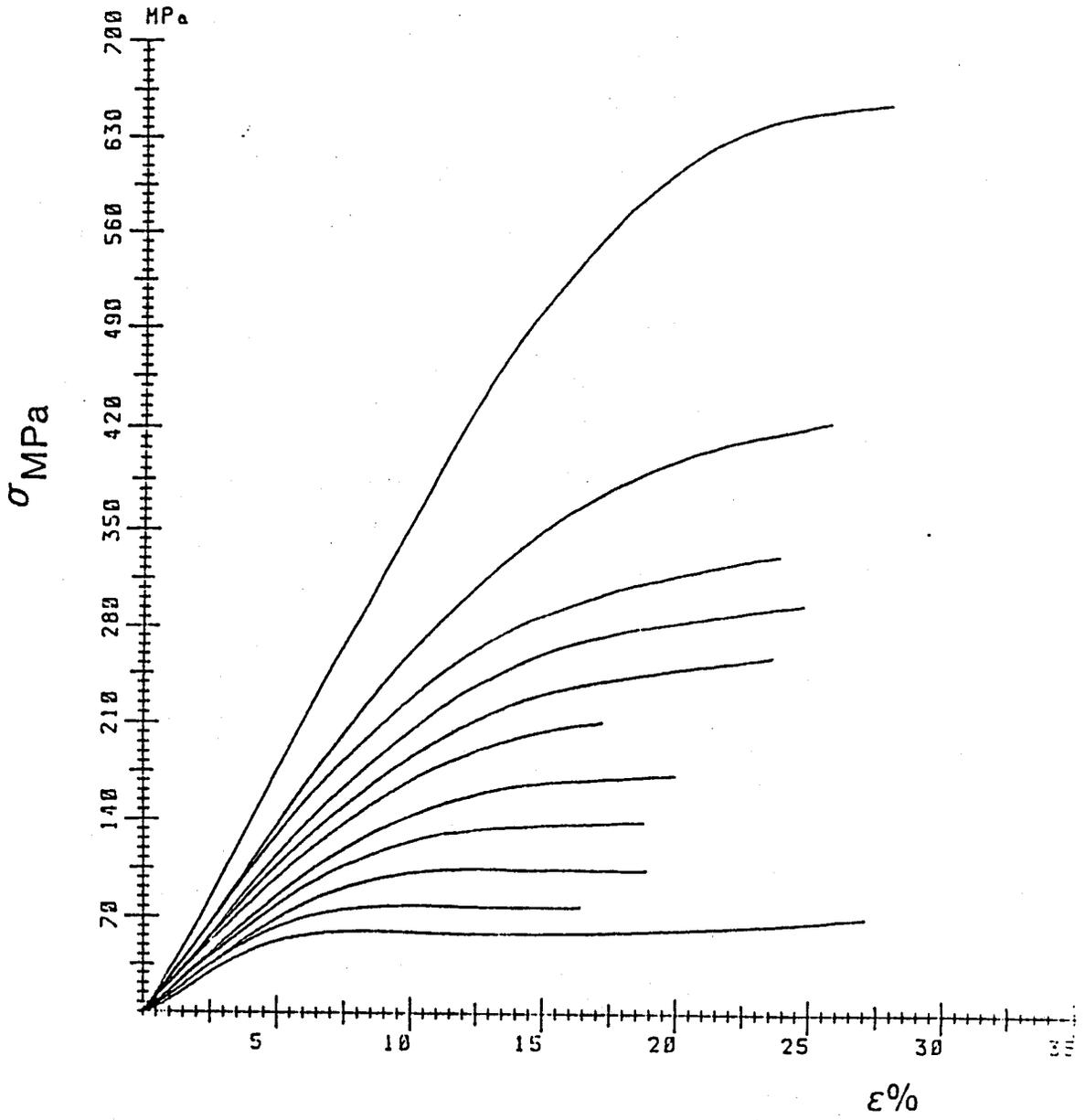


DGEBA/DDM





DGEBU/DDM



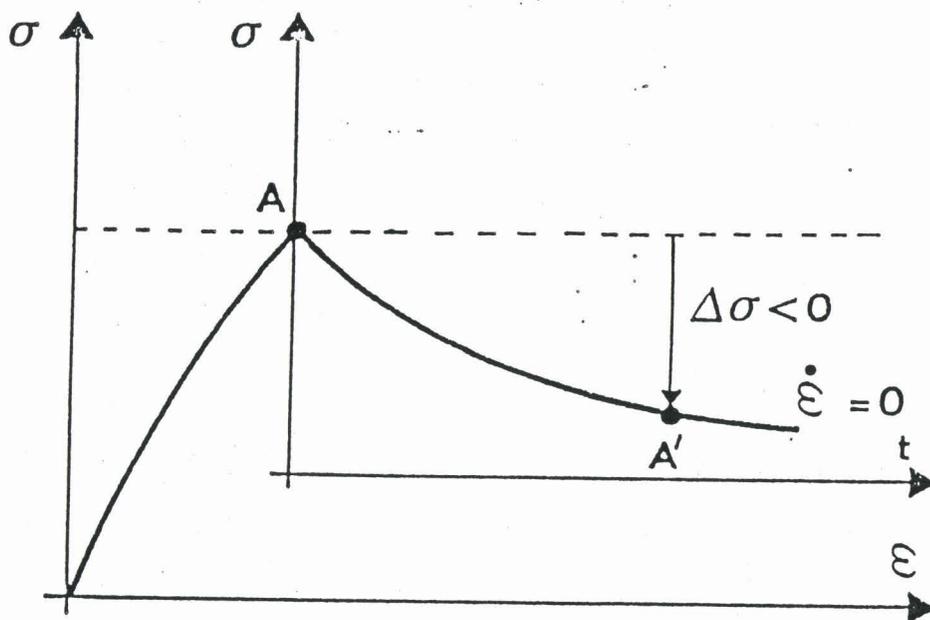
ANNEXE II

ANNEXE II :MESURE DE KPAR LA METHODE DES RELAXATIONS DE CONTRAINTE**Relaxation simple de la contrainte.**

Le but de cet essai est de découpler la composante élastique de la partie plastique de la déformation.

Au cours d'un essai , la déformation totale est maintenue constante.

$$\Delta \varepsilon_t = 0 = \Delta \varepsilon_p + \Delta \varepsilon_{\dot{\varepsilon}l}$$



La contrainte décroît au cours du temps, ce qui signifie que la déformation élastique est compensée par la création de déformation plastique.

$$\Delta\varepsilon_p = -\frac{\Delta\sigma}{M}$$

Si l'on suppose que la vitesse de déformation plastique suit une loi d'Arrhénius (phénomène thermiquement activé) :

$$\dot{\varepsilon}_p = \dot{\varepsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_a}{kT}\right) \quad (1)$$

et en posant $V_{\text{exp}} = kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}_p}{\partial \sigma} \right)_{T,S}$

on arrive par un développement limité de l'équation (1) au début de la relaxation à la loi classique de relaxation de contrainte pour les phénomènes thermiquement activés :

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

Le volume expérimental se déduit donc de la pente de la courbe

$$\Delta\sigma = f\left[\ln\left(\frac{t}{c} + 1\right)\right].$$

Si l'on ne tient pas compte du changement microstructural pendant la relaxation, le volume expérimental obtenu est égal au volume d'activation vrai. C'est notamment le cas au seuil d'écoulement plastique pour les matériaux ne présentant pas un fort durcissement.

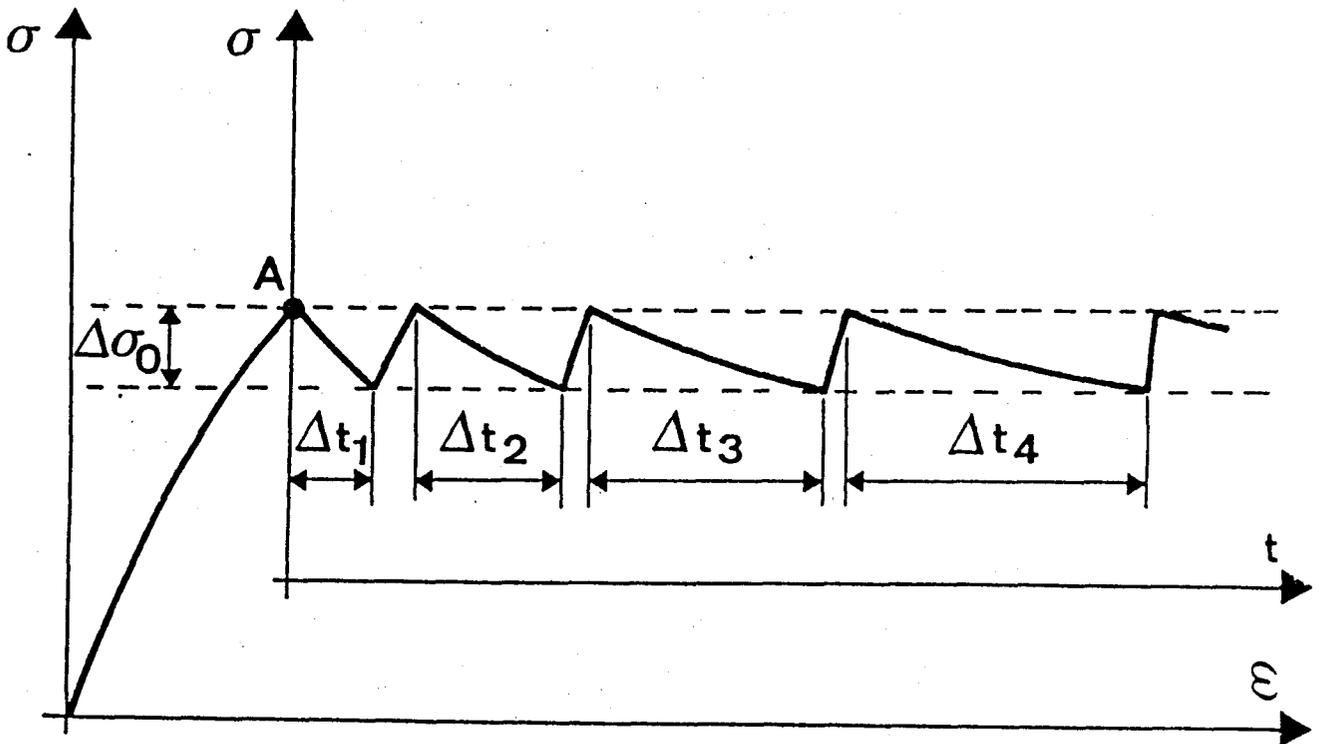
Dans le cas où le durcissement est important, et notamment dans la zone pré-plastique de l'essai de déformation, la structure ne peut plus être considérée comme constante. Le volume expérimental déterminé lors de la relaxation est alors égal à

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

Essai de relaxations successives.

Le terme de durcissement $V_0 \frac{K}{M}$ peut être obtenu par un essai de relaxations répétées.

La répétition d'un nombre donné de relaxations de contrainte d'amplitude $\Delta\sigma_0$ fixée, accumule les effets du durcissement. Le temps nécessaire pour relaxer une contrainte fixée $\Delta\sigma_0$ devient de plus en plus long. Pour un décrement de contrainte $\Delta\sigma_0$ suffisamment faible, c'est à dire tel que $\Delta\sigma_0 V_0 \ll kT$, Kubin a montré que les intervalles de temps successifs suivent une loi exponentielle :

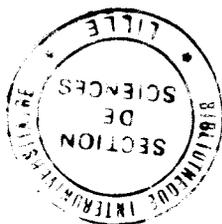


$$\Delta t_N = \Delta t_1 \exp\left(- (N-1) \frac{V_0 K}{M} \frac{\Delta\sigma_0}{kT}\right)$$

Le terme $\frac{V_0 K}{M}$ s'obtient à partir de la pente de la droite $\ln\left(\frac{\Delta t_N}{\Delta t_1}\right) = f(N-1)$.

A partir des deux essais décrits ci-dessus, effectués à la même déformation plastique, on peut déterminer le facteur de consolidation plastique K.





RESUME

Le comportement plastique de réseaux époxydes modèles et de composites unidirectionnels à fibres de carbone est étudié en relation avec la structure moléculaire.

La plasticité est appréhendée en termes de germination et de propagation de microzones cisillées.

Dans le stade de propagation, les mobilités moléculaires associées à la transition β et la mobilité des noeuds de réticulation contrôlent la plasticité. Le rôle primordial du durcisseur est ainsi mis en évidence.

L'étude du stade de germination indique que la réticulation et la rigidité des chaînes contrôlent l'aptitude à la déformation non élastique.

La mesure directe du taux de durcissement structural permet de caractériser la nucléation de la plasticité au sein des matériaux composites. Il en ressort que les réarrangements microstructuraux locaux caractéristiques des réseaux réticulés gouvernent l'évolution avec la température du comportement plastique de façon identique dans le composite et dans la résine pure.

MOTS CLEFS :

époxydes - composites - déformation plastique - préplasticité - mobilités moléculaires