

ju 20005602

N° d'ordre :

~~CONFIDENTIEL~~

THESE

présentée à l'

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR

en CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

dans la spécialité

Polymères à l'Etat Solide

par

Patricia KRAWCZAK

Ingénieur Mines de Douai



ETUDE DE LA CONTRIBUTION DE L'INTERFACE A LA COHESION DE COMPOSITES A MATRICE ORGANIQUE ET FIBRES DE VERRE

Soutenue le 9 Novembre 1993

Jury: Président:	M. C.	LOUCHEUX
Rapporteurs:	M. B.	CHABERT
	M. J.	VERDU
Examineurs:	Mme M.	GUIGON
	M. D.	MULLER
	M. F.	RIETSCH
	M. J.	PABIOT



Laboratoire d'accueil:

Département Technologie des Polymères et Composites de L'Ecole des Mines de Douai

Directeurs de Thèse:

F. RIETSCH,	Professeur à l'Université de Lille I - EUDIL
J. PABIOT,	Professeur à l'Ecole des Mines de Douai, Directeur du Département Technologie des Polymères et Composites

REMERCIEMENTS

Cette étude a été réalisée à l'Ecole des Mines de Douai dans les laboratoires du Département Technologie des Polymères et Composites.

Je tiens à remercier ici Monsieur Claude LOUCHEUX, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je fais part également de ma reconnaissance à Monsieur François RIETSCH, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille - EUDIL, pour avoir accepté de diriger cette recherche.

Je suis sensible à l'intérêt que Monsieur Bernard CHABERT, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon, et Monsieur Jacques VERDU, Professeur à l'Ecole des Arts et Métiers de Paris, ont porté à ce travail en acceptant d'être les rapporteurs de ce mémoire.

Madame Michèle GUIGON, Maître de Conférences à l'Université de Technologie de Compiègne, et Monsieur Didier MULLER ont bien voulu participer à ce jury, je leur en sais gré.

Je tiens en outre à exprimer ici ma profonde gratitude à Monsieur José PABIOT, Professeur à l'Ecole des Mines de Douai, Responsable du Département Technologie des Polymères et Composites, pour la confiance témoignée en me proposant cette étude, pour le temps consacré à me guider et à me conseiller, pour son aide morale efficace et son soutien sans faille particulièrement appréciables dans les phases délicates, pour m'avoir encouragée et persuadée de persévérer sans jamais me décourager.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel du Département Technologie des Polymères et Composites de l'Ecole des Mines de Douai, à ceux qui par leur concours matériel et moral ou leur sourire quotidien ont permis la réalisation de ce travail dans un environnement accueillant.

Que soient enfin remerciés les Industriels ayant participé au financement de ce programme de recherche, et plus particulièrement leurs représentants au sein du "Club Composites +20" : M. CARLIER (CARLIER PLASTIQUES), M. WEISS (CETIM), M. LORRAIN (COMPREFORME), M. ROBILIARD (HERMEX), M. FOISSAC (LERC), M. CAUBEL (PLASTIREMO - AERAZUR), M. MONTAGNA (SOTIRA 59), MM. CARON et SAVEY (STRATIFORME), ainsi que M. NONCIAUX (BYK CHEMIE), M. WERTZ (OWENS-CORNING), M. MOLINIER (VETROTEX). Nos réunions périodiques de travail furent un plaisir à chaque fois renouvelé.

SOMMAIRE

<u>CHAPITRE I - INTRODUCTION</u>	5
<u>CHAPITRE II - SITUATION DE L'ETUDE</u>	7
2.1. Définition et structure de l'interface fibre/matrice	7
2.1.1. Notion d'ensimage	7
2.1.2. Notion d'interphase	9
2.2. Importance pratique de l'interface	12
2.2.1. Contribution à la transmission des efforts	12
2.2.2. Effet d'élargissement de la plage angulaire de travail effectif des renforts	13
2.2.3. Rôle protecteur contre le vieillissement	14
2.2.4. Influence sur la durée de vie mécanique de structures complexes	15
2.3. Etat des recherches sur l'incidence de l'interface sur le comportement mécanique des composites	16
2.3.1. Analyse micromécanique sur monofilament	17
2.3.1.1. Principe expérimental	17
2.3.1.2. Influence de la qualité de l'interface	19
2.3.2. Analyse macroscopique avec contrôle de l'émission acoustique	23
2.3.2.1. Interface et lois de comportement	23
2.3.2.2. Suivi d'endommagement et émission acoustique	26
2.3.2.3. Interface et émission acoustique	27
2.3.3. Analyse viscoélastique	29
2.3.3.1. Bases théoriques	29
2.3.3.2. Influence de l'interface sur les caractéristiques viscoélastiques	31
2.3.3.3. Influence de l'orientation des renforts	36
2.3.3.4. Estimation de l'épaisseur de l'interphase	38
2.3.4. Mécanique de la rupture	40
2.3.4.1. Application de la mécanique de la rupture aux matériaux composites et à la caractérisation de l'interface	40
2.3.4.2. Bases théoriques de la mécanique linéaire élastique de la rupture	42
2.3.4.3. Micromécanismes impliqués	43
2.3.4.4. Influence de l'environnement hydrothermique sur les mécanismes d'endommagement	45

2.3.4.5. Influence de l'interface sur les énergies d'amorçage et de propagation de fissures	48
2.4. Modélisations théoriques	51
2.4.1. Modèle de l'interface flexible	51
2.4.2. Modèle de la loi de frottement de Coulomb	52
2.5. Conclusion et définition du programme de recherche	53

CHAPITRE III - MOYENS EXPERIMENTAUX ET RESULTATS 57

3.1. Caractéristiques des matériaux verre/époxy	57
3.2. Comportement viscoélastique	58
3.2.1. Dispositif et conditions d'essai	58
3.2.2. Etude préliminaire de mise au point	60
3.2.3. Résultats	60
3.3. Résistance au cisaillement interlaminaire	63
3.3.1. Conditions expérimentales	63
3.3.2. Résultats	65
3.4. Comportement en traction et émission acoustique	67
3.4.1. Dispositif expérimental	67
3.4.2. Résultats	68
3.5. Amorçage et propagation de fissures	73
3.5.1. Mode I	73
3.5.1.1. Dispositif expérimental	73
3.5.1.2. Méthode d'exploitation des données expérimentales	75
3.5.1.3. Facteurs correctifs de grande ouverture	78
3.5.1.4. Résultats expérimentaux	79
3.5.2. Mode II	88
3.5.2.1. Dispositif expérimental	88
3.5.2.2. Méthode d'exploitation des données expérimentales	88
3.5.2.3. Résultats expérimentaux	89
3.6. Fractographie	91
3.7. Conclusion	93

CHAPITRE IV - DISCUSSION: Mécanismes de contribution de l'interface à la cohésion du matériau et paramètres d'influence 95

4.1. Influence de l'ensimage sur la structure de l'interphase	96
4.2. Influence du mode de sollicitation	100
4.2.1. Cisaillement interlaminaire	100

4.2.2. Traction uniaxiale	101
4.2.3. Mécanique de la rupture	102
4.2.4. Conclusion	103
4.3. Influence de l'environnement hydrothermique	104
4.3.1. Absorption d'eau	104
4.3.2. Vieillissement	106
4.3.3. Résistance au cisaillement interlaminaire	106
4.3.4. Comportement en traction et émission acoustique	108
4.3.5. Amorçage et propagation de fissures	109
4.3.5.1. Résultats en mode I	109
4.3.5.2. Résultats en mode II	114
4.3.6. Conclusion	115
4.4. Influence de la géométrie du renfort: Cas des tissus	116
4.4.1. Caractéristiques des matériaux verre/polyester	116
4.4.2. Comportement viscoélastique	117
4.4.3. Résistance au cisaillement interlaminaire	118
4.4.4. Comportement en traction et émission acoustique	119
4.4.5. Amorçage et propagation de fissures	122
4.4.6. Conclusion	123
4.5. Application au cas industriel des tubes bobinés sous pression	124
4.5.1. Caractéristiques des matériaux, structures et lois de sollicitation	124
4.5.2. Pression croissante proportionnelle au temps	125
4.5.3. Pression alternée à amplitude constante	129
4.5.4. Pression alternée à amplitude croissante	131
4.5.5. Comparaison avec les résultats d'initiation et de propagation de fissures de nappes unidirectionnelles sous sollicitations uniaxiales	132
4.5.6. Conclusion	133

<u>CHAPITRE V - CONCLUSION</u>	135
---------------------------------------	------------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	139
------------------------------------	------------

TABLE DES ILLUSTRATIONS	145
--------------------------------	------------

ANNEXES:

Annexe A: Essais de traction avec analyse des spectres acoustiques

Annexe B: Mécanique de la rupture: Facteurs correctifs de grande ouverture

Annexe C: Planches fractographiques

I - INTRODUCTION

L'expérience montre que, lors de l'élaboration de composites, des paramètres technologiques liés par exemple à l'ensimage, qui ne modifient pas le modèle général du matériau, peuvent engendrer des défauts de porosité interfaciale, d'adhésion fibre - matrice, de délaminage, etc... Plus ou moins importants suivant la nature de la matrice, du système de polymérisation et des fibres, ces défauts d'interface ont souvent une incidence sur les propriétés du composite (thermomécaniques notamment).

Si la littérature est riche en données générales et moyens de calcul en fonction de la nature des fibres et de la résine, de la structure d'empilement des nappes et du taux de renfort, en revanche, elle est pauvre non seulement quant à la connaissance de l'influence de l'interface fibre/matrice sur le comportement du composite, mais encore quant à sa caractérisation. L'absence de données quantitatives conduit à pondérer le résultat des calculs de coefficients dits de sécurité, voire d'ignorance, souvent très élevés avec les conséquences économiques que cela engendre.

En conséquence, la présente étude envisage une analyse comparée de l'influence de l'interface suivant différentes méthodes de caractérisation macroscopiques, sur la base de l'état de l'art effectué au chapitre II, de manière à préciser la sensibilité de chaque technique aux modifications de la zone interfaciale, à expliciter le rôle de l'interface - et des ensimages - dans les mécanismes d'endommagement des composites.

A partir d'une analyse du comportement viscoélastique, de la résistance au cisaillement interlaminaire, du comportement en traction transverse et des spectres acoustiques associés, de l'amorçage et de la propagation de fissures, et enfin des faciès de rupture, effectuée sur des composites unidirectionnels verre/époxy, et dont les techniques et résultats expérimentaux sont exposés au chapitre III, on cherchera à préciser de quelle manière s'effectue la contribution de l'interface à la cohésion du composite et à cerner les paramètres d'influence principaux.

Au chapitre IV seront discutées dans un premier temps les influences respectives du mode de sollicitation et de l'environnement hydrothermique sur les mécanismes d'amorçage et de propagation de fissures en relation avec l'interface en s'efforçant de relier les comportements observés à la structure de l'interphase.

On verra dans un second temps dans quelle mesure il est possible d'étendre les résultats obtenus à des composites multicouches de structure plus complexe mettant en évidence ainsi l'influence de la géométrie du renfort (cas des tissus).

On cherchera enfin de quelle manière la participation de l'interface, définie au moyen d'essais simples sur éprouvettes plates unidirectionnelles, peut contribuer à expliciter les mécanismes d'endommagement et le comportement de pièces industrielles (tubes bobinés) dans le cas de sollicitations biaxiales faisant intervenir différentes lois de chargement à court terme ou long terme.

L'ensemble devrait permettre en outre de recommander une méthode pertinente de caractérisation de l'interface fibre/matrice utilisable dans des contextes tant scientifiques qu'industriels, s'appuyant sur l'étude de l'influence de ce paramètre sur les propriétés mécaniques macroscopiques du matériau.

II - SITUATION DE L'ETUDE

2.1. Définition et structure de l'interface fibre/matrice

Matériaux biphasiques constitués d'une matrice polymère renforcée de fibres, les composites présentent des atouts mécaniques et physiques très attractifs. Quoique leurs propriétés dépendent principalement de celles de leurs constituants (fibre et matrice), la qualité de l'interface fibre/matrice joue également un rôle essentiel dans la définition de leurs caractéristiques. Mais, s'il est d'usage courant d'analyser le comportement des composites en fonction de leurs deux composants de base, résine et renfort, en revanche, la littérature scientifique et technique est beaucoup plus discrète sur l'influence du troisième paramètre qu'est l'interface /1/.

La difficulté du problème réside dans le fait que la notion d'interface est relativement floue, que la zone interfaciale n'existe pas en soi, qu'elle se forme lors de la mise en oeuvre du matériau, qu'il est difficile de lui attribuer un ensemble de propriétés mécaniques, et que les problèmes d'influence sur le comportement des composites sont relativement complexes à traiter sur le plan industriel avec les ensimages.

2.1.1. Notion d'ensimage

La phase d'ensimage est une opération qui consiste à déposer en sortie de filière, sur les fils de base, une dispersion aqueuse de composés chimiques dans le but d'assurer /2/:

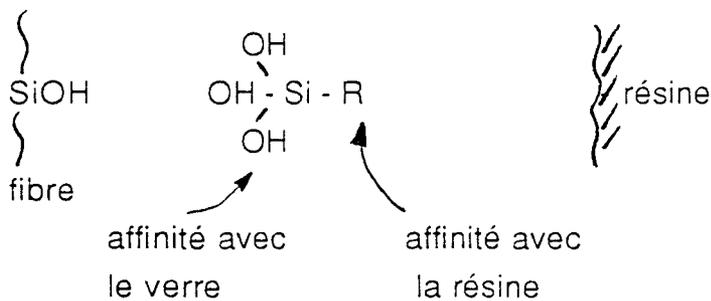
- cohésion entre filaments,
- protection contre l'abrasion,
- raideur,
- liaison verre / résine,
- imprégnation par la résine à la mise en oeuvre,
- élimination des charges électrostatiques.

Le type d'ensimage est fonction à la fois du procédé de transformation et de la nature chimique des résines. En pratique, c' est un ensemble relativement complexe essentiellement constitué des éléments suivants, chacun ayant une fonction bien spécifique et une nature chimique particulière:

LIANT (3 à 15%)	+	LUBRIFIANT+ (0,05 à 2%)	+	AGENT DE PONTAGE (0,1 à 0,5%)	+	AGENT ANTISTATIQUE
↓		↓		↓		↓
intégrité, raideur imprégnation		protection, lubrification		ancrage verre/résine		élimination des charges
↓		↓		↓		↓
polyacétate de vinyle, résines époxy ou polyester)		tensioactifs (sel d'ammonium, amines)		organosilanes de type $\text{RSi}(\text{OR}')_3$		sulfonates d'alkylaryls, sels d'ammonium quaternaire

Les agents de pontage (ou de couplage) restent les éléments essentiels déterminant la qualité de l'adhésion fibre / matrice. Leur mécanisme réactionnel comporte deux phases:

- hydrolyse du silane en silanol avant ensimage,
- réaction avec le verre et avec la matrice:



La nature du radical R est fonction du type de résine: Par exemple, des silanes amines sont retenus pour des résines époxydes et phénoliques, des silanes acryliques ou vinyliques pour des résines polyesters insaturés.

De nombreuses hypothèses ont été formulées concernant le mécanisme réactionnel des silanes /3,4/. La théorie généralement retenue est celle dite de la "liaison chimique" ou du "couplage". Elle admet que l'agent de pontage silane de type $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ se lie à la matrice polymère par réaction du groupe organofonctionnel R avec les molécules de la résine lors de la cuisson et au verre par interaction des groupes alkoxy OR' et des silanes superficiels des fibres. La liaison fibre/matrice se fait ainsi par l'intermédiaire de liaisons covalentes, l'agent de pontage étant l'élément permettant la formation de cette chaîne de liaisons primaires. Un tel mécanisme réactionnel engendre, en théorie, la liaison interfaciale la plus forte. Cette théorie n'est malheureusement pas toujours en accord avec les faits: Elle n'explique pas, notamment, pourquoi certains silanes améliorent efficacement l'adhésion fibre/matrice, alors que leurs groupes

organofonctionnels sont incapables de réagir avec la résine. Par ailleurs, la nature de la liaison verre/ensimage silane est sujette à controverse. Certains s'accordent en effet à penser qu'à côté des incontestables liaisons covalentes, les liaisons de type hydrogène entre les silanols des agents de pontage et la surface du verre constituent le mode de réaction prédominant.

On rappellera enfin la complexité de la composition des ensimages à base d'agent de couplage silane, faisant intervenir des composants (lubrifiants, agents antistatiques, liants, ...) compatibles et susceptibles de réagir entre eux ou avec la matrice. La distribution induite à l'interface et les mécanismes réactionnels de ces composants restent encore méconnus à ce jour, les formulations des ensimages résultant souvent d'une démarche empirique. Néanmoins, il apparaît que les produits présents dans les ensimages en tant qu' "aides" à la mise en oeuvre peuvent modifier les propriétés de la zone interfaciale de manière analogue ou opposée à celle de l'agent de couplage silane /5/. On retiendra, par exemple, la contradiction existant entre les rôles inverses du lubrifiant et de l'agent de pontage, ou encore le rôle obscur du liant (système polymérique) dont la fonction d'agent collant se double souvent de celle d'agent modifiant susceptible de conférer au matériau certaines propriétés particulières (tenue au choc, à la fatigue, ...).

2.1.2. Notion d'interphase

En dépit de cette réelle complexité, il est pourtant nécessaire d'introduire les propriétés de ces zones interfaciales dans les calculs de micromécanique, qui visent à prévoir le comportement global des matériaux composites. En raison de la méconnaissance du comportement exact à l'interface, l'hypothèse d'une liaison forte parfaite est donc retenue dans la plupart des modèles théoriques, hypothèse qui n'est en fait que l'idéalisation d'une situation plus complexe /6/.

La constatation de la présence d'une région différente en structure et en composition au voisinage de l'interface fibre/matrice, a en effet donné naissance au concept d'interphase, i.e. de zone tridimensionnelle existant entre la fibre et la matrice. L'interphase englobe la zone bidimensionnelle de contact entre fibre et matrice (interface), mais également une région d'épaisseur finie s'étendant de part et d'autre de l'interface à la fois au sein de la fibre et au sein de la matrice. La complexité de l'interphase est illustrée schématiquement par la figure 1 /7/. Cette zone de transition incorpore les effets d'adsorption, les interactions chimiques, mais aussi des défauts tels que les mouillages imparfaits, les vides, ..., et autres anomalies /6/.

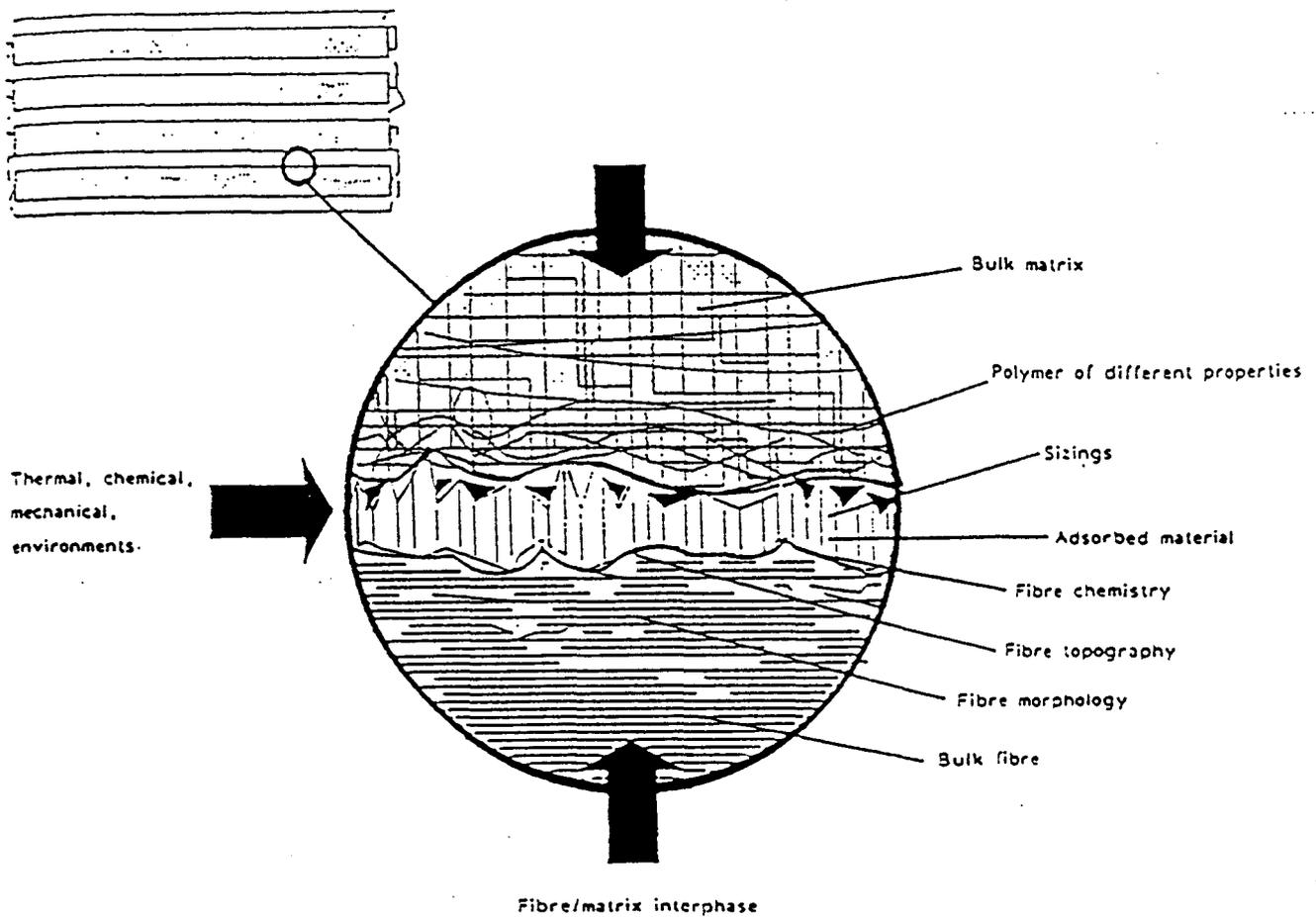


Fig.1: Caractéristiques de l'interphase fibre/matrice dans un matériau composite /7/

La constatation du caractère tridimensionnel de la zone interfaciale a conduit les chercheurs à tenter de "voir" l'interface /8/. Néanmoins, compte-tenu de l'échelle d'observation, les méthodes classiques de microscopie ne fournissent en général que peu d'informations. Ainsi, en microscopie optique, la zone entre fibres et matrice n'est visible que lorsqu'elle est très développée, ce qui est le cas uniquement pour certains couples fibre/matrice (fibre de carbone / matrice thermoplastique semi-cristalline par exemple). Des techniques plus puissantes, telles que la microscopie électronique par transmission à haute résolution, ont permis d'observer le contact entre phases à l'échelle atomique /9/. Enfin, si l'analyse au microscope électronique à balayage des faciès de rupture de matériaux composites (fractographie) /10/ apporte des renseignements sur les modes de fracture, ses conclusions en matière d'interface sont souvent lapidaires : " des résidus de résine apparaissent sur les fibres", "les fibres sont lisses et déchaussées", ..., sont autant de constats qui permettent tout au plus de juger qualitativement, mais non quantitativement, de l'adhésion fibre/matrice (fig.2a et2b) /1/.



(2a)



(2b)

Fig.2: Fractographies au microscope électronique à balayage de composites verre/époxy avec différents ensimages (doc. CLARK-SCHWEBEL)

Plus récemment, certaines techniques dérivées de l'étude des surfaces ont été mises en oeuvre: Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), spectrométrie Raman, spectroscopie d'Electrons Auger (AES), spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (XPS ou ESCA), spectrométrie de masse à émission secondaire (SIMS), ...

/11,12/. Ces méthodes permettent de réaliser une analyse chimique de couches superficielles d'épaisseur quelques nanomètres. Elles sont applicables à l'analyse d'ensimages sur fibres nues, éventuellement sur fibres déchaussées, mais trouvent néanmoins leurs limites pour l'analyse "in situ" de composites réels.

2.2. Importance pratique de l'interface

2.2.1. Contribution à la transmission des efforts

La condition sine-qua-non d'obtention de stratifié haute-résistance est un transfert de charge effectif de fibre à fibre au travers de l'interface fibre/résine, et ce, quel que soit l'environnement considéré /13/. Le schéma 3 illustre la manière dont la charge est transmise de la matrice à la fibre au travers de l'interface dans le cas de fibres courtes. On retiendra que la contrainte de cisaillement à l'interface atteint des valeurs maximales aux extrémités des fibres et tend très rapidement vers zéro en s'éloignant vers leur milieu. Inversement, les contraintes normales dans la fibre augmentent rapidement à partir des extrémités pour atteindre leur valeur moyenne constante.

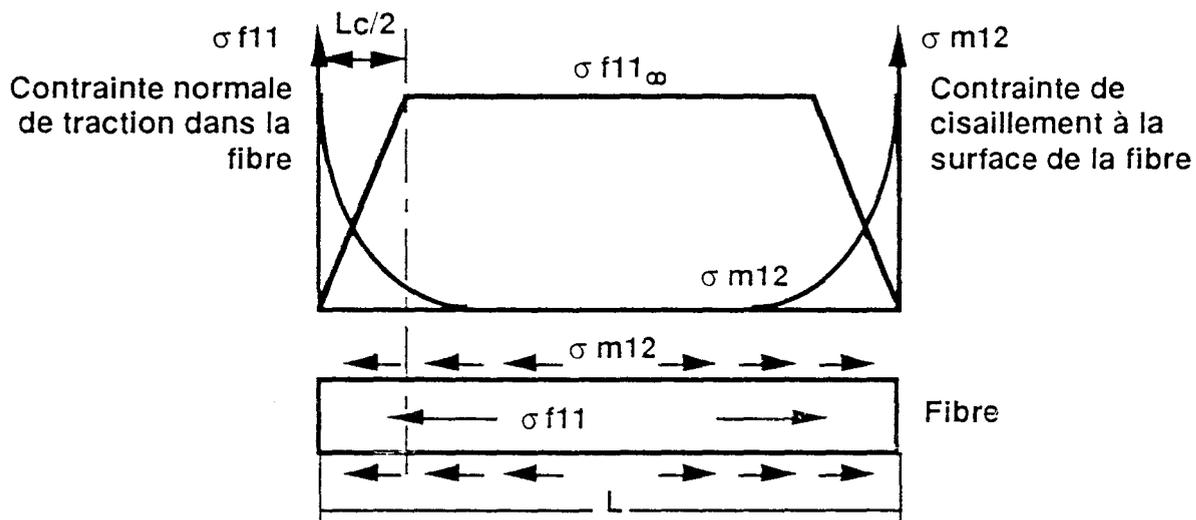


Fig.3: Transmission des efforts à l'interface /13/

Le rôle de l'interface fibre/matrice sur l'intégrité structurale du composite est aujourd'hui communément admis. Il faut néanmoins retenir qu'une amélioration de l'adhésion interfaciale ne suffit pas à optimiser le transfert de charge à l'interface. Ainsi, des liaisons interfaciales fortes engendrent certes des composites à haute rigidité et haute résistance statique, mais contribuent également à une faible ténacité, une certaine fragilité et une sensibilité au choc de ces matériaux. L'introduction de liaisons faibles ou d'une interphase souple peut en revanche permettre d'accroître l'absorption d'énergie à

l'interface fibre/matrice. Le choix d'un agent de couplage approprié peut constituer un remarquable compromis entre ces deux aspect. L'interface devient ainsi l'élément pondérateur de la matrice qui peut modifier certaines propriétés, comme l'absorption d'énergie, où l'on recherche une adhérence minimum pour augmenter l'énergie absorbée par frottement des fibres dans la matrice. Notons par ailleurs un effet analogue de la température, de la présence de porosités ou d'humidité.

2.2.2. Effet sur l'élargissement de la plage angulaire de travail effectif des renforts

Il est évident que la qualité de l'interface doit être supérieure à celle de la matrice, de manière que seule cette dernière soit l'élément affaiblissant du composite. Notamment dans les modes élémentaires de sollicitation en traction et cisaillement, la résistance de l'interface doit être supérieure à celle de la matrice, ce qui n'est pas encore toujours le cas comme on peut le voir sur la photographie d'endommagement fig.2b. Une amélioration de la résistance de l'interface augmentera donc les résistances transverses et en cisaillement d'un composite unidirectionnel, dont une conséquence moins évidente sera d'élargir la plage angulaire de travail effectif des fibres.

Composite unidirectionnel

Critère des contraintes maximales

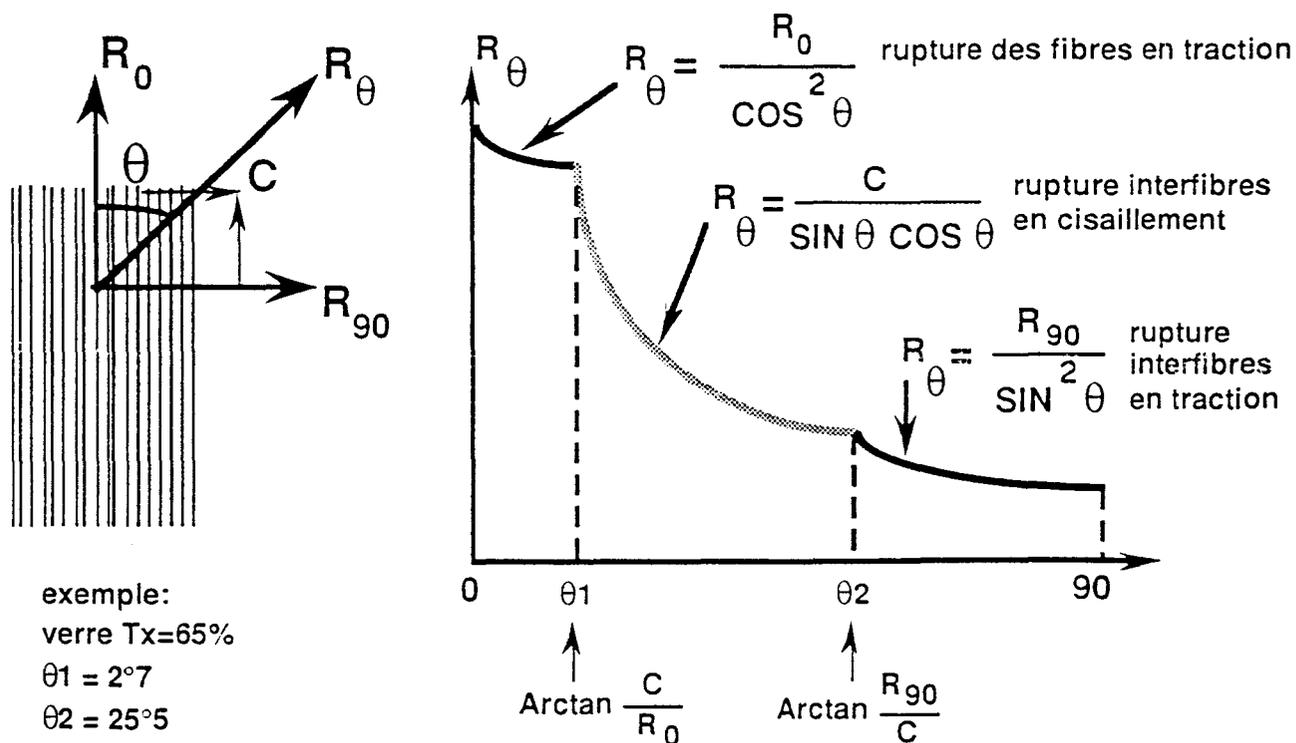


Fig.4: Modes de rupture d'un composite unidirectionnel sollicité en traction hors axe /14/

En effet, l'application du critère des contraintes maximales à un composite unidirectionnel soumis à des charges unidirectionnelles en traction décalées par rapport à la direction des fibres, montre que la zone angulaire dans laquelle les fibres travaillent effectivement est très faible (quelques degrés seulement) (fig.4), et non nécessairement compatible avec la précision des technologies qui imposent l'orientation des fibres /14/. L'angle critique $\Theta_1 = \text{Arctan}(C/R_0)$ est, pour les petits angles, directement proportionnel à la résistance au cisaillement parallèlement aux fibres C. Il est donc important pour accroître la plage de travail des fibres, d'augmenter C jusqu'à dépasser la résistance au cisaillement de la matrice.

2.2.3. Rôle protecteur contre le vieillissement

La zone interfaciale entre fibre et matrice a longtemps été considérée comme étant la région la plus sensible à l'humidité dans un stratifié. Pour preuve, les composites fibres de verre / résine organique réalisés à partir de fibres non ensimées ou désensimées sont fortement sensibles à l'action de l'eau et en particulier de l'eau bouillante /15/. Les dégradations induites au sein de ces matériaux se manifestent par d'importantes chutes de propriétés en flexion, traction et cisaillement interlaminaire, pouvant atteindre 80% après 2 heures d'immersion à 100°C. La solution évidente pour pallier les effets néfastes de l'eau est d'éviter que cette dernière ne puisse atteindre l'interface. Malheureusement de nombreuses voies d'accès sont disponibles: par diffusion à travers la résine, par migration dans les porosités générées lors de la mise en oeuvre ou dans les microfissures de la matrice résultant des contraintes internes ou externes sollicitant le matériau /16/.

Ce constat fut la motivation qui conduisit, dans les années 1950, à la mise au point d'ensimages et d'agents de couplage améliorant l'adhésion fibre/matrice, et au delà, la résistance des composites après exposition à l'eau bouillante. Les agents de pontage silanes se sont révélés être ceux conduisant aux résultats les plus probants, les pertes de résistance étant réduites à 5-15% après 2 heures d'immersion en eau bouillante. Selon la théorie du couplage, une partie de l'aptitude d'un silane à améliorer la résistance en milieu humide est attribuée à la formation de liaisons chimiques hydrolytiquement stables -Si-O-Si- avec le verre, évitant ainsi l'infiltration de liquide entre fibre et résine. Une liaison de type adhésive, en revanche, permettrait la pénétration d'eau à l'interface réduisant ainsi les forces de liaison secondaires /17/.

2.2.4. Influence sur la durée de vie mécanique de structures complexes

L'influence de la qualité de l'interface sur le comportement mécanique de structures tubulaires en composites a pu être mise en évidence pour différents modes de sollicitation bidirectionnelle sous pression interne /18/:

- chargement monotone, i.e. sous pression croissante,
- chargements répétés progressifs, i.e. sous pression cyclique à amplitudes croissantes,
- fatigue dynamique.

Les essais ont été menés sur des tubes réalisés à partir de 4 matériaux unidirectionnels verre/époxy ne différant que par la nature de leur ensimage, sachant que tous les échantillons testés présentent une histoire thermique et thermomécanique identique, donc un état structural identique.

Les résultats, présentés figure 5 en prenant le matériau C comme référence (base 100), montrent que la sensibilité à la qualité de l'interface est plus ou moins marquée, en fonction du type de sollicitation et des critères de fin de vie choisis:

- limite de linéarité, caractérisant le premier endommagement macroscopique, critère d'amorçage de fissures,
- perlage (perte d'étanchéité), critère industriel caractéristique d'un certain taux de propagation de fissures suffisant pour permettre une diffusion du fluide à travers la paroi.

Pour les essais instantanés, les contraintes circonférentielles de perlage sont affectées par la qualité de l'interface dans des proportions allant jusqu'à 25% (fig.5). En ce qui concerne les contraintes de premier endommagement, l'incidence de l'interface peut atteindre 45%.

Mat.	Type d'ensimage et de roving	σ perlage	σ limite de linéarité	σ U.E.W.S.	Durée de vie: N cycles à (P-->10 ⁶ cycles pour B)
A	spécif.époxy, roving direct, fournisseur 1	165	144	110	9,4 x
B	spécif.époxy, roving direct, fournisseur 2	228	145	114	30,8 x
C	polyvalent, roving direct	183	100	81	x
D	spécif.époxy, roving assemblé	213	130	103	8,4 x

Fig.5: Résistances des tubes sous pression interne en fonction de la qualité de l'interface /18/

Les essais de chargements répétés progressifs permettent de préciser la transition linéaire/non linéaire des matériaux. Les valeurs des contraintes élastiques ultimes de paroi (UEWS: Ultimate Elastic Wall Stress) sont portées en valeurs relatives dans le tableau figure 5, la référence retenue étant, comme précédemment, la contrainte de fin de linéarité du matériau C. La classification entre les différents matériaux et les écarts dus à l'interface (de l'ordre de 40%) correspondent à ceux obtenus lors des essais instantanés pour la limite de linéarité.

Les résultats des essais de fatigue sont présentés sur la figure 5 pour un même niveau de pression, conduisant à un perlage à 10^6 cycles pour le matériau de référence B. Il apparaît que la durée de vie en fatigue est également très fortement affectée par la nature de l'interface fibre/matrice, qui permet de gagner plus d'une décade de temps, les dispersions étant faibles.

Il est en outre intéressant de noter que les comportements diffèrent fortement d'une structure à l'autre, et ce, pour des ensembles dits spécifiques époxy, mais issus de fournisseurs différents.

En conclusion, ces résultats mettent en évidence l'incidence primordiale de l'interface sur le comportement mécanique des pièces et structures industrielles en composites, mais suggèrent aussi la complexité des mécanismes d'endommagement impliqués dans les défaillances. Ceci justifie l'intérêt porté au sujet et la nécessité d'une bonne compréhension des mécanismes de ruine induits par l'interface.

2.3. Etat des recherches sur l'incidence de l'interface sur le comportement mécanique des composites

On a vu précédemment que d'une manière générale, il n'était pas possible de "visualiser" aisément l'interface, qui reste non apparente au niveau de fibres de 10 à 20 μm de diamètre. On y accède uniquement de manière indirecte par l'étude des comportements que cette zone engendre, par les propriétés qu'elle confère au composite, qu'il soit modèle (monofilamentaire) ou réel (stratifié industriel). Selon FAVRE /8/, cette approche est dite "séméiologique" ou "symptomatique".

Une première étude bibliographique a permis de recenser diverses méthodes expérimentales envisageables pour quantifier la qualité des interfaces de composites industriels:

- * Mesure de la résistance interfaciale sur composites monofilamentaires.
- * Mesure des lois de comportement macroscopique, certaines propriétés mécaniques pouvant se révéler être sensibles à la qualité de l'interface.
- * Mesures viscoélastiques, l'analyse mécanique dynamique permettant de déterminer le module complexe des matériaux, pour corrélation avec la qualité de l'interface.
- * Mesure du taux de restitution d'énergie élastique, par application de la mécanique de la rupture.
- * Analyse fractographique, une observation des faciès de rupture par microscopie électronique à balayage permettant d'apprécier, au moins qualitativement, un ensimage, donc une interface. Elle sert en outre de base à l'explicitation du rôle de l'interface en terme de mécanisme d'endommagement.

2.3.1. Analyse micromécanique sur monofilament

2.3.1.1. Principe expérimental

Des essais sur composites-modèles monofilamentaires permettent d'accéder localement à l'adhésion fibre/matrice en mesurant la résistance interfaciale [7,19] - essentiellement en cisaillement, plus rarement en traction - et d'établir les traits fondamentaux du transfert de charge et de la rupture interfaciale.

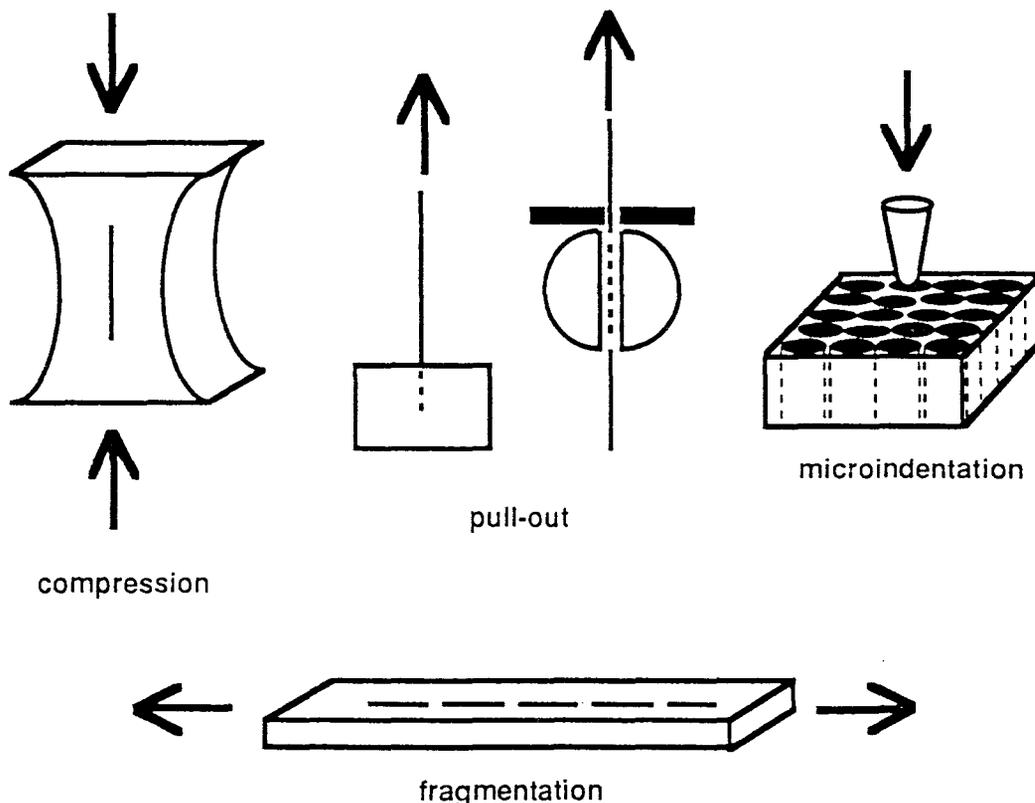


Fig.6: Schémas de principe des tests de mesure de la résistance interfaciale

Il existe principalement quatre méthodes de mesure disponibles, dont les schémas de principe sont représentés sur la figure 6:

- compression sur diabolos (haltères ou parallélépipèdes),
- pull-out,
- fragmentation,
- microindentation.

La méthode de compression a été développée par MOONEY & Mc GARRY /20/ puis BROUTMAN /21/. Elle consiste à solliciter en compression des éprouvettes parallélépipédiques ou haltères, la géométrie de l'échantillon ou la différence de coefficient de Poisson entre fibre et matrice engendrant des contraintes de cisaillement ou de traction à l'interface. Cette technique est actuellement pratiquement abandonnée en raison notamment des difficultés liées à la fabrication des éprouvettes et à l'application des critères d'endommagement, et ce, en dépit de l'aide apportée par l'émission acoustique en matière de détection des décohésions.

La méthode de pull-out reste le test le plus simple, le plus ancien, mais aussi celui ayant fait l'objet des développements et améliorations les plus nombreux ces dernières années. Il s'agit ici d'extraire une fibre d'un bloc /22/, d'un disque ou d'une gouttelette /23/ de résine. Cette technique présente plusieurs avantages, dont la possibilité de prendre en compte les phénomènes de frottement consécutifs à la décohésion et de déterminer les énergies de rupture correspondantes pour les deux phases (décohésion et frottement). A contrario, ses inconvénients résident dans l'analyse plus que délicate des résultats obtenus, mais surtout dans les difficultés expérimentales de fabrication, manipulation et mise en charge des échantillons: Le taux d'échec atteint ici plus de 75% selon PIGGOTT.

Les essais de fragmentation, mis au point par KELLY & TYSON /24/, ont été appliqués par FRASER et al. /25,26/ aux composites à matrice organique. Cette méthode fait intervenir une fibre unique totalement enchassée dans une éprouvette de résine sollicitée en traction. La fibre subit alors des ruptures successives à chaque fois que sa résistance en traction est atteinte, et ce, jusqu'à ce que les morceaux restants atteignent une longueur critique ne permettant plus au transfert de charge par cisaillement de générer des contraintes de traction égales à la résistance de la fibre. Cette technique, relativement simple à mettre en oeuvre, présente néanmoins l'inconvénient de ne pouvoir être utilisée qu'avec des matrices fortement déformables, ce qui est rarement le cas des résines commerciales /19/. Dans le cas de systèmes verre/époxy des problèmes de fissuration de la matrice et d'absence de décohésions interfaciales ont par exemple

pu être constatés /27/, y compris en cas de pré-déformation de la fibre, ce qui exclut tout calcul de la capacité de transfert de charge définie par KELLY & TYSON.

Le test de microindentation enfin, suggéré par MANDELL /28/, permet une mesure de la force de décohésion in situ sur composites réels. Cette méthode est actuellement dotée d'un processus de prise de mesure et d'acquisition de données totalement automatisé /29/. Elle nécessite le polissage d'échantillons de composites présentant des fibres perpendiculaires à la surface, et consiste à appuyer à l'aide d'un indenteur sur l'extrémité d'une fibre jusqu'à décohésion de celle-ci.

Il est important de noter que dans toutes les méthodes faisant appel à des composites modèles monofilamentaires (compression, pull-out, fragmentation), la fibre se trouve dans un état de contrainte totalement irréaliste, par rapport à celui régnant in situ dans un composite réel. Cet inconvénient majeur est évité dans le cas de la microindentation.

2.3.1.2. Influence de la qualité de l'interface

Utilisant l'une ou l'autre des méthodes précitées, certains auteurs ont mis en évidence des variations de résistance interfaciale au cisaillement (IFSS = Interfacial Shear Strength) dues à des opérations de traitement de surface des renforts (ensimages, oxydations, ...) /5,7,30 à34/.

Les études les plus nombreuses concernent les systèmes fibres de carbone / résine époxy. Un traitement de surface par oxydation ou oxydation et ensimage peut ainsi engendrer une augmentation de résistance interfaciale allant jusqu'à plus de 100%, selon les auteurs et les méthodes de mesure. En fragmentation par exemple, FAVRE & JACQUES /30/ observent des variations de 6%, 30%, voire 63% selon le type de fibre de carbone retenu, tandis que DRZAL et al. /31/ notent des variations atteignant 84% et 119% (fig.7).

Fibre	T300 /30/			T800 /30/		A-4 /31/		
	UT	ST	STS	ST	STS	UT	ST	STS
IFSS τ (MPa)	24,9	32,1	40,6	13,2	14,0	37,2	68,3	81,4
Variation	-	+30%	+63%	-	+6%	-	+84%	+119%

*UT = non traité

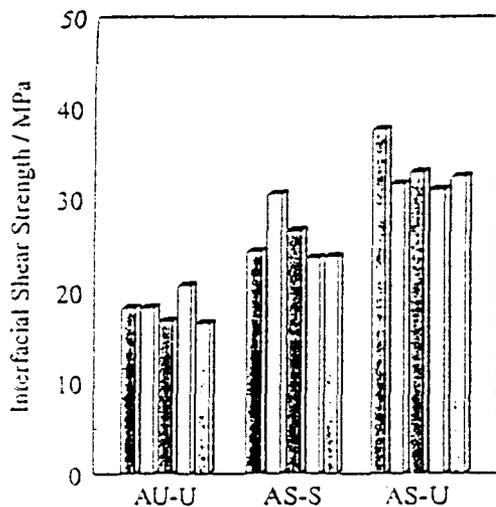
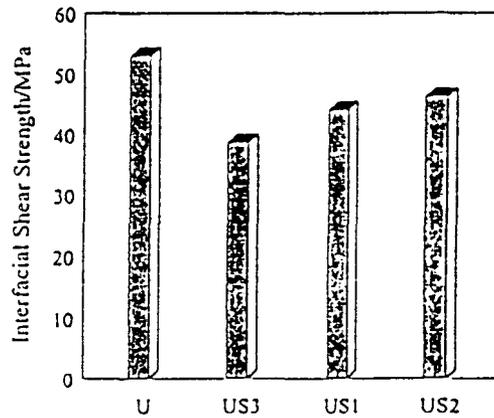
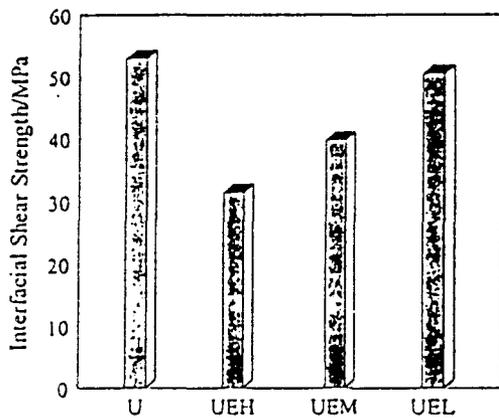
**ST = traitement de surface

***STS = traitement de surface et ensimage

Fig.7: Influence du traitement des fibres sur la résistance interfaciale au cisaillement de composites monofilamentaires carbone / époxy (fragmentation) /30,31/

De la même manière, des essais de pull-out ou de microindentation mettent en évidence respectivement des écarts de 110% et 30% dus à une oxydation superficielle du renfort carbone /7/.

Il est en outre intéressant de signaler ici les travaux de JONES et al. /32/ sur différents couples carbone/époxy et différents ensimages. Ceux-ci mettent en évidence une chute de résistance interfaciale au cisaillement des fibres ensimées (mesurée par fragmentation sur monofilament) par rapport aux fibres non ensimées (fig.8), venant ainsi s'opposer aux constats de la plupart des auteurs /30,31/.



UEH, UEM, UEL: fibres ensimées à partir d'une émulsion aqueuse d'agents de couplage de poids équivalents époxy différents (ensimages de poids moléculaires haut (H), moyen (M) et bas (L))

US1, US2, US3: fibres ensimées à partir de toluène chaud avec GY298 (US1), E828 (US2) et GY298 / NMA / CAPCURE (US3)

AU-U, AS-U, AS-S: fibres non traitées et non ensimées (AU-U), traitées et non ensimées (AS-U), traitées et ensimées (AS-S)

Fig.8: Influence de l'ensimage sur la résistance interfaciale au cisaillement de composites monofilamentaires carbone/époxy (fragmentation) /32/

Plus rares sont les travaux sur systèmes fibres de verre / résine époxy. Dans ce cas, l'amélioration de résistance interfaciale ne dépasse jamais 50% et ce, quel que soit l'ensimage silane déposé sur le renfort. Appliquant la technique de fragmentation à des fibres de verre comportant divers ensimages silanes Di BENEDETTO /33/ note, par rapport à des fibres non ensimées, des augmentations de résistances allant de 9% à

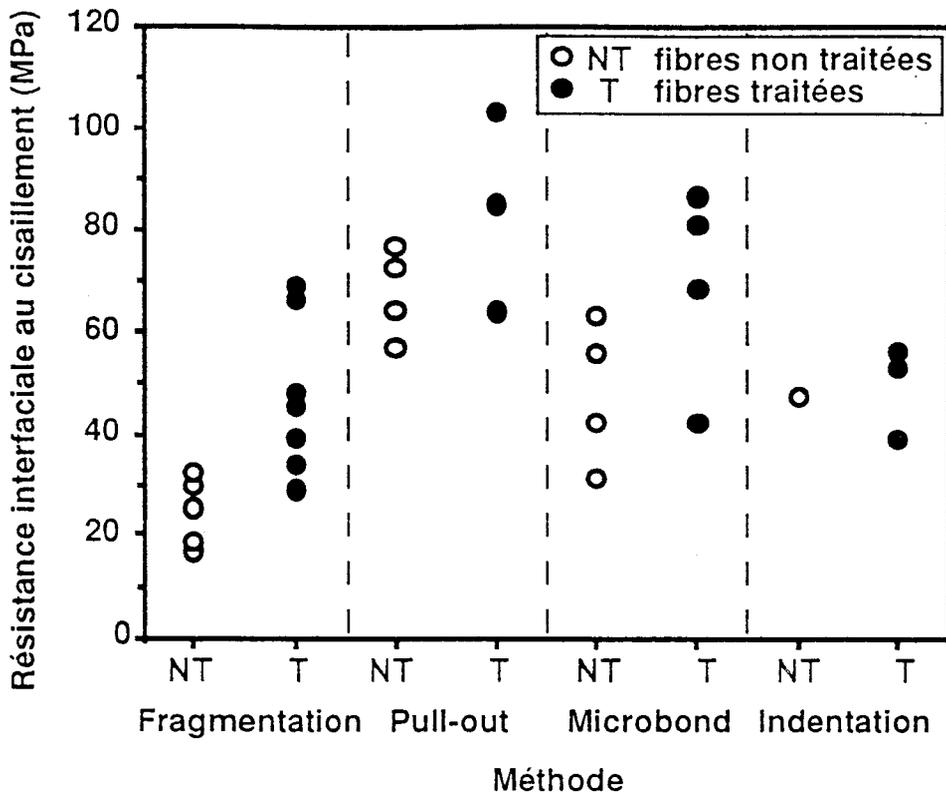
56% (fig.9). Par microindentation, DROWN & DRZAL /5/ observent quant à eux un écart de 35% entre des fibres non ensimées et des fibres à ensimage spécifique époxy.

Ensimage	IFSS τ (MPa)	Variation	
HMPS	51,2	+55%	3- (4 hydroxy-3 methoxyphenyl) propyltrimethoxy silane
PAPS	51,3	+56%	3- (phenylamino) propyltrimethoxy silane
BTA	44,2	+34%	bis (3- trimethoxysilylpropyl) amine
MAPS	45,6	+38%	
AAPS	36,0	+9%	3- (aminoethylamino) propyltrimethoxy silane
APS	36,0	+9%	3- aminopropyltrimethoxysilane
non ensimé	32,9	-	

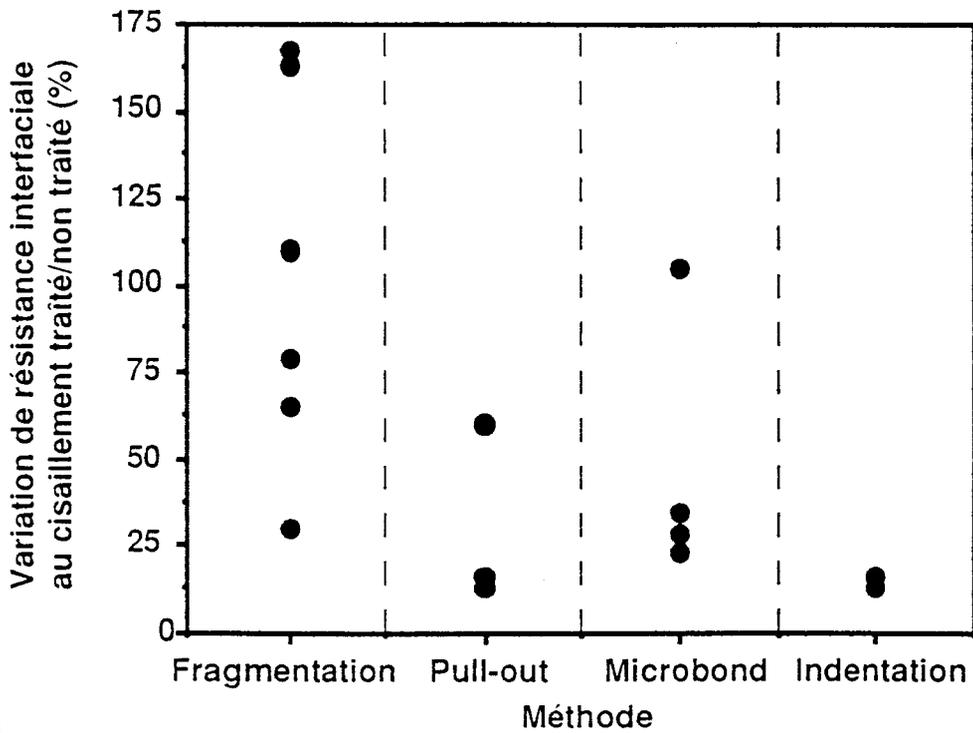
Fig.9: Influence du type d'ensimage silane sur la résistance interfaciale au cisaillement de composites monofilamentaires verre/époxy (fragmentation) /33/

On notera là aussi avec intérêt que DESAEGER et al. /34/ constatent en revanche, pour des systèmes verre/époxy ductile ou verre/époxy fragile testés en fragmentation, une résistance interfaciale au cisaillement du matériau non ensimé supérieure à celles des matériaux ensimés dans des proportions allant du simple au double, voire au triple.

Rares sont les auteurs ayant cherché à établir des corrélations entre les valeurs des résistances interfaciales au cisaillement issues des différents tests /7,35/. Un récent programme d'essais coopératifs regroupant 12 laboratoires internationaux spécialisés dans les essais sur monofilament a néanmoins permis de tester sur un même système carbone/époxy la pertinence des résultats obtenus et la sensibilité aux modifications interfaciales des 4 principales méthodes de mesure (fragmentation, pull-out, microgoutte et indentation) /35/. Si l'influence des qualités d'interface différentes (ensimages, oxydations, traitements de surface variables) est mise en évidence quel que soit le test retenu, celle-ci est plus ou moins marquée et peut dépendre pour un matériau donné des algorithmes de réduction de données et des modèles de calcul choisis (fig.10). Il est à noter à ce titre que cette incidence est la moindre pour le seul test "réaliste" sur composite réel, prenant en compte l'effet de l'environnement de la fibre testée. Ceci suggère la complexité des mécanismes d'endommagement à l'interface fibre/matrice. La grande dispersion des résultats selon leur origine, que ce soit en terme de résistance interfaciale ou en terme de sensibilité à l'interface conduit à conclure que les données issues des essais monofilamentaires ne sont significatives ni en valeur absolue ni en valeurs relatives. En conséquence et compte tenu de ce manque de fiabilité, aucune de ces méthodes n'est à ce jour applicable sur le plan industriel.



(10a)



(10b)

Fig.10: Analyse comparative des essais sur monofilaments en termes de résistance interfaciale (a) et de sensibilité à l'interface (b) /35/

Enfin, quelques corrélations ont été établies /7,36/ entre les résultats de ces tests et les propriétés mécaniques de composites réels, laissant présager une possibilité de prévision du comportement des matériaux. Néanmoins, certains auteurs /7,37/ élèvent

des protestations contre ces pratiques et précisent que les valeurs issues des tests sur monofilaments ne doivent en aucun cas être utilisées pour préjuger des propriétés d'un matériau composite. Il est clair en effet, selon eux, qu'aucune de ces techniques n'offre de méthode complètement fiable et exempte d'ambiguïté pour mesurer la résistance au cisaillement interfacial (influence prépondérante d'une kyrielle de paramètres expérimentaux et humains) ni ne reproduit l'état de contrainte réel dans un stratifié industriel.

On retiendra que, d'une manière générale, les tests sur monofilaments présentent l'inconvénient majeur d'être fortement sensibles aux conditions expérimentales, auquel s'ajoute celui - non moins fondamental - d'être appliqués à des composites modèles très éloignés de la réalité. Certains d'entre eux ne sont pas en outre applicables aux systèmes verre/résine. Ces essais ne seront donc pas retenus dans notre étude.

Il est néanmoins intéressant de noter que les essais de micromécanique ont mis en évidence certains résultats contradictoires quant à l'influence de l'ensimage des renforts sur l'adhésion fibre matrice. Contrairement à quelques a priori et à de nombreuses publications, certains auteurs notent que la résistance interfaciale au cisaillement des fibres non ensimées est nettement supérieure à celle des fibres ensimées.

2.3.2. Analyse macroscopique avec contrôle de l'émission acoustique

2.3.2.1. Interface et lois de comportement

La très grande majorité des travaux a porté sur l'étude des lois de comportement uniaxiales. Divers auteurs ont montré ici que toutes les propriétés mécaniques, excepté parfois celles dominées par le facteur "fibre", des composites unidirectionnels ou multidirectionnels étaient influencées par le niveau d'adhésion fibre/matrice /5,36,38/.

Ainsi par exemple, MADHUKAR & DRZAL /36/ ont observé sur des matériaux unidirectionnels carbone/époxy sollicités en traction et en flexion que, si les propriétés longitudinales à la rupture et les modules étaient peu sensibles aux modifications de l'adhésion renfort/matrice (mesurée par fragmentation), en revanche les propriétés transverses (résistance et déformation à la rupture) y étaient extrêmement sensibles (fig.11 et 12). Une étude analogue pour des sollicitations en compression, cisaillement plan (traction à $\pm 45^\circ$ et essai losipescu) et cisaillement interlaminaire (flexion 3 points sur appuis rapprochés) confirme l'insensibilité des modules et la grande sensibilité des déformations et résistances à la rupture à la qualité de l'interface fibre/matrice (fig.13 et 14). Il est à noter néanmoins que par souci de cohérence, il faudrait comparer une

rigidité interfaciale sur monofilament à une rigidité macroscopique (modules d'Young et de Coulomb). Ces résultats suggèrent par ailleurs que, pour des tissus sollicités en traction par exemple, les modifications de la zone interfaciale auraient plus d'incidence sur les premiers endommagements transverses (fin de linéarité de la courbe charge/déplacement) que sur les propriétés à la rupture.

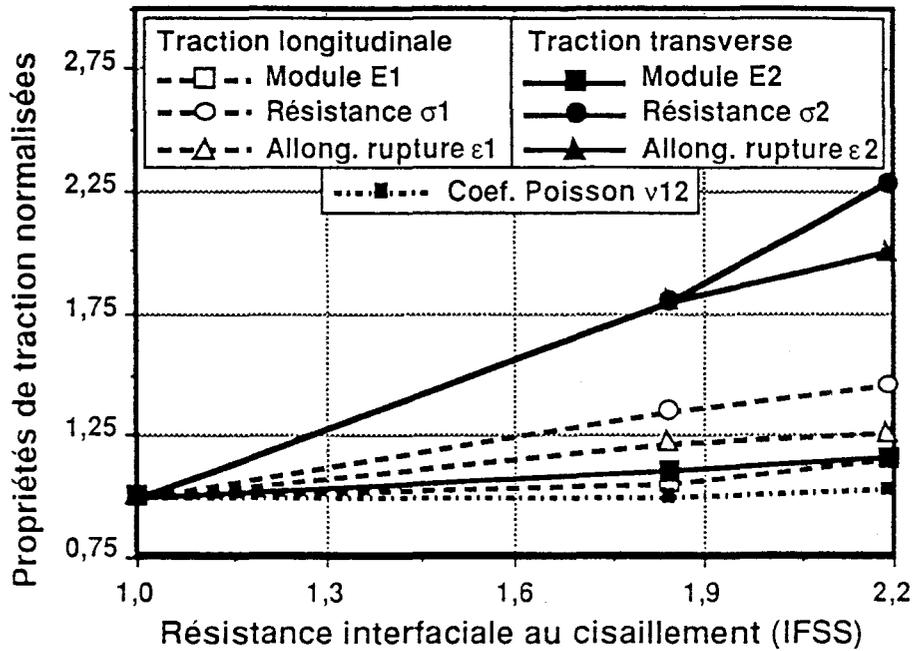


Fig.11: Influence de l'adhésion interfaciale sur les propriétés mécaniques en traction longitudinale et transverse /36/

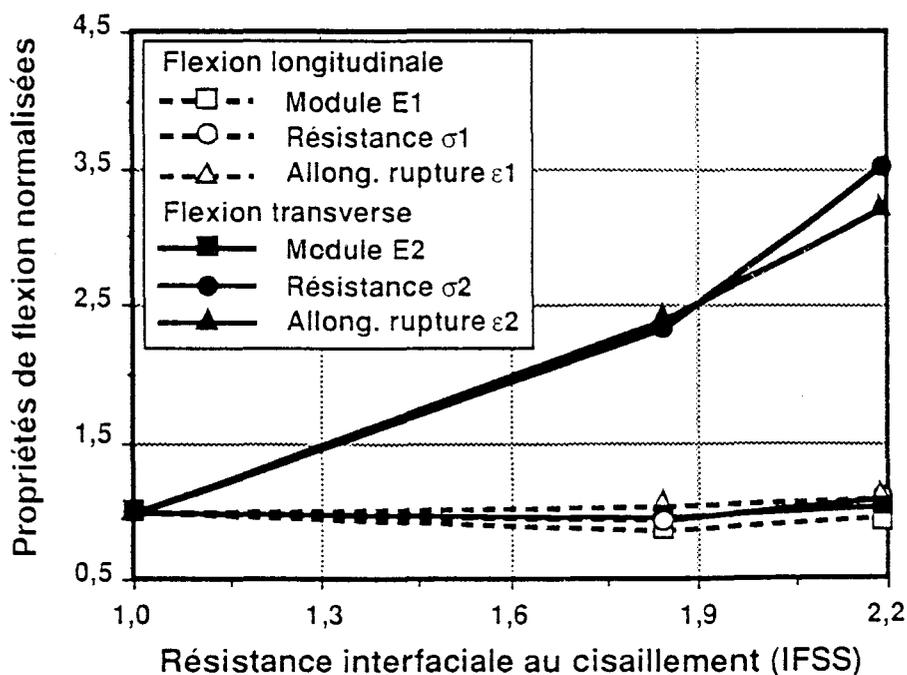


Fig.12: Influence de l'adhésion interfaciale sur les propriétés mécaniques en flexion longitudinale et transverse /36/

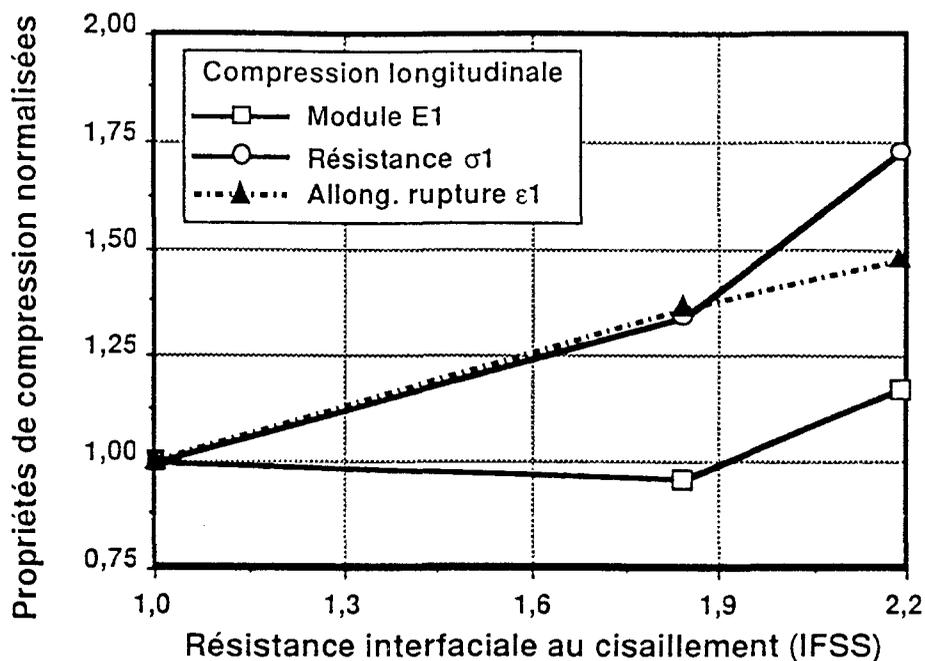


Fig.13: Influence de l'adhésion interfaciale sur les propriétés mécaniques en compression longitudinale/36/

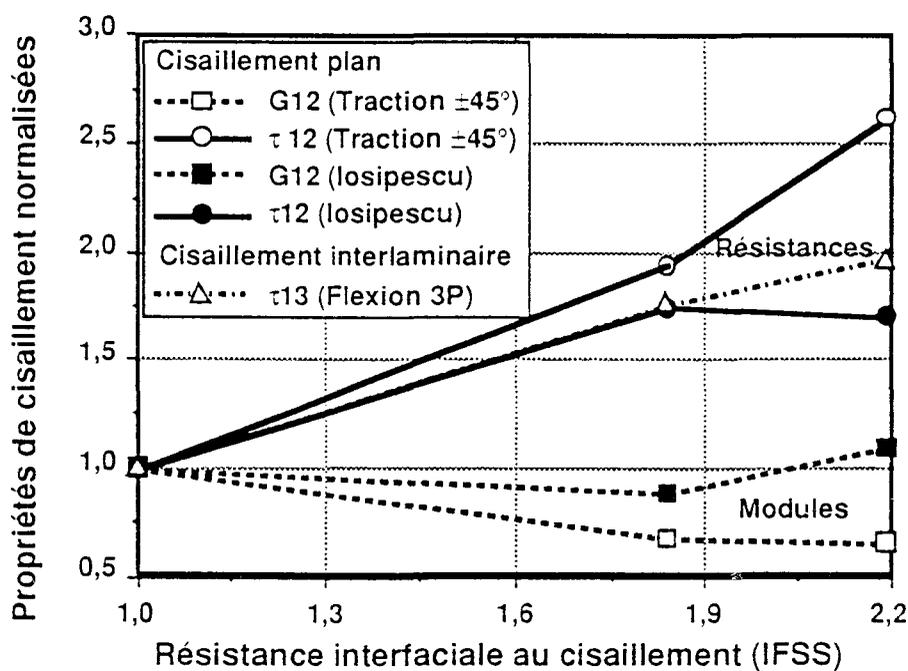


Fig.14: Influence de l'adhésion interfaciale sur les propriétés mécaniques en cisaillement plan et en cisaillement interlaminaire /36/

De la même manière, DROWN & DRZAL /5/ ont relié la qualité de l'interface fibre de verre / matrice époxy aux propriétés mécaniques en cisaillement interlaminaire, flexion transverse et longitudinale de composites unidirectionnels (fig.15). La résistance interfaciale semble influencer non seulement les propriétés transverses, mais aussi celles contrôlées par le facteur "fibre". Dans ce dernier cas, la qualité de l'interface

détermine les modes et les chemins d'endommagement, qui à leur tour affectent les propriétés du composite. Il est à noter en outre qu'une augmentation de 35% de la résistance interfaciale au cisaillement n'engendre qu'un accroissement de 12% de la résistance au cisaillement interlaminaire. Ceci peut être expliqué par une rupture prématurée de l'échantillon ensimé, due à une coalescence des microfissures générées au sein de la matrice. En conséquence, les problèmes de modification de la zone interfaciale - par le biais d'ensimages par exemple - sont à appréhender plus en terme d'influence sur les mécanismes d'endommagement que de résistance de la liaison renfort/matrice.

ensimage	IFSS (MPa)	τ_{13} (MPa)	E_{2F} (GPa)	σ_{2F} (MPa)	ε_{2F} (%)	E_{1F} (GPa)	σ_{1F} (MPa)	ε_{1F} (%)
non ensimé	44.6	71.3	15.7	75.6	0.48	39.5	1010	3.0
spécif.époxy	60.1	80.2	15.6	102	0.69	44.2	1260	3.5
variation	+35%	+12%	-1%	+35%	+44%	+12%	+25%	+17%

IFSS = résistance interfaciale au cisaillement

τ_{13} = résistance au cisaillement interlaminaire

E = module d'Young σ = résistance à la rupture

ε = allongement à la rupture

1 = sens longitudinal 2 = sens transverse

F = flexion

Fig.15: Influence de la qualité de l'interface sur les propriétés mécaniques macroscopiques de composites unidirectionnels verre/époxy /5/

En outre, il est intéressant de remarquer que, si la qualité de l'adhésion fibre/matrice est susceptible d'engendrer des variations de propriétés mécaniques atteignant dans certains cas 150% (voire 250%) pour les composites à renfort carbone /36/, les écarts observés pour des composites à renfort verre restent largement inférieurs à 45% /5/ (pour un même accroissement de l'ordre de 30 à 35% de la résistance interfaciale mesurée par microindentation).

Il convient enfin de noter que l'influence de l'interface sur les lois de comportement biaxiales n'a fait l'objet que de très rares travaux, en particulier à l'Ecole des Mines de Douai (cf. § 4.5.).

2.3.2.2. Suivi d'endommagement et émission acoustique

Les matériaux composites émettent des ondes de contraintes (émission acoustique) lorsqu'ils subissent un endommagement (microfissurations par exemple). De nombreuses équipes ont utilisé cette particularité pour comprendre les phénomènes d'endommagement spécifiques aux matériaux composites et suivre leurs processus de rupture, que ce soit en traction ou pour d'autres modes de sollicitation /39/.

KIMPARA et TAKEHANA /40/ ont ainsi étudié le comportement en traction de composites à matrice polyester insaturé renforcée de tissus 0/90°. La loi de comportement de ce type de matériau présente de manière typique un coude (limite de linéarité) à faible allongement, qui correspond à une rupture locale de la matrice (microfissuration) entre les filaments de trame ou à des décohésions interfaciales. L'activité acoustique apparaissant en même temps que le coude, un parallèle a pu être établi entre émission acoustique et premier endommagement par microfissuration.

Néanmoins, alors que les auteurs précédents notent une simultanéité entre apparition de l'émission acoustique et fin de linéarité, une étude de BRINTRUP /41/ comparant différentes méthodes de détection du premier endommagement montre que la méthode faisant appel à l'émission acoustique est plus sensible que la simple mesure de variation de module (fig.16).

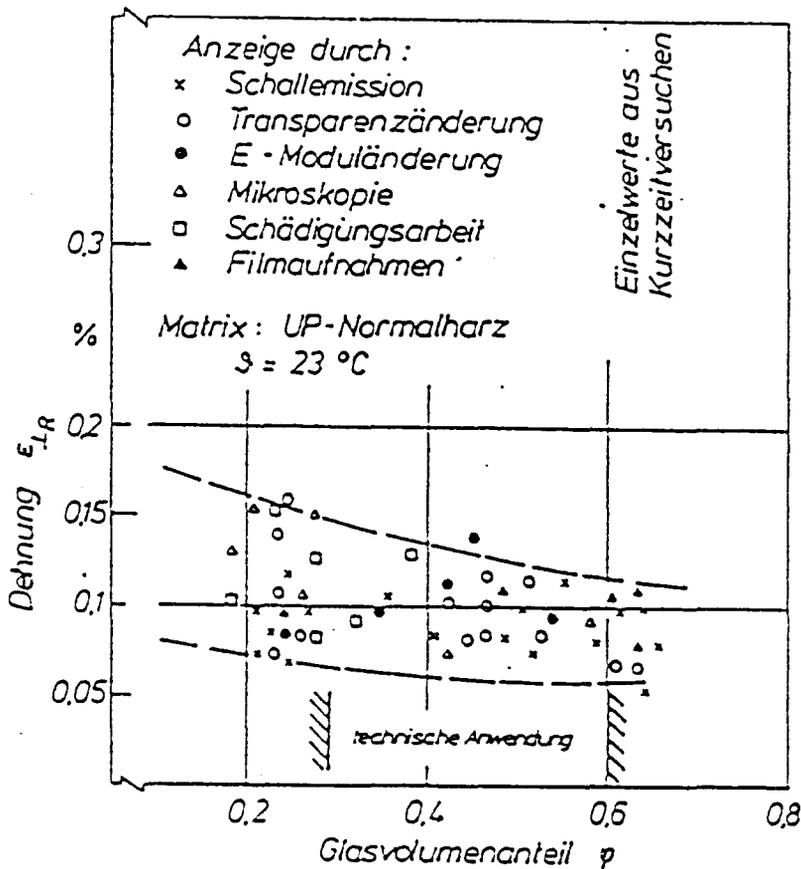


Fig.16: Détection du premier endommagement (fissuration transverse) par différentes méthodes /41/

2.3.2.3. Interface et émission acoustique

Certains auteurs ont cherché à exploiter l'émission acoustique résultant de la sollicitation des matériaux composites en cisaillement ou en traction, pour caractériser

l'interface fibre/matrice. Ainsi, FLITCROFT et ADAMS /42/ ont étudié l'adhésion fibre de carbone / résine époxy. Lorsque le taux de porosité de volume est faible, une montée précoce de l'activité acoustique lors de la sollicitation est significative d'une mauvaise qualité de l'interface. La figure 17 met en évidence l'effet de la mauvaise liaison fibre/matrice (liée au traitement des fibres) sur le comportement en traction d'un matériau carbone/époxy. On notera dans ce cas que, lorsque l'adhésion est mauvaise, l'émission acoustique est plus forte que celle obtenue d'un matériau correct. L'émission acoustique peut donc être un moyen d'optimiser le traitement des renforts afin de retarder la fissuration de la matrice. Ce principe a été retenu par BUHMANN /43/ pour améliorer les performances de tubes en matériaux composites. On retiendra néanmoins également que la porosité de volume est susceptible de jouer un rôle perturbateur: Une montée précoce de l'activité acoustique peut aussi résulter de la présence de vides au sein du matériau (fig.18).

En résumé, on retiendra ici les avis très divergents voire totalement contradictoires concernant l'influence de l'interface fibre/matrice sur les lois de comportement uniaxiales des composites, notamment sur les propriétés à la rupture. L'émission acoustique semble en revanche une technique d'analyse des endommagements très fine permettant de détecter les premières décohésions et préciser les mécanismes d'endommagement dus à l'interface, qui n'a cependant que très rarement été exploitée à cette fin à ce jour.

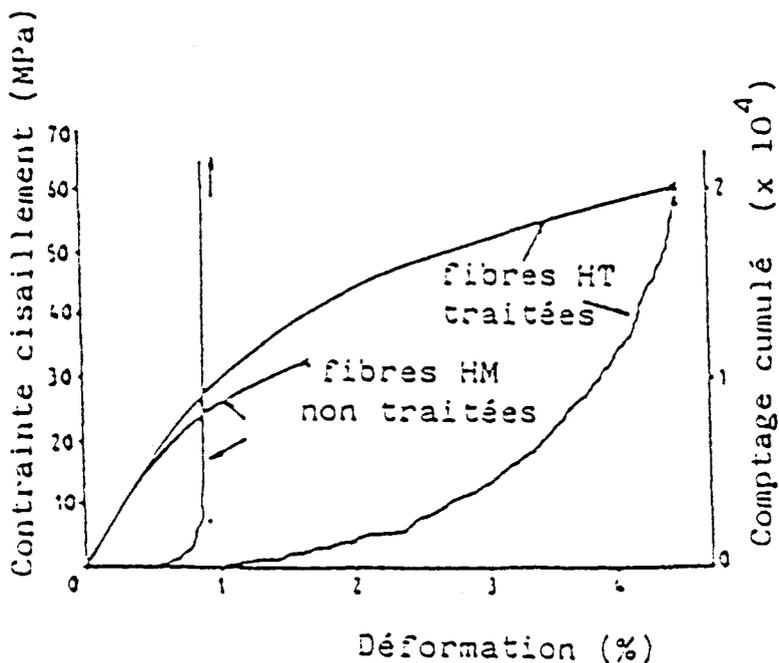


Fig.17: Effet d'une liaison médiocre fibre/matrice sur le comportement en traction d'un composite carbone/époxy /42/

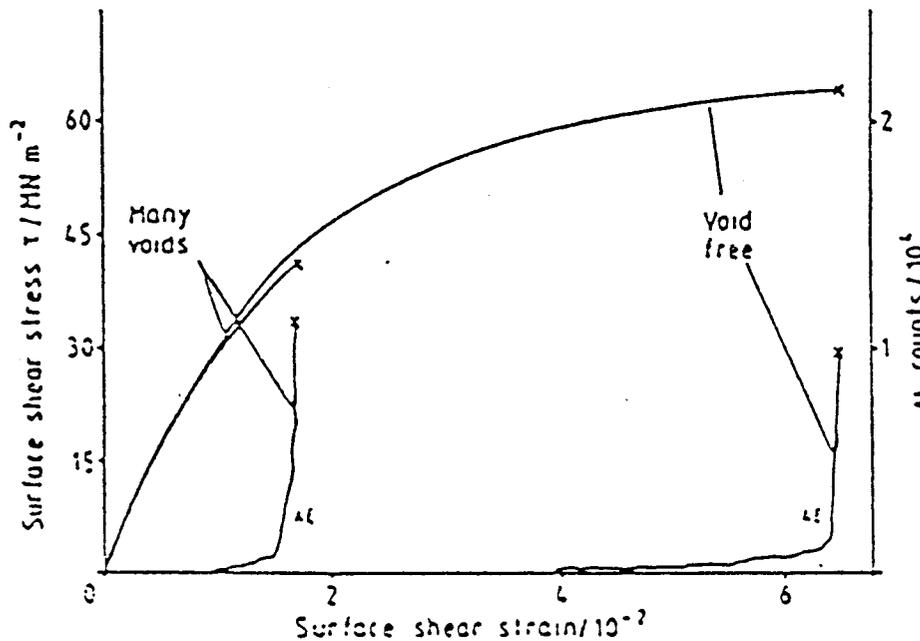


Fig.18: Effet de la porosité de volume sur le comportement en traction d'un composite carbone/époxy /42/

2.3.3. Analyse viscoélastique

L'influence de l'interface/interphase fibre/matrice sur la microstructure de la matrice polymère d'un composite et sur ses propriétés viscoélastiques a été à ce jour étudiée au moyen de diverses techniques, telles que la spectroscopie mécanique ou la spectroscopie par fluage thermostimulé (FTS), qui permettent d'étudier la mobilité moléculaire dans la zone de transition vitreuse.

2.3.3.1. Bases théoriques

La spectroscopie mécanique consiste à imposer à un échantillon une déformation sinusoïdale et à mesurer la contrainte résultante. Pour des matériaux viscoélastiques linéaires, la déformation est déphasée d'un angle δ par rapport à la contrainte. On a:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

soit encore

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \sin \omega t + \sigma_0 \sin \delta \cos \omega t$$

Cette relation peut également s'écrire:

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$$

où E' représente la composante en phase avec ε et E'' la composante déphasée, avec:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{et} \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

La notation complexe est généralement utilisée,

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \quad \text{et} \quad \sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$$

le module complexe E^* étant défini par:

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = E^* = E' + i E''$$

E' est appelé module de conservation; il définit l'énergie restituable emmagasinée dans l'échantillon. E'' est le module de perte, qui caractérise l'énergie dissipée par frottement interne. L'amortissement du matériau est défini par $\tan \delta$, encore appelé facteur de perte.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Par son spectre en fonction de la fréquence de sollicitation et la température, cette caractéristique rend compte des mouvements de certains éléments moléculaires spécifiques au sein du matériau.

La spectroscopie par fluage thermostimulé est une technique donnant accès aux mouvements moléculaires à l'origine des modes de retard. Son principe décrit par DUFRESNE et LACABANNE /44/ est rappelé ci-après (fig.19):

* L'échantillon est soumis à une contrainte mécanique statique de cisaillement σ à une température T_σ pendant un temps suffisant pour permettre l'orientation des séquences de chaînes mobiles que l'on veut étudier.

* La déformation viscoélastique γ_0 ainsi créée dans l'échantillon est ensuite gelée par une trempe à une température $T_0 \ll T_\sigma$; la contrainte est alors supprimée.

* Une remontée monotone en température fournit aux entités relaxantes précédemment orientées l'énergie thermique nécessaire pour permettre leur retour à l'équilibre. Lors de ce retour, la déformation γ et sa dérivée par rapport au temps $\dot{\gamma}$ sont simultanément enregistrées en fonction du temps ou de la température.

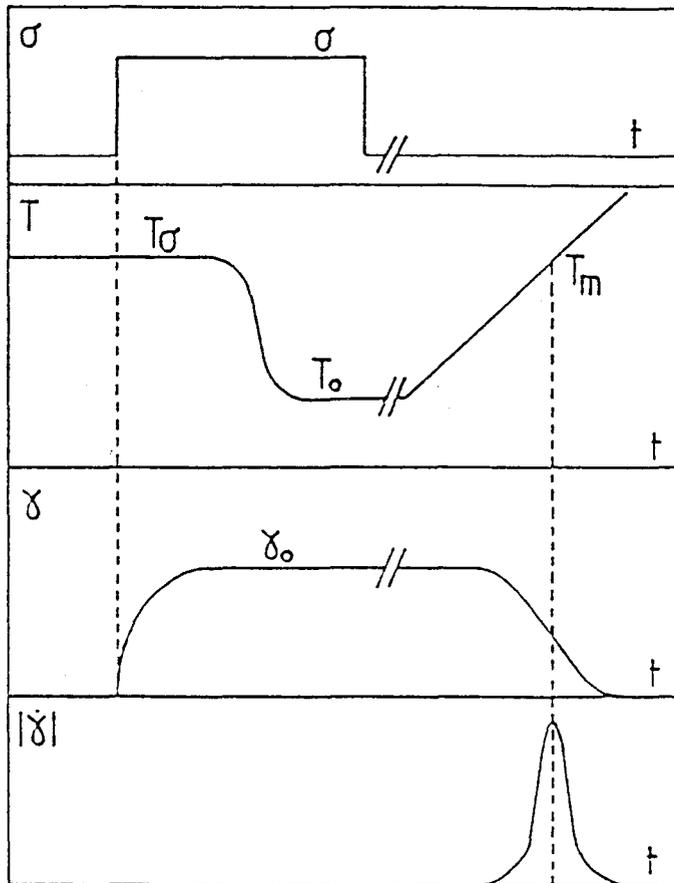


Fig.19: Principe de la spectroscopie par fluage thermostimulé /44/

C'est la variation de cette vitesse de déformation, normalisée par rapport à la contrainte appliquée σ , en fonction de la température qui constitue le spectre FTS des modes de retard α . Ces spectres sont caractérisés par leur intensité I_α qui dépend à la fois du nombre d'entités relaxantes et de leur contribution à la complaisance, leur largeur à mi-hauteur L_α représentative du degré d'homogénéité du réseau et leur position en température T_α .

2.3.3.2. Influence de l'interface sur les caractéristiques viscoélastiques

Différents auteurs ont cherché à relier les modifications des relaxations mécaniques associées à la transition vitreuse induites par les différents traitements de surface des fibres (ensimages) à la structure de la zone interfaciale /5,44 à 51/. Plusieurs paramètres caractéristiques de cette partie du spectre mécanique ont plus particulièrement fait l'objet de diverses études:

- la température de transition vitreuse T_g /5,44 à 50/,
- la valeur du facteur de perte $\tan\delta$ à la température de transition vitreuse T_g /46 à 50/, à $T_g - 30^\circ\text{C}$ et à $T_g + 30^\circ\text{C}$ /46/,
- la largeur du pic à mi-hauteur /46/ ou la surface du pic d'amortissement /50/,
- l'écart entre le module de conservation E'_c au niveau du palier caoutchoutique et le module initial /48,50/. Ce choix résulte du fait que la valeur absolue du module E' est souvent peu fiable (influence des conditions opératoires : géométrie des éprouvettes, contraintes dues au système de fixation, ...): La grandeur intéressante est l'évolution de E' en fonction de la température,
- le module de perte E'' /51/.

Certaines relations existant entre ces caractéristiques viscoélastiques et la qualité de l'interphase ont pu être mises en évidence:

- La température de transition vitreuse T_g peut être affectée par la qualité de l'interface fibre/matrice de manière très variable. Une température de transition vitreuse T_g supérieure (à degré de réticulation identique) peut indiquer une "rigidification" des zones interfaciales due à de meilleures interactions fibre/matrice /44 à 46/. D'autres auteurs /5,50/ observent en revanche une diminution de la température de transition vitreuse en présence d'un ensimage comportant un agent de pontage. On notera par ailleurs que la présence d'un ensimage sur les fibres de renforcement est susceptible d'influencer la température de transition vitreuse des composites de manière très conséquente: DROWN et DRZAL /5/ ont en effet mis en évidence une chute de T_g de plus de 70°C entre une résine époxy pure et la même résine comportant 25% en masse d'ensimage silane (fig.20).

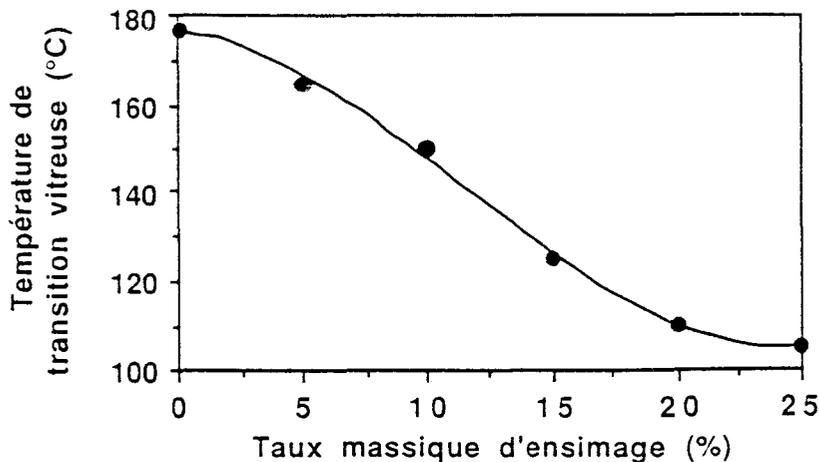


Fig.20: Evolution de la température de transition vitreuse d'une résine époxy en fonction du taux massique d'ensimage silane /5/

- Le facteur de perte $\tan\delta$ rend compte des dissipations d'énergie liées à la mobilité moléculaire au sein du matériau. Une diminution de l'amortissement signifie donc une réduction des frottements internes à l'interface, due à une meilleure liaison fibre/matrice /46 à 49/.

- La comparaison des valeurs de $\tan\delta$ à $T_g-30^\circ\text{C}$ et à $T_g+30^\circ\text{C}$ permet de déterminer à quel type de liaison est due l'amélioration de la qualité de l'adhésion interfaciale (les liaisons covalentes "tiennent" en température, une liaison plus spécifique peut être détruite) /46/.

- Une augmentation du module caoutchoutique signifie une croissance de la densité de réticulation du réseau interfacial (augmentation du nombre d'interactions spécifiques ou covalentes), qui peut être reliée à une augmentation de la rigidité de l'interphase; d'où un meilleur transfert de charge se traduisant par une meilleure qualité d'interface /46,48,50/.

- Enfin, une valeur faible du module de perte E'' est significative d'un transfert de charge efficace entre fibre et matrice /51/.

D'une manière générale, les études par spectroscopie mécanique sur matériaux composites cherchent à mettre en évidence les modifications de propriétés viscoélastiques d'une matrice polymère induites par l'introduction d'un renfort. En conséquence, est étudiée l'influence de la nature du traitement des renforts (type et quantité de silane) sur les transitions mécaniques du matériau, en fonction du taux de fibres et du diamètre des filaments. Il est à noter que rares sont les études tentant de relier les caractéristiques viscoélastiques aux propriétés mécaniques macroscopiques de composites réels, c'est-à-dire, autres que de composites modèles monofilamentaires.

CHUA /47,49/ a ainsi mis en évidence l'influence de ces paramètres sur l'amortissement à la température de transition vitreuse $\tan\delta_{T_g}$, de composites unidirectionnels verre/polyester insaturé:

- Dans le cas d'un ensimage organosilane réactif avec la matrice (possibilité de réticulation), les valeurs de $\tan\delta_{T_g}$ et de T_g ne sont pas influencées par une modification du diamètre des renforts ou de la quantité d'organosilane déposée, mais $\tan\delta_{T_g}$ décroît et T_g croît néanmoins pour des taux volumiques de fibres croissants.

- En revanche, pour un ensimage organosilane non réactif (extrémités libres "plastifiant" l'interphase), $\tan\delta_{T_g}$ diminue et T_g augmente pour des diamètres de

filaments croissants, des taux volumiques de fibres décroissants et des quantités d'organosilanes décroissantes.

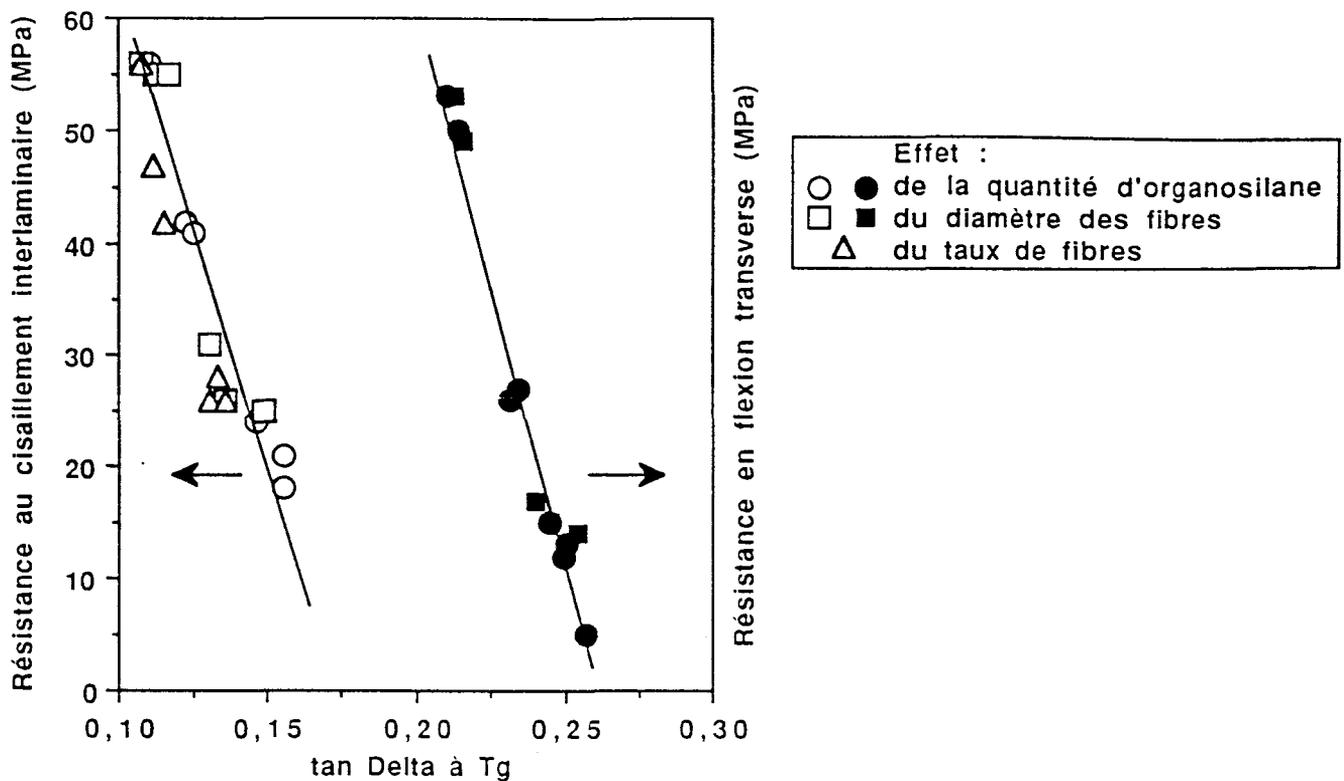


Fig.21: Relation entre $\tan\delta_{T_g}$ longitudinal et la résistance au cisaillement interlaminaire, et entre $\tan\delta_{T_g}$ transversal et la résistance en flexion transverse de composites unidirectionnels verre/polyester insaturé /47/

Cette différence de comportement peut être expliquée par l'augmentation de la surface de contact verre/résine (interface), lorsque le diamètre des fibres diminue ou le taux volumique de renfort augmente. Par ailleurs, suivant le type et la quantité d'organosilane, le taux volumique de renfort et le diamètre des fibres, CHUA a mis en évidence une relation de proportionnalité inverse entre $\tan\delta_{T_g}$ et les résistances en flexion transverse et en cisaillement interlaminaire (fig.21). Il suggère ainsi que la qualité de l'adhésion interfaciale peut être caractérisée simplement par une mesure de l'amplitude du pic d'amortissement à la température de transition vitreuse.

De la même manière, pour des composites en tissu de verre imprégné de résine polyester insaturé, ECKSTEIN /51/ a montré que la concentration et la fonctionnalité de l'agent couplant (silane) influençaient l'amortissement $\tan\delta$, les modules de conservation E' et de perte E'' , ainsi que la température de transition vitreuse T_g de la matrice au voisinage de l'interface fibre/matrice.

S'appuyant sur les travaux de LIPATOV et al. /52/, ECKSTEIN fait une distinction entre interphase "souple" (i.e., présentant une T_g inférieure à celle du polymère initial) et

interphase "rigide" (i.e., ayant une T_g supérieure à celle de la matrice polymère) et constate que:

- un silane réactif favorise la formation d'une interphase "souple" ou "rigide", en fonction de la concentration de silane en solution, une solution diluée conduisant à une interphase "souple" et une solution concentrée à une interphase "rigide",
- un silane non réactif engendre en revanche une interphase "rigide" quelle que soit la concentration du silane de la solution d'ensimage.

Par ailleurs, une étude de la qualité de l'adhésion interfaciale (déterminée par une mesure de la résistance interfaciale au cisaillement sur monofilament) a permis à cet auteur de conclure que, si l'amortissement $\tan\delta_{T_g}$ - et donc les pertes d'énergie- était plus important pour les fibres non ensimées que pour celles traitées par des silanes, la mesure de ce paramètre seul ne suffisait pas à différencier un "bon" ensimage d'un "mauvais" ensimage, contrairement aux affirmations de CHUA /47,49/. Il semblerait en revanche, que l'amplitude relative du module de perte E'' et la nature de l'interphase ("souple" ou "rigide") soient des indicateurs beaucoup plus sensibles à l'efficacité du transfert de charge à l'interface, un transfert de charge correct étant caractérisé par une faible valeur de E'' et une interphase "souple". En conséquence, une "bonne" liaison fibre/matrice résulterait d'une synergie entre liaison chimique verre/silane/polymère et interphase "souple".

On notera enfin que LIPATOV et al. /52/ et ECKSTEIN /51/ mettent en évidence, dans certains cas, un élargissement et un déplacement, voire un dédoublement du pic d'amortissement du composite, correspondant à la transition vitreuse propre à l'interphase. Ces phénomènes ne peuvent néanmoins être observés que sous certaines conditions:

- existence d'un "écart conséquent" (de l'ordre de 20 à 40°C) entre les températures de transition vitreuse de l'interphase et de la matrice,
- taux de renfort très élevés, afin d'éviter que la contribution de l'interphase à l'amortissement total ne soit masquée par celle de la résine.

Contrairement aux auteurs précédents, DUFRESNE et LACABANNE /44/ ont choisi la technique du fluage thermostimulé afin de mettre en évidence le rôle de l'interface/interphase renfort-matrice sur les propriétés viscoélastiques d'un composite modèle à matrice époxy et renfort billes de verre. Les résultats obtenus pour la matrice seule et trois types de composites sont présentés figure 22.

Echantillon	D S C		Fluage	Thermo	Stimulé
	$T_g(°C)$	$\Delta T_g(°C)$	$T_\alpha(°C)$	$I_\alpha (GPa.s)^{-1}$	$L_\alpha (°C)$
matrice (DGEBA-DDA)	135	39	142	3,3	14,5
matrice + 20% de billes de verre brutes	126,5	45	141	2,6	14,5
matrice +20% de billes de verre ensimées silane A-1100	142	35,5	145	2,35	13,5

Fig.22: Température T_g et étendue ΔT_g de la zone de transition vitreuse, température T_α , amplitude I_α et largeur à mi-hauteur L_α des modes α /44/

On remarquera avec intérêt la similitude de comportement entre T_g et T_α et entre ΔT_g et L_α , et notamment le fait que:

- La présence du renfort non ensimé fait chuter la température de transition vitreuse (T_g) mais affecte peu la température au maximum du pic α (T_α). Cet écart peut provenir d'une valeur de T_g plus faible pour l'interphase par rapport à celle de la matrice en masse, liée à une diminution de la densité de réticulation au voisinage du renfort.

- Le traitement du renfort par un agent silane induit une nette augmentation de T_g ou T_α ainsi qu'une diminution de l'étendue de la zone de transition vitreuse, signes d'une modification profonde de l'interphase. Le déplacement du mode α vers les hautes températures est attribué à une réduction de mobilité des chaînes au voisinage du renfort et à une augmentation de la stabilité du réseau. cette rigidification des zones interfaciales est interprétée comme étant due à l'existence de liaisons fortes entre la renfort et la matrice introduites par l'agent silane. Une augmentation de la densité de réticulation sous l'action du silane peut également être envisagée.

En conclusion, l'interface étant le seul paramètre variable, le module caoutchoutique E'_c serait d'autant plus élevé et l'amplitude du facteur de perte $\tan\delta$ à T_g et le module de perte E'' d'autant plus faibles que l'adhésion fibre/matrice est bonne. L'influence de l'ensimage des renforts sur la température de transition vitreuse du composite est moins simple, quoique conséquente (jusqu'à 70°C): Le dépôt d'un silane sur les fibres de verre est susceptible d'engendrer des phénomènes de rigidification ou de plastification au voisinage de l'interface, et ce en fonction de la réactivité de l'agent de pontage, de sa concentration, ... Enfin, l'apparition de transitions secondaires correspondant au comportement propre de l'interphase n'est que très rarement effective.

2.3.3.3. Influence de l'orientation des renforts

Compte-tenu du fait que le paramètre "fibre" peut venir perturber l'analyse du rôle éventuel de l'ensimage lors d'une sollicitation "dans l'axe" des renforts, unidirectionnels

notamment, certains auteurs /48,50/ ont soumis leurs matériaux à des chargements en flexion hors-axe, privilégiant ainsi la sollicitation de l'interface fibre/matrice. Il apparaît alors une augmentation notable de l'amortissement $\tan\delta_{T_G}$ à la température de transition vitreuse et une diminution du module caoutchoutique E'_c lorsque l'angle θ de sollicitation augmente, mais surtout une **sensibilité croissante au paramètre "ensimage"** (fig.23 et 24): Les écarts entre matériaux présentant des qualités d'interface différentes sont plus marqués lorsque les fibres font un angle de 30° avec l'axe principal de l'éprouvette, que lorsque $\theta=15^\circ$ ou $\theta=0^\circ$.

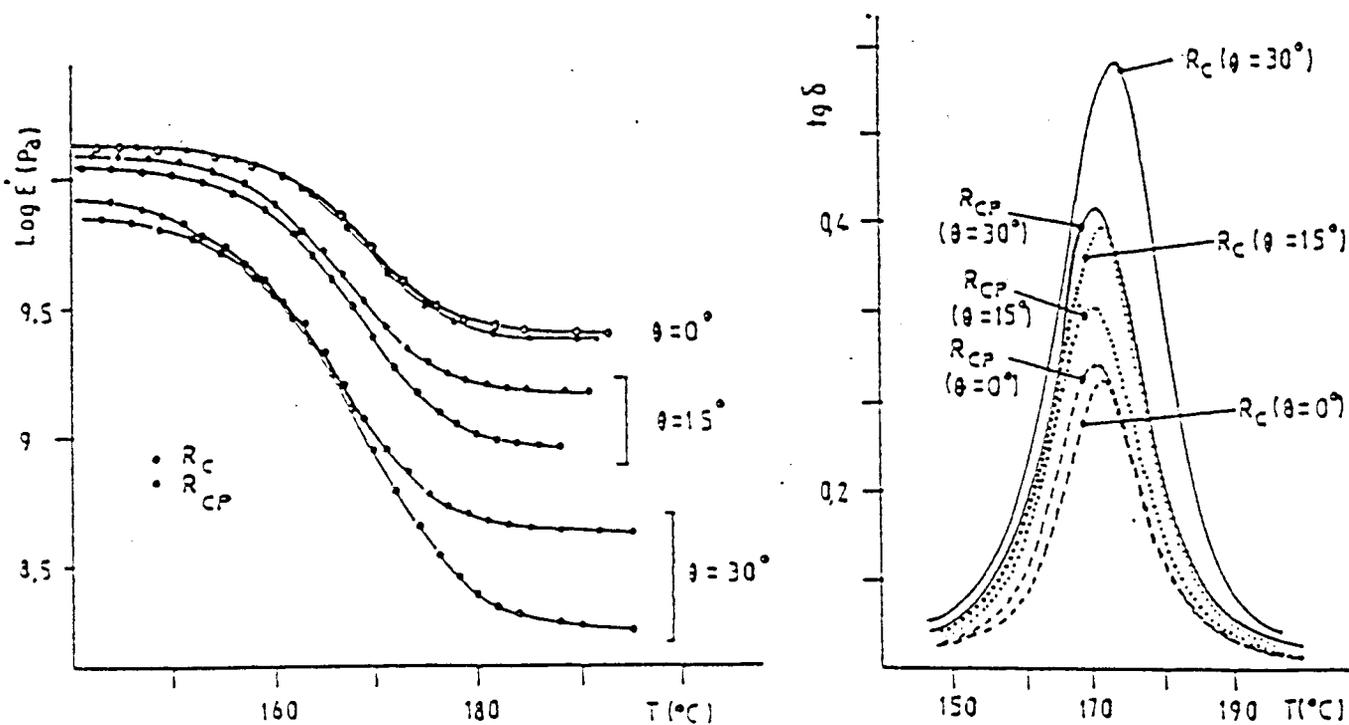
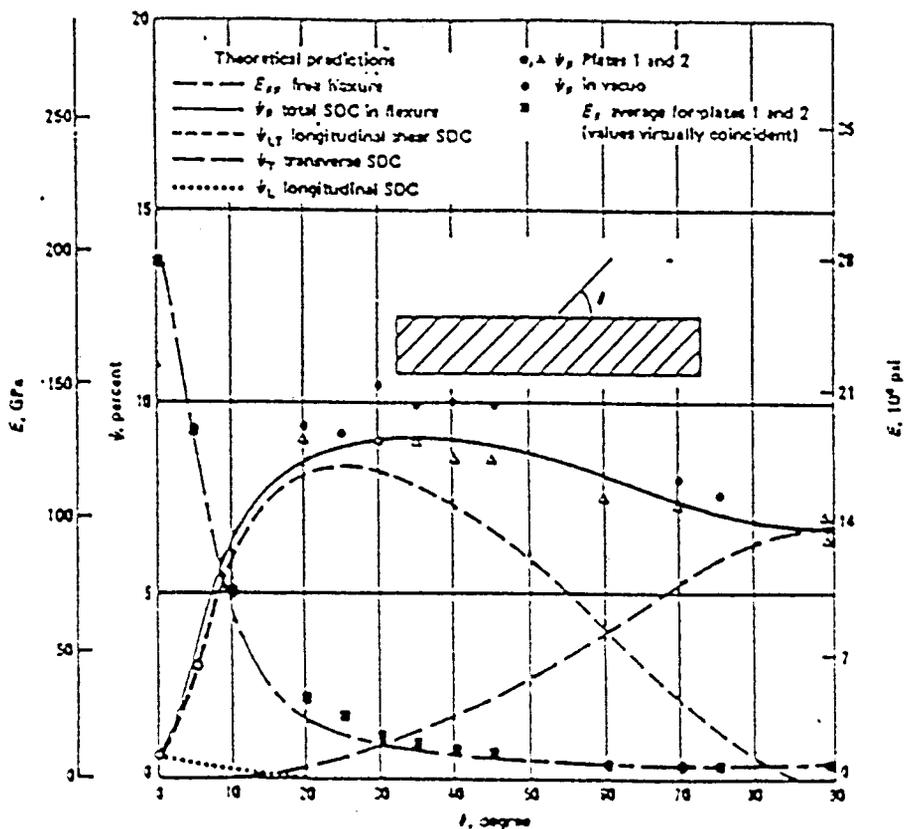


Fig.23 et 24 : Influence de l'angle θ de sollicitation sur les variations de E' et de $\tan\delta$ en fonction de la température pour des composites unidirectionnels verre R / époxy (DGEBA+DDM): R_C = fibres avec agent collant; R_{CP} = fibres avec agent collant et agent de pontage /50/

D'autres auteurs ont cherché à déterminer, par le calcul et/ou expérimentalement, l'influence de l'orientation des renforts sur l'amortissement et le module de flexion à 25°C . Une courbe type est présentée figure 25. Néanmoins, les variations observées dépendent fortement des matériaux étudiés, notamment en ce qui concerne la position du , voire des maximum(s) de $\tan\delta$ (fig.26).



Variation of Natural Young's modulus (E) and damping (ψ) with fiber orientation (θ) for high-modulus carbon fiber in DGE09 epoxy resin, $V_f = 0.5$

Fig.25: Influence de l'orientation des renforts sur l'amortissement et le module de flexion d'un composite carbone/époxy à 25°C /53/

Matrices époxy	Orientation des renforts à $\pm\theta$		Orientation des renforts UD à θ	
	Fibres de carbone	Fibres de verre	Fibres de carbone	Fibres de verre
Maximum de $\tan\delta$	45° /54/	45° /55/	25° /55/	60° /55/
à T=25°C pour une	50° /54/		30° /56/	
orientation des	25° et 60° maxima		35° /54/	
renforts de $\theta=$	45° minimum /55/			

Fig.26: Position du (des) maximum(s) de $\tan\delta$ en fonction du type de renfort

2.3.3.4. Estimation de l'épaisseur de l'interphase

Certains auteurs ont montré qu'une estimation de l'épaisseur de l'interphase pouvait être réalisée soit à partir de l'amplitude I_α du mode de retard α déterminé par fluage thermostimulé /44/, soit à partir de l'amortissement $\tan\delta$ mesuré par spectroscopie mécanique /57,58/.

Si l'amortissement $\tan\delta$ diminue avec la fraction de renfort, cette diminution ne s'effectue pas proportionnellement selon l'équation empirique de NIELSEN /59/:

$$\tan\delta_c = \tan\delta_m (1 - \Phi_v)$$

où les indices c et m désignent le composite et la matrice, et Φ_v la fraction volumique de renfort. De nouveaux mécanismes d'amortissement dus à l'introduction des charges ont en effet été proposés par NIELSEN, pour lesquels des frictions entre particules ou des différences de mobilité à l'interface renfort/matrice contribuent à l'amortissement total du système composite. BOLUK et SCHREIBER /58/ ont introduit dans l'équation précédente un facteur correctif B représentatif des interactions renfort/polymère, qui tendent à immobiliser une couche de polymère autour de chaque particule de renfort. Ainsi, autour de T_g :

$$\tan\delta_c = \tan\delta_m (1 - B\Phi_v) \quad \text{et} \quad B = (1 + \Delta R/R_0)^3$$

où B est un paramètre correctif relié à l'épaisseur ΔR de l'interphase et au rayon R_0 des particules de renfort.

L'épaisseur ΔR de la couche de matrice "immobilisée" par le renfort - soit, l'épaisseur de l'interphase - de composites modèles billes de verre/résine époxy a ainsi été calculée par AMDOUNI /57/ par des mesures mécaniques dynamiques et par DUFRESNE et LACABANNE /44/ en remplaçant $\tan\delta$ par I_α dans les équations précédentes. Les résultats obtenus sont reportés figure 27.

Echantillons	ΔR (μm) par FTS	ΔR (μm) par DMTA
matrice + 20% de billes de verre brutes	0,48	0,46
matrice + 20% de billes de verre ensimées silane A-1100	1,75	1,38

Fig.27: Estimation par de l'épaisseur de l'interphase de composites à base de renfort verre non ensimé ou ensimé silane /44,57/

On retiendra une épaisseur de 0,5 μm pour l'interphase d'un renfort non ensimé et de 1,4 à 1,75 μm pour le même renfort traité par un silane.

2.3.4. Mécanique de la rupture

2.3.4.1. Application de la mécanique de la rupture aux matériaux composites et à la caractérisation de l'interface

La rupture interlaminaire (ou délaminage) est un type d'endommagement propre aux structures composites stratifiées. Elle se manifeste sous la forme d'une séparation entre plis, causée par l'amorçage puis la propagation de "fissures", à partir de défauts situés dans la région interlaminaire. Ceux-ci, présents au sein de la structure dès la mise en oeuvre ou apparaissant lors d'une sollicitation, ont notamment pour origine des points de faiblesse à l'interface fibre/matrice dus à une mauvaise adhésion entre le renfort et la résine ou à un décollement à l'interface fibre/matrice. Ce type de rupture, dans lequel la qualité de l'adhésion interfaciale est déterminante, est un phénomène essentiellement plan, la fissuration se développant entre deux couches adjacentes. Or, la mécanique linéaire élastique de la rupture permet de prédire la rupture d'un matériau fragile à partir de la présence d'une fissure ou d'un défaut plan se propageant dans leur plan. Ce constat a conduit quelques chercheurs [60 à 62], notamment à l'UTC de Compiègne [63,64], à appliquer cette théorie, initialement développée pour des matériaux homogènes isotropes élastiques, aux matériaux composites à matrice organique.

La validité de l'application de la mécanique de la rupture fut longtemps sujette à caution. En effet, il existe des limitations à l'application d'une théorie définie pour des solides homogènes isotropes élastiques à des composites anisotropes et hétérogènes [64]:

- la plasticité en fond d'entaille, phénomène couramment rencontré dans les métaux mais concernant peu les matériaux composites à matrice organique thermodurcissable,

- la formation d'une zone endommagée en fond d'entaille dans laquelle se déroule le processus de rupture, phénomène propre aux composites: Le comportement mécanique des composites entaillés montre en effet une zone endommagée beaucoup plus étendue que la zone plastifiée des métaux, et qui est constituée de multiples microfissures dans la résine et le long des fibres. La formation de cette zone endommagée en tête de fissure provoque une relaxation des contraintes locales, retarde la progression d'une véritable fissure et augmente la ténacité et la résistance à la fissuration, avec un rôle analogue à celui de la zone de déformation plastique des métaux [63,64]. Ce phénomène a été observé par certains auteurs [65,66] sur des composites verre/polyester dans le cas d'une rupture par délaminage où la tête de fissure est le siège d'une microfissuration intense avant fissuration.

- les phénomènes de bifurcation de la fissure (mode mixte) hors du plan de l'entaille initiale.

L'extension de l'approche "mécanique linéaire élastique de la rupture" aux composites est néanmoins possible. Elle suppose de considérer a priori le matériau comme étant anisotrope mais globalement homogène, et nécessite le respect de certaines conditions et hypothèses établies par WU /60/ et vérifiées par lui sur un composite unidirectionnel verre/époxy avec fissure parallèle aux fibres:

- L'orientation du défaut par rapport aux axes principaux de symétrie du matériau doit être fixée et coïncider avec les directions principales de symétrie des contraintes appliquées.
- La fissure doit se propager dans le plan et selon l'orientation du défaut initial.
- La nature de la sollicitation doit être connue (modes I, II ou III).

D'une manière générale, la validité de l'application de la mécanique de la rupture aux composites a été confirmée /67 à 69/ lorsque les conditions de WU sont satisfaites.

Si la mécanique linéaire élastique de la rupture a depuis été largement utilisée pour étudier les mécanismes d'endommagement par délaminage des composites /70,71/, en revanche elle n'a que très rarement été appliquée, à notre connaissance, à la caractérisation de la qualité de l'interface fibre/matrice /36,72/. Néanmoins, des défauts d'adhésion entre fibre et matrice tels que celui présenté par la figure 2 peuvent être assimilés à des microfissures susceptibles de générer un endommagement par délaminage. Aussi les essais de mécanique de la rupture peuvent-ils être considérés comme des tests de caractérisation du rôle mécanique de l'interface /73/.

Dans le cas des matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable présentant une rupture à caractère fragile a par exemple été utilisé l'essai en mode I d'ouverture, pour lequel un défaut plan artificiel se propage dans son plan sous une sollicitation perpendiculaire à ce plan (fig.28). Certains travaux ont montré en effet que, lors de cet essai, la fissure se propage à l'interface le long des fibres longitudinales, tout en contournant les fibres transversales dans le cas des tissus /64/. Une étude récente /73/ sur des matériaux unidirectionnels verre/époxy comportant des ensimages de natures différentes a mis en évidence une grande sensibilité de la méthode aux modifications de la zone interfaciale (cf §2.3.4.4.). Notons également que d'autres auteurs retiennent aussi l'essai en mode II de cisaillement pour caractériser l'interface fibre/matrice (fig.28). Différents types d'éprouvettes sont disponibles pour chaque mode

de sollicitation; la figure 28 présente le principe des essais de mode I et mode II pour deux types particuliers d'éprouvettes DCB et ENF.

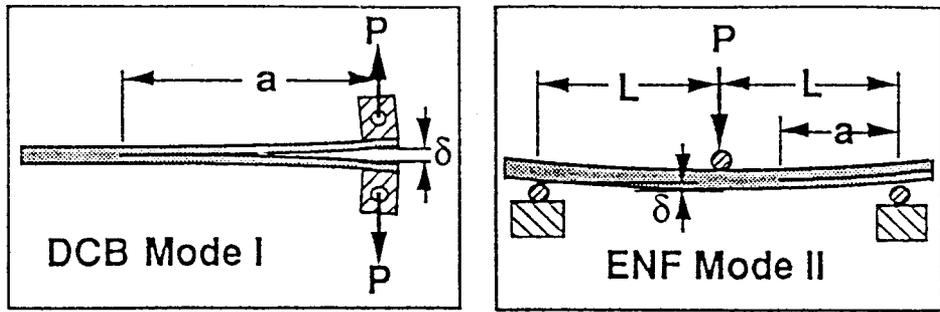


Fig.28: Essai d'ouverture en mode I / Essai de cisaillement en mode II

2.3.4.2. Bases théoriques de la mécanique linéaire élastique de la rupture

La mécanique linéaire élastique de la rupture permet de caractériser la résistance à la fissuration en étudiant deux aspects du processus de rupture par délaminage: l'amorçage puis la propagation de la fissure. Elle consiste à déterminer l'évolution du taux critique de restitution d'énergie élastique G_C /74/. Cette caractéristique, ayant pour origine les travaux de GRIFFITH /75/, est déterminée sur la base d'un bilan énergétique où, après amorçage, le travail fourni par les forces extérieures équilibre l'énergie élastique de déformation emmagasinée par le système et l'énergie dissipée par la propagation de la fissure.

Ce bilan énergétique se traduit par l'équation suivante :

* avant amorçage: $W = U_0$

* après amorçage: $W = U + U'$

où W = travail fourni par les forces extérieures

U_0, U = énergie élastique de déformation emmagasinée par le système

U' = énergie dissipée par la propagation de la fissure

Soit encore si l'on fait intervenir une augmentation de la surface de la fissure de dA :

$$dW/dA - dU/dA = dU'/dA$$

Suivant que l'on considère l'un où l'autre membre de cette équation:

- le terme $dW/dA - dU/dA$ caractérise l'énergie fournie, disponible pour faire avancer la fissure d'une unité de surface; on l'appelle taux de restitution d'énergie élastique (strain energy release rate), noté G .

- le terme dU'/dA caractérise l'énergie dissipée, requise pour que la fissure se propage. C'est la résistance à la fissuration (fracture resistance) caractéristique du matériau, notée G_c .

La fissure s'amorce lorsque le taux de restitution d'énergie élastique G atteint la valeur critique G_c ; elle se propage lorsque l'énergie disponible G est supérieure à la résistance du matériau G_c . Dans le cas de la propagation, une partie de l'énergie disponible sert d'énergie de séparation, l'excès d'énergie ($G-G_c$) est transformé en énergie cinétique /63,76/ .

Il est à noter par ailleurs une particularité des essais de mode I, au cours desquels est constatée une augmentation puis une stabilisation de la résistance G_c du matériau au fur et à mesure de la propagation de la fissure (fig.29). Cette évolution est représentée par des courbes de résistance caractéristiques du comportement à la rupture du matériau (courbes R), où figurent une valeur d'initiation $G_{Ic}(init.)$ et une valeur de propagation à l'équilibre $G_{Ic}(prop.)$ /74/ (l'indice I correspond à une sollicitation en mode I). Ce phénomène n'intervient pas en mode II, pour lequel le seul paramètre qui puisse être mesuré est l'énergie d'amorçage de fissure $G_{IIc}(init.)$.

L'analyse de l'amorçage et de la propagation de fissures consiste à mesurer expérimentalement les énergies d'amorçage G_{ci} et de propagation G_{cp} .

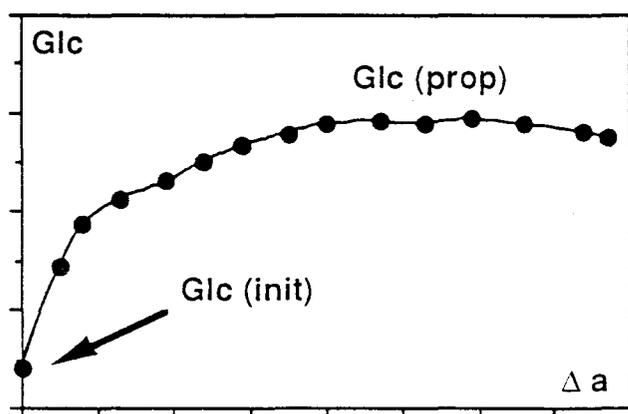


Fig.29: Courbe R

2.3.4.3. Micromécanismes impliqués

La figure 30 donne une illustration des principaux micromécanismes impliqués dans l'absorption de l'énergie lors du délaminage, en mode I notamment /77/:

- (1) pontage de la fissure par des fibres ou des mèches de fibres, engendrant des
- (2) ruptures de fibres
- (3) formation de surfaces de rupture de la fissure principale
- (4) formation de fissures adjacentes, et

(5) microfissuration de la matrice en tête de fissure.

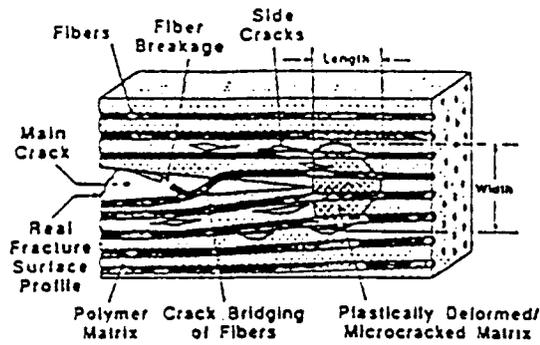


Fig.30: Schéma des micromécanismes impliqués dans l'absorption d'énergie lors d'un essai de mode I sur éprouvette DCB /77/

L'explication du phénomène précédemment évoqué de croissance puis de stabilisation de G_{Ic} lors de l'extension de la fissure tient en la présence de ponts de fibres reliant les deux lèvres de la fissure se constituant en arrière du front de fissure (fig.31). Ce comportement est largement attribué /74,77 à 80/ au déchaussement et à la rupture des fibres de pontage. En effet, les ponts de fibres, apparaissant dès l'amorçage, sont constamment rompus et renouvelés au fur et à mesure de la propagation de la fissure, entraînant ainsi une augmentation de la ténacité apparente du matériau jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse (constance du nombre de fibres de pontage par unité de surface) /74, 78/.

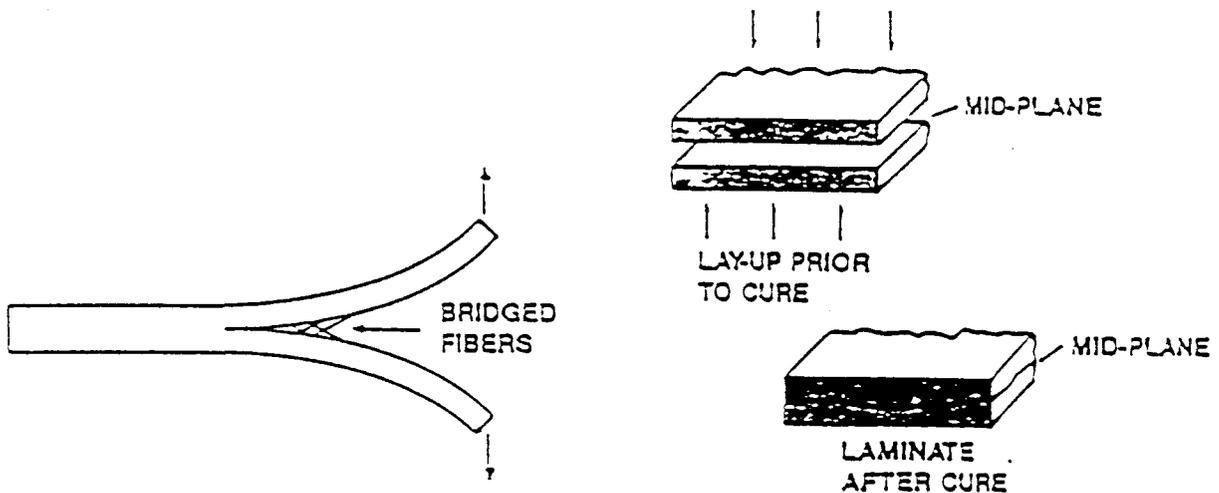


Fig.31: Phénomènes de ponts de fibres (à gauche) et d'enchevêtrement (à droite) /74/

L'existence des ponts de fibres a deux causes essentielles. La première est l'enchevêtrement et le désalignement des fibres unidirectionnelles consécutifs aux

opérations de fabrication du composite /74,78/. La seconde est la formation puis la propagation de fissures à partir de défauts (porosités, microfissures) situés dans des plans parallèles au plan de la fissure principale, les fibres situées entre ces plans réalisant alors un pontage /80/. En conséquence, les courbes R obtenues pour un même matériau peuvent présenter à l'origine des pentes variant de 0° (pas de pontage) à 90° (pontage important).

Ces constatations ont amené certains auteurs /80,81/ à considérer que la courbe R n'était pas une caractéristique intrinsèque du matériau, mais une conséquence des aléas de fabrication ou de la géométrie des échantillons. D'autres néanmoins notent que l'accroissement de G_{Ic} peut également être dû à une augmentation de la microfissuration de la matrice en fond d'entaille /74/ et le pontage des fibres résulter de mécanismes d'endommagement induits par la spécificité du matériau (interface par exemple) /72/, et concluent que les courbes R restent représentatives du comportement réel du composite, en dépit de la complexité des facteurs mis en jeu /78/.

Sous réserve de maintenir l'ensemble des paramètres d'influence potentiels constants (géométrie des éprouvettes par exemple) à l'exception d'une unique variable (interface par exemple), il semble alors raisonnable de caractériser le matériau à la fois par son énergie d'amorçage $G_{Ic}(\text{init.})$ et par une courbe R moyenne représentative du comportement en propagation.

2.3.4.4. Influence de l'environnement hydrothermique sur les mécanismes d'endommagement

D'une manière générale, il ressort que les essais de mécanique de la rupture se révèlent être le complément indispensable des méthodes d'essais traditionnelles en matière de prévision de comportement à long terme et en milieu agressif, en raison de leur aptitude à séparer les modes de sollicitation /82/.

De façon plus spécifique, DAVIES et al. /82/ ainsi que SELZER et FRIEDRICH /83/ notent qu'un séjour prolongé (15 jours à 2 mois) en milieu aqueux à des températures variées (20°C à 100°C) se traduit par une compétition entre plastification de la matrice et dégradation de l'interface fibre/matrice. SELZER et FRIEDRICH ont ainsi constaté une évolution très particulière de l'énergie de rupture G_{Ic} d'un composite unidirectionnel carbone/époxy ductile en fonction du taux d'eau absorbé: D'abord une chute de l'ordre de 8% par rapport au matériau sec, observée pour les échantillons ayant séjourné dans l'eau bouillante jusqu'à mi-saturation; ensuite un accroissement de G_{Ic} jusqu'à

saturation en eau, la valeur moyenne finale de G_{Ic} du matériau saturé devenant alors supérieure de 15% à celle du matériau sec (fig.32).

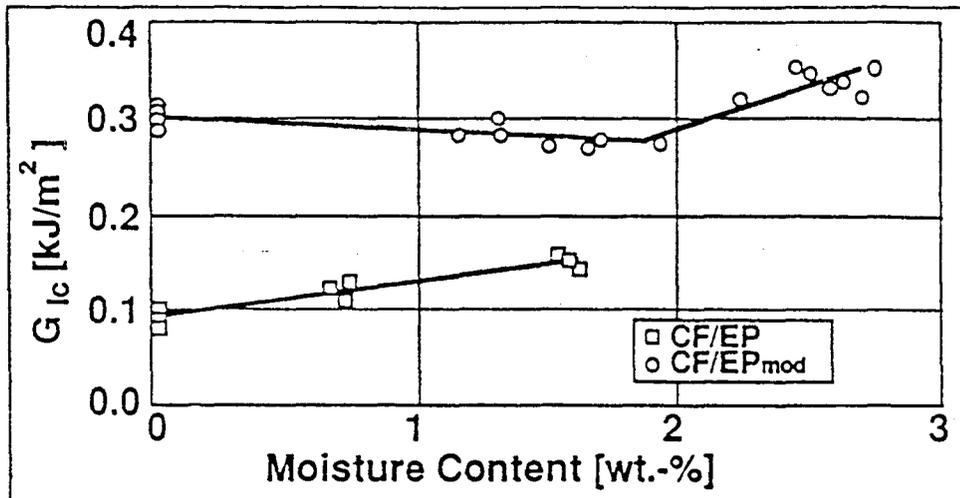


Fig.32: Influence d'un vieillissement en eau bouillante sur l'énergie d'amorçage en mode I de composites carbone/époxy /83/

Ce double phénomène a été expliqué sur la base d'une analyse fractographique. La chute de G_{Ic} aux faibles temps d'immersion, par ailleurs également mise en évidence par LUCAS et ZHOU /84/ serait ainsi due à une dégradation de l'interface fibre/matrice sous l'action de l'humidité. L'augmentation ultérieure de G_{Ic} pourrait quant à elle être attribuée à une plastification accrue de la matrice due à l'absorption d'eau, et au-delà à un effet de pont de fibres fortement dissipateur d'énergie. En revanche, un composite unidirectionnel carbone / époxy fragile est caractérisé par un accroissement constant de G_{Ic} en fonction de la fraction massique d'eau absorbée, atteignant +64% à saturation. Un constat analogue est dressé par DAVIES et al. /82/ pour des composites verre/époxy et verre/vinylester. Ceux-ci notent après immersion des augmentations respectives de 76% et 47% tant des énergies d'amorçage que des énergies de propagation de fissures en mode I, suggérant ainsi que le comportement des matériaux composites en mode I est dominé par l'effet de plastification de la matrice.

Les études en mode II réalisées par ces auteurs sur les mêmes matériaux mettent en revanche en évidence de manière unanime une diminution de l'énergie de rupture G_{IIc} lorsque la fraction massique d'eau absorbée croît. Par exemple, pour les composites carbone/époxy /83/, les chutes observées à saturation atteignent 7% à 12% de la valeur initiale de G_{IIc} à sec (fig.33). Cette réduction de G_{IIc} serait le résultat d'une détérioration de l'interface fibre/matrice sous l'action de l'eau /82,83/. Les faciès de rupture des échantillons secs sont en effet caractérisés par la présence de nombreuses languettes de résine, tandis que les échantillons saturés en eau présentent une densité de languettes plus faible et de nombreuses fibres nues. L'accroissement de la plastification de la matrice ne semblerait pas jouer un rôle prépondérant pour ce mode de sollicitation.

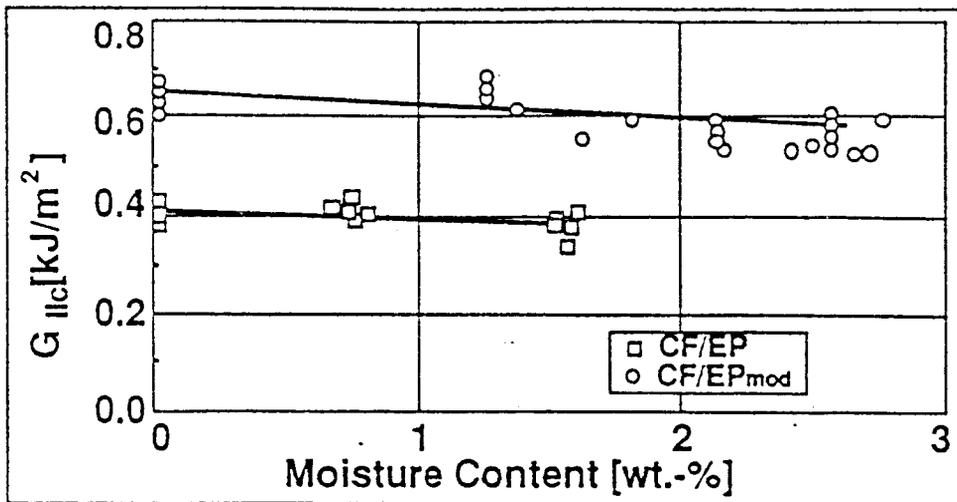


Fig.33: Influence d'un vieillissement en eau bouillante sur l'énergie d'amorçage en mode II de composites carbone/époxy /83/

Enfin, les travaux de MANDELL /85/ ont permis de préciser l'effet de l'humidité sur les vitesses de propagation de fissure de matériaux tissu de verre / résine époxy ou polyester insaturé. MANDELL a notamment constaté qu'une immersion dans l'eau avait pour effet d'accélérer la propagation de la fissure pour une sollicitation en fatigue dynamique, mais en revanche de la ralentir pour une sollicitation en fluage. L'explication de ces phénomènes réside, selon lui, dans une notion de zone endommagée en tête de fissure, dont le rôle est de relaxer localement les concentrations de contraintes et d'accroître ainsi la résistance à la fissuration. Dans le cas des échantillons sollicités en fluage, l'eau engendre un accroissement notable de la densité de décohésion entre les plis et de la taille de la zone endommagée, avec comme conséquence une diminution de la vitesse de propagation de la fissure principale, par rapport à un matériau "sec". Dans le cas d'une sollicitation en fatigue, la dimension de la zone endommagée - déjà très étendue "à sec" - n'est que peu modifiée par la présence d'eau, dont la conséquence première est plutôt d'affaiblir le matériau en tête de fissure, et au delà d'accélérer l'extension de la fissure.

On retiendra en somme que, pour des temps d'immersion et des taux d'absorption faibles, l'effet de dégradation de la qualité de l'interface fibre/matrice prédomine sur l'effet de plastification de la matrice en mode I comme en mode II /83/. On gardera également à l'esprit que des taux d'absorption très faibles, de l'ordre de 0,2% en masse, sont à même d'engendrer une sévère dégradation de l'interface fibre/matrice /82/, et au-delà des propriétés mécaniques des composites. On notera enfin que la résistance à la fissuration (énergie de propagation) et la vitesse de propagation de fissure peuvent être reliées à une notion de zone endommagée en tête de fissure et à un taux d'endommagement du matériau /85/.

En conclusion, l'exposition des composites à un environnement hydrothermique agressif engendre principalement une dégradation de l'interface fibre/matrice, qui se traduit lors des essais de mécanique de la rupture par une modification de la zone endommagée en tête de fissure, paramètre clé des phénomènes de propagation.

Néanmoins si l'influence de l'absorption d'eau et du vieillissement hydrothermique sur les propriétés d'amorçage et de propagation de fissures des composites en mode I et en mode II a à ce jour fait l'objet d'un certain nombre de travaux /82 à 85/, leurs auteurs n'ont pas cherché à relier la qualité initiale de l'interface fibre/matrice aux phénomènes observés.

2.3.4.5. Influence de l'interface sur les énergies d'amorçage et de propagation

Si quelques auteurs /70,86/ suggèrent la participation de l'interface fibre/matrice aux phénomènes d'amorçage et de propagation de fissures, plus rares sont ceux /72,73/ ayant cherché à préciser l'influence de la qualité de l'interface fibre/matrice sur les énergies d'amorçage et de propagation.

Les courbes R de 4 matériaux unidirectionnels 1-2-3-4 verre/époxy, présentant 4 interfaces différentes ont ainsi été étudiées à l'Ecole des Mines de Douai /73/.

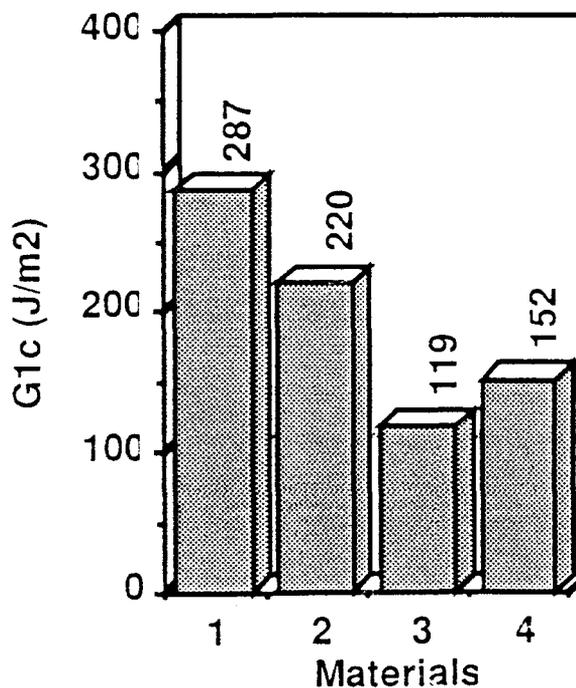
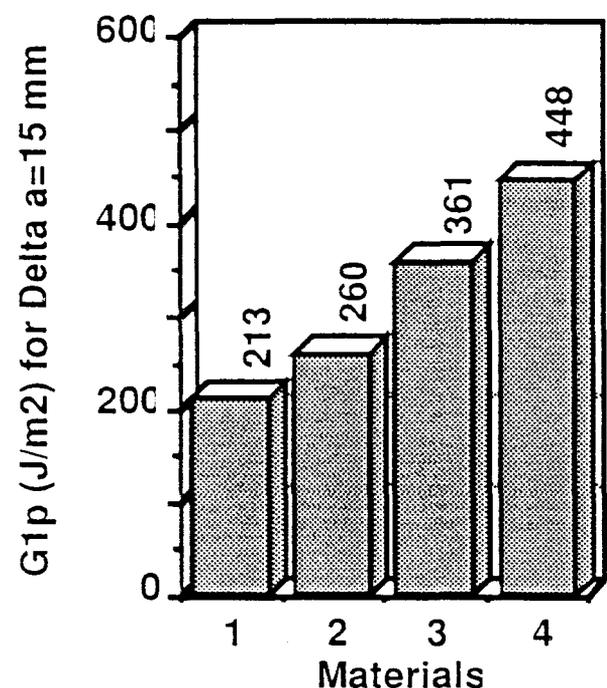


Fig.35: Energies de propagation /73/ Fig.34: Energies d'amorçage /73/

On constate que les énergies d'amorçage (fig.34) et de propagation de fissures (fig.35) en mode I peuvent être affectées par la qualité de l'interface dans des proportions atteignant 50%. Il faut de plus souligner que le comportement des matériaux en amorçage de fissures diffère du comportement en propagation. Pour le matériau 1 par exemple, l'amorçage d'une fissure est le plus difficile, mais dès qu'elle est amorcée, celle-ci se propage plus facilement.

De la même manière, LEE /72/ a mené une étude systématique sur des composites ($0^\circ/90^\circ$) carbone/époxy, afin de déterminer l'effet de l'interface fibre/matrice sur les propriétés mécaniques, notamment en mécanique de la rupture et plus particulièrement en mode I et en mode II. Les fibres de carbone ont été traitées avec un agent démoulant de manière à obtenir un cas extrême d'adhésion interfaciale médiocre. En mode I, il obtient pour ce dernier matériau des valeurs d'énergies de rupture G_{IC} nettement supérieures à celles des matériaux non traités (fig.36).

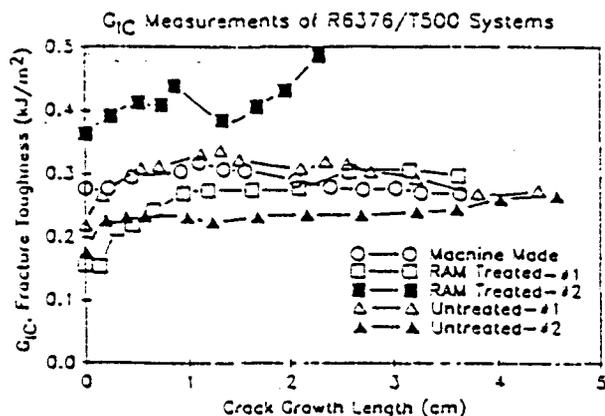


Fig.36: Courbes R de matériaux ($0^\circ/90^\circ$) carbone/époxy (mode I): Traités à l'agent démoulant (#1 et #2), non traités à l'agent démoulant (#1 et #2) /72/

LEE attribue ce phénomène aux nombreuses microfissures développées en tête de fissure, qui engendrent un pontage des lèvres de la fissure principale et une consommation très substantielle de l'énergie lors de la propagation. Une telle augmentation de G_{IC} ne peut selon lui à proprement parler être interprétée comme étant une propriété du matériau, au sens de la mécanique de la rupture, dans la mesure où elle implique plus d'une fissure. Il reconnaît néanmoins que les multiples microfissures observées reflètent une facilité d'amorçage de fissures, très probablement induite par la faiblesse des liaisons et la médiocrité de l'adhésion interfaciale.

En mode II, en dépit de résultats fortement dispersés pour le matériau traité, le même auteur note une chute de l'énergie G_{IIC} de l'ordre de 20% due au traitement par l'agent de démoulage. Il considère comme probable qu'une mauvaise adhésion fibre/matrice soit la cause d'un amorçage de microfissures à une certaine distance de la fissure principale. Tandis qu'une telle microfissuration avait tendance en mode I à

favoriser les ponts de fibres et à augmenter G_{Ic} , elle crée ici des chemins de fissuration privilégiés et réduit donc G_{IIc} lors d'une fissuration en mode II. Selon LEE, les variations de G_{IIc} reflètent donc directement une facilité d'amorçage de fissures relié à l'interface fibre/matrice.

Les travaux de MADHUKAR et DRZAL /37/ sur composites unidirectionnels graphite/ époxy ont également mis en évidence l'existence d'une dépendance entre d'une part les ténacités interlaminaires en mode I et mode II et le mode de rupture du composite et d'autre part, le niveau d'adhésion fibre/matrice mesuré sur monofilament (fig.37).

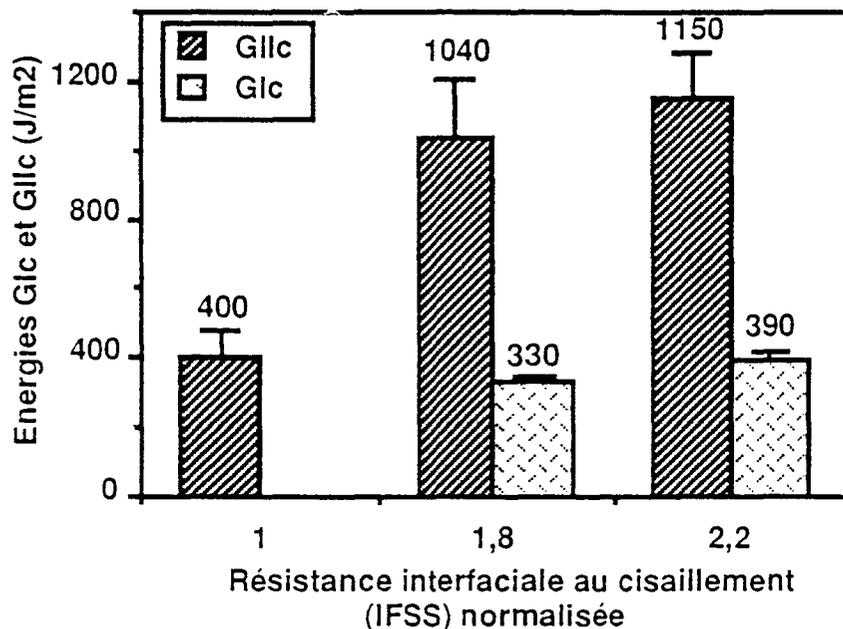


Fig.37: Energies de rupture en mode I et en mode II d'un matériau unidirectionnel graphite / époxy /36/

En mode I (éprouvettes DCB), le taux de restitution d'énergie élastique critique G_{Ic} n'a pu être déterminé selon eux pour le matériau présentant la plus faible résistance interfaciale au cisaillement (IFSS) en raison d'un pontage de fibres trop important et d'une déviation de la fissure par rapport à son plan initial. Pour les autres matériaux d'IFSS plus élevée, G_{Ic} augmente de 17% pour un accroissement de 19% de la résistance interfaciale au cisaillement; en parallèle, le mode de rupture, initialement de type interfacial pour les faibles valeurs d'IFSS, évolue progressivement vers une rupture au sein de la matrice lorsque l'adhésion fibre/matrice s'améliore.

En mode II (éprouvettes ENF), le passage d'une adhésion faible à une adhésion intermédiaire a une répercussion extrêmement importante sur G_{IIc} : Un accroissement de 83% de l'IFSS engendre une augmentation de 160% du taux de restitution d'énergie

élastique. Cette sensibilité extrême est attribuée au changement de mode de rupture, initialement presque exclusivement interfacial, mais faisant intervenir une déformation plastique significative de la matrice pour une valeur intermédiaire de l'IFSS. Un accroissement supplémentaire de 19% de l'adhésion fibre/matrice n'engendre néanmoins qu'une augmentation correspondante de 11% de G_{IIc} . Les auteurs attribuent cette relative perte de sensibilité de G_{IIc} aux fortes valeurs de résistance interfaciale au cisaillement au fait que: (1) l'adhésion fibre/matrice avait déjà atteint son niveau optimal ; (2) une interphase fragile, annulant partiellement l'accroissement de G_{IIc} due à l'amélioration de l'adhésion fibre/matrice, s'était formée au voisinage des fibres présentant la meilleure résistance interfaciale au cisaillement.

Ces auteurs notent en outre une similitude de comportement entre G_{Ic} et la résistance en traction transverse σ_{1F} , ainsi qu'entre G_{IIc} et la résistance interlaminaire au cisaillement τ_{13} , c'est à dire que G_{Ic} et σ_{1F} d'une part, G_{IIc} et τ_{13} d'autre part, évoluent dans les mêmes proportions en fonction de l'adhésion fibre/matrice (IFSS). D'une manière générale, l'augmentation des taux critiques de restitution d'énergie élastique G_{Ic} et G_{IIc} peut être expliquée par l'apparition de phénomènes induisant une absorption d'énergie tels que déformation de la matrice, fissuration de la matrice, déchaussement de fibres, ... lorsque l'adhésion fibre/matrice est forte.

De ces quelques rares sources bibliographiques, on retiendra donc d'une part, que la mécanique de la rupture en mode I se révèle être une méthode prometteuse pour qualifier et quantifier l'adhésion fibre/matrice, et d'autre part, que la notion de zone endommagée en tête de fissure semble être un paramètre clé des phénomènes de propagation de fissures à relier utilement à la qualité de l'interface.

2.4. Modélisations théoriques des décohésions interfaciales

Certaines approches théoriques permettent enfin de modéliser l'influence de l'interface sur le comportement mécanique des composites. Un défaut interfacial, i.e. une adhésion fibre/matrice imparfaite, s'exprime par une perte de continuité de déplacement à l'interface. Ceci peut être traduit par un contact lubrifié à l'interface, une interface libre, une interface flexible ou un glissement contrôlé par friction à l'interface /6/.

2.4.1. Modèle de l'interface flexible

Il est possible de traduire une adhésion imparfaite entre fibres et matrice en introduisant la notion d'interphase, i.e. de couche intermédiaire entre les constituants du

composite (fibre et matrice). Ce dernier est alors considéré comme étant un matériau triphasique, constitué de fibres, d'une matrice et d'une zone d'imperfections entourant chaque fibre.

La qualité de l'interface fibre/matrice et le degré d'adhésion sont fixés par un choix judicieux des constantes caractéristiques et de l'épaisseur du matériau constitutif de l'interphase. Il est certes envisageable de modéliser l'interphase sous forme de couche hétérogène. Néanmoins, il est plus aisé de représenter un défaut d'interface par le modèle de l'interface élastique flexible. Dans ce cas, une adhésion partielle est modélisée par un film mince avec une contrainte de cisaillement qui est supposée dépendre du déplacement relatif tangentiel à l'interface, tandis que la contrainte normale d'adhésion est proportionnelle aux déplacements relatifs normaux.

Ainsi, ce modèle d'adhésion imparfaite entre les deux phases fibre et matrice consiste en deux paramètres R_t et R_n , représentatifs du degré d'adhésion à l'interface dans les directions tangentielle et normale. R_t (respectivement R_n) est égal à l'épaisseur du film divisée par son module de cisaillement (respectivement, son module d'Young). Les cas particuliers de l'adhésion parfaite ($R_t \rightarrow 0$ et $R_n \rightarrow 0$), du contact parfaitement lubrifié ($R_t \rightarrow \infty$ et $R_n \rightarrow 0$) et de la décohésion totale ($R_t \rightarrow \infty$ et $R_n \rightarrow \infty$) sont obtenus par un choix spécifique de ces deux paramètres.

2.4.2. Modèle de la loi de frottement de Coulomb

Une autre méthode de modélisation des décohésions interfaciales est la loi de frottement de Coulomb. On suppose ici une adhésion parfaite, jusqu'à ce que soit atteinte une contrainte de cisaillement critique au-delà de laquelle les constituants glissent le long de l'interface. Ce glissement est contrôlé par la force de frottement, elle-même gouvernée par le coefficient de frottement.

La contrainte de cisaillement interfaciale critique est déterminée par les contraintes normales à l'interface fibre/matrice et dépend de leur nature (traction ou compression). La présence de contraintes de compression tend à accroître cette valeur critique, alors que des contraintes de traction la diminuent. Cela signifie que les contraintes de cisaillement nécessaires pour engendrer une défaillance de la liaison interfaciale sont plus importantes en présence de contraintes normales de compression qu'en présence de contraintes normales de traction.

La loi de frottement de Coulomb fait appel à deux paramètres, qui peuvent être déterminés à partir des résistances interfaciales au cisaillement sur monofilaments: le

coefficient de cohésion qui prend en compte la résistance au cisaillement de la liaison, ainsi que le coefficient de frottement. Ce mode de modélisation semble plus réaliste que celui de l'interface flexible décrit précédemment. Il induit néanmoins un comportement non linéaire, puisque les réponses en traction et en compression diffèrent, ce qui complique le traitement analytique de l'étude de l'endommagement du composite.

Il faut savoir néanmoins que ces modélisations restent peu applicables en pratique, du fait des difficultés de quantification des caractéristiques de l'interface nécessaires aux calculs.

2.5. Conclusion et définition du programme de recherche

Cette analyse bibliographique a conduit à mettre en évidence à la fois la complexité et l'importance de la notion d'interface/interphase.

Une partie du problème réside dans la complexité de composition des ensimages, dont les constituants ont des rôles contradictoires, mais aussi dans la complexité de structure de l'interphase engendrée, caractérisée par un gradient de propriétés.

En dépit de réelles difficultés de définition et de caractérisation, cette zone interfaciale revêt une importance pratique considérable de par sa contribution à la transmission des efforts, son effet sur la largeur de la plage de travail effective des renforts, son rôle de protection contre le vieillissement, et d'un point de vue industriel, son influence sur la durée de vie mécanique de structures composites complexes.

Il est apparu que l'un des rares moyens de juger de l'effet des ensimages et d'accéder à l'interphase était l'étude des propriétés que cette zone conférait au composite modèle ou réel. Parmi ceux-ci, l'analyse micromécanique sur monofilament a révélé l'inconvénient majeur d'être fortement sensible aux conditions expérimentales, auquel s'ajoute celui d'être menée sur des modèles s'écartant de la réalité. Il est néanmoins à noter que les essais sur monofilament ont conduit à certains résultats contradictoires quant au rôle joué par l'ensimage dans l'adhésion fibre/matrice. Certains auteurs constatent par exemple que des fibres ensimées peuvent présenter des résistances interfaciales au cisaillement nettement supérieures à celles des fibres ensimées.

A une échelle macroscopique, l'étude des lois de comportement des composites sous sollicitations simples n'a permis ni de mettre en évidence de manière indubitable l'influence de l'interface fibre/matrice notamment sur les propriétés à la rupture, ni même de préciser le pourquoi de l'existence ou de l'absence d'influence selon les cas. Il est apparu en revanche que l'émission acoustique était une méthode d'analyse des endommagements relativement fine que l'on pouvait envisager d'utiliser pour accéder aux décohésions interfaciales, et ainsi caractériser l'interface fibre/matrice, ce qui n'a pratiquement pas été réalisé à ce jour.

Sur la base d'une analyse viscoélastique, certains auteurs ont pu relier la qualité de l'adhésion fibre/matrice à des paramètres tels que le module caoutchoutique ou l'amortissement à la température de transition vitreuse. En revanche, l'influence d'un ensimage silane des fibres de verre sur la température de transition vitreuse, par ailleurs conséquente puisque pouvant atteindre 70°C, peut se traduire indifféremment par des phénomènes de rigidification ou de plastification de la zone interfaciale. On notera en outre que la sensibilité des propriétés viscoélastiques au facteur ensimage - donc interface - est fonction de paramètres tels que l'orientation des renforts ou la sollicitation appliquée. L'analyse du comportement viscoélastique a permis enfin d'évaluer l'épaisseur de l'interphase à 0,5 μm pour un renfort verre non ensimé et à 1,5 μm environ pour le même renfort traité par un silane.

Enfin, rares sont les études ayant fait appel à la mécanique de la rupture, alors que l'interface fibre/matrice se trouve sollicitée par exemple lors des essais de mode I, et que la courbe de résistance du matériau (courbe R) pourrait être utilisée pour caractériser le comportement d'un matériau en fonction des modifications de la zone interfaciale, en séparant les notions d'amorçage et de propagation de fissures, phénomènes que l'on retrouve en pratique.

Dans l'état actuel des recherches, ces techniques de caractérisation ont été tour à tour appliquées afin de préciser le rôle des ensimages dans l'adhésion fibre/matrice, la résistance de la liaison interfaciale et de manière plus large, afin de caractériser la qualité de l'interface fibre/matrice en vue d'optimiser les systèmes renfort / ensimage / matrice. Malheureusement, les contradictions voire les incohérences relevées entre les différents résultats, la limitation des études à certains cas particuliers, la grande sensibilité de l'interface à de multiples paramètres (structure du composite, mode de sollicitation, ...) n'ont pas permis d'explicitier totalement jusqu'à présent le rôle joué par l'interface dans les mécanismes d'endommagement des composites et la cohésion du matériau.

La première conséquence directe de cet état de fait est que les modélisations théoriques de l'interface et de son endommagement restent peu applicables en pratique en raison des difficultés à déterminer les caractéristiques nécessaires aux calculs. La seconde est qu'il reste pratiquement très difficile de prévoir l'influence de l'interface sur le comportement de structures composites complexes à l'aide exclusive de l'une ou l'autre des méthodes simples de caractérisation de l'interface, problème très rarement abordé par ailleurs.

Ce bilan de l'état des travaux dans le domaine de l'interface fibre/matrice nous amène à conclure que:

- * la dépendance des propriétés du matériau en fonction de l'interface s'exerce suivant des modes complexes et les réponses du composite à une action sur l'interface sont le plus souvent contradictoires.
- * c'est par le biais d'une panoplie étendue d'essais mécaniques qu'il faut chercher à optimiser, pour un couple renfort/résine, l'interface fibre/matrice et les relations entre fibre et matrice, en passant notamment par une étude:
 - * des premiers endommagements interfaciaux à l'aide de techniques d'analyse très fines, telles que l'émission acoustique,
 - * des phénomènes d'amorçage et de propagation de fissures au moyen de la mécanique de la rupture.

Sur cette base a été défini un programme de recherche envisageant une analyse comparée de l'influence de l'interface suivant différentes méthodes de caractérisation macroscopiques, de manière à préciser la sensibilité de chaque technique aux modifications de la zone interfaciale, à expliciter le rôle de l'interface - et des ensimages - dans les mécanismes d'endommagement des composites.

Le programme de base porte sur des matériaux à renforts unidirectionnels, modèles élémentaires constitutifs de tous composites et comporte une analyse:

- du comportement en traction transverse,
- de la résistance au cisaillement interlaminaire,
- des spectres acoustiques associés,
- du comportement viscoélastique,

- de l'amorçage et de la propagation de fissures,
- des faciès de rupture,

visant à définir certaines grandeurs caractéristiques sensibles au paramètre interface et permettant notamment de préciser les mécanismes d'amorçage et de propagation de fissures en relation avec l'interface.

Dans l'interprétation des résultats et de manière à expliciter les mécanismes de contribution de l'interface à la cohésion du matériau en cernant les paramètres d'influence, on analysera les incidences respectives:

- du mode de sollicitation
 - de l'environnement hydrothermique,
 - de la géométrie du renfort (matériaux multicouches croisés à 90° (tissus)),
- et ce, en fonction de la qualité initiale de l'interface fibre/matrice.

Enfin on cherchera à utiliser les résultats obtenus pour expliciter les mécanismes d'endommagement et le comportement de structures industrielles sous sollicitations biaxiales (tubes bobinés sous pression interne).

III - MOYENS EXPERIMENTAUX ET RESULTATS

3.1. Caractéristiques des matériaux verre/époxy

L'étude expérimentale est menée sur des matériaux unidirectionnels verre/époxy. Les échantillons, réalisés par deux fabricants de fibres de verre, présentent une structure (i.e. même résine, même présentation des renforts, même taux de verre) et des conditions de mise en oeuvre identiques, et ne diffèrent que par la nature de l'ensimage et la présence d'un agent mouillant pour l'un des échantillons (fig.38).

Les matériaux se présentent sous la forme de plaques d'épaisseur 3 mm environ, mises en oeuvre par enroulement filamentaire (histoire thermique et thermomécanique identique) à partir d'une résine époxy DGEBA (Epikote 828, 100 parts), d'un durcisseur diéthyltoluènediamine (DETDA) (Ethacure, 24 parts) et d'un renfort verre E unidirectionnel.

L'étude de base est menée sur 4 références fournies par le même fabricant de fibres de verre (OCF). 4 qualités différentes d'interface fibre/matrice sont obtenues en jouant sur les ensimages, avec notamment: 1 ensimage spécifique époxy, 1 ensimage polyvalent, 1 ensimage en développement, 1 non ensimé. Les différents agents de couplage intervenant dans la composition des ensimages sont des silanes de type réactif avec la matrice.

De manière à confirmer ou infirmer les tendances observées, voire à généraliser les résultats obtenus, on répètera ponctuellement les essais sur une seconde série de matériaux issue d'un second fabricant (VETROTEX). 2 qualités d'interface interviennent cette fois: l'une induite par un ensimage spécifique époxy du renfort, l'autre par un ensimage polyvalent, avec dans chaque cas des agents de couplage réactifs avec la matrice. Un dernier échantillon enfin comporte l' ensimage spécifique époxy précédent avec un agent mouillant BYK: Il s'agit d'un additif à la résine dont le rôle est d'améliorer le mouillage des fibres de verre par la résine et d'éviter la formation de porosités notamment à l'interface fibre/matrice par augmentation de la polarité de la matrice (réduction de la tension interfaciale renfort/résine).

Fournisseur	OCF	OCF	OCF	OCF	VETRO TEX	VETRO TEX	VETRO TEX
Matériau référence	346	107B	ZB6958	non ensimé	P122	P139	P139 +BYK
Renfort verre E							
Taux en pds (%)	80	74	77	76	62	67	66
Diamètre filaments (μm)	17	17	17	17	17	17	17
Titre (tex)	1200	1200	1200	1200	2400	2400	2400
Ensimages	spéc. époxy	poly- valent	?	sans	poly- valent	spéc. époxy	spéc. époxy
Agent mouillant BYK A525 (0,4% pds/résine)	non	non	non	non	non	non	oui

Fig.38: Caractéristiques des matériaux unidirectionnels verre/époxy

3.2. Comportement viscoélastique

3.2.1. Dispositif et conditions d'essai

Le comportement viscoélastique des matériaux est étudié au moyen d'un spectromètre mécanique PLDMTA (Polymer Laboratories Dynamical Mechanical Thermal Analysis). Les échantillons de dimensions 50x10x3 mm sont soumis à une déformation sinusoïdale de 64 μm d'amplitude à une fréquence de 1 Hz (voire 0,1Hz et 30Hz) en double cantilever (flexion 3 points) (fig.39). L'évolution du module de conservation E' et de l'amortissement $\tan \delta$ est enregistrée pour une gamme de température allant de 25°C à 230 °C avec une montée en température de 5°C/min.

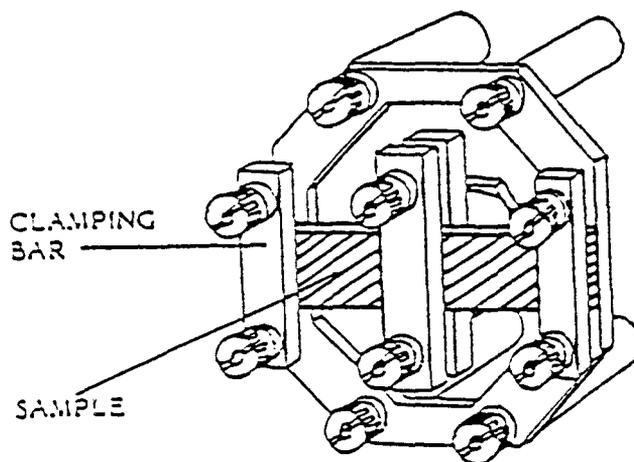


Fig.39: Dispositif de flexion utilisé en spectroscopie mécanique

Différentes orientations des renforts sont utilisées de manière à exploiter les variations des caractéristiques mécaniques dynamiques des matériaux en fonction de ce paramètre. Dans le cas des matériaux unidirectionnels, les renforts présentent des orientations de 0° , 90° et 30° par rapport à l'axe long des éprouvettes. Ce choix est guidé par le fait que l'influence de différents traitement de surface des renforts est la plus sensible pour certaines orientations des fibres (cf § 2.3.3.3.). Dans le cas des matériaux tissés, des orientations des tissus de $0^\circ/90^\circ$, $30^\circ/60^\circ$ et $\pm 45^\circ$ sont retenues arbitrairement faute de données précises.

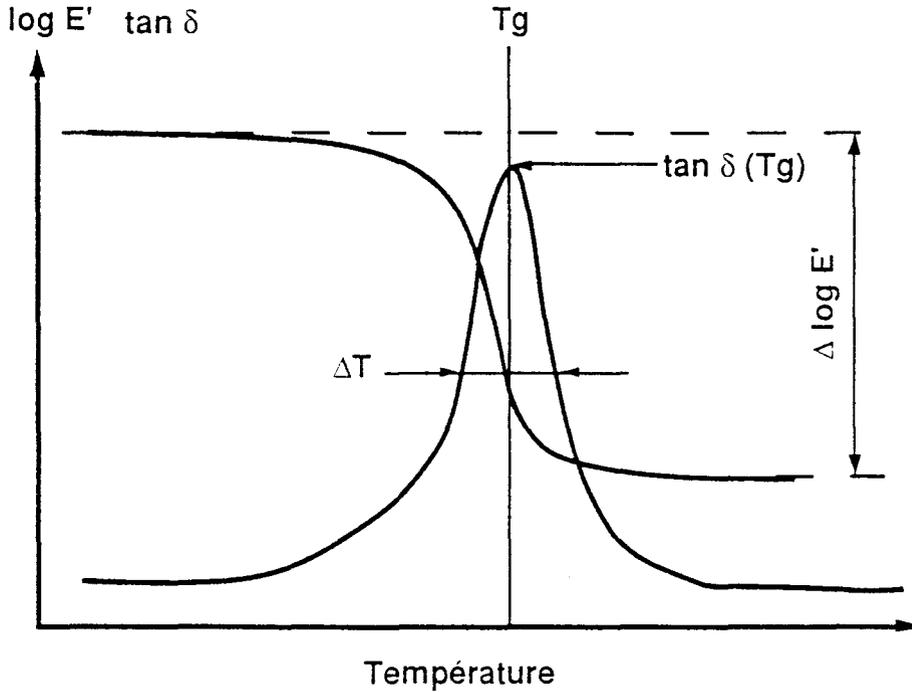


Fig.40: Evolution du module dynamique et de l'amortissement de composites verre/résine: Définition des paramètres caractéristiques

Plusieurs paramètres caractéristiques du spectre mécanique donnant l'évolution de l'amortissement et du module de conservation des matériaux en fonction de la température pour une sollicitation en flexion dynamique font particulièrement l'objet de notre attention (fig.40):

- la température de transition vitreuse T_g
- la valeur du facteur de perte $\tan \delta$ à la température de transition vitreuse T_g
- la largeur du pic d'amortissement à mi-hauteur ΔT
- l'écart entre le module de conservation au niveau du palier caoutchoutique et le module initial : $\Delta(\log E')$.

3.2.2. Etude préliminaire de mise au point

Une étude préliminaire a été menée sur 2 matériaux unidirectionnels verre/époxy comportant des ensimages différents de manière à définir les conditions expérimentales conférant à cette méthode de caractérisation de l'interface sensibilité et reproductibilité. Différentes orientations des renforts (0° , 90° et 30° par rapport à l'axe long des éprouvettes) ont été retenues. Trois fréquences de sollicitation (1 Hz, 0,1 Hz et 30 Hz) ont été testées. Des post-cuissons (jusqu'à 5 heures à 170°C) ont également été envisagées en vue de réduire la dispersion des résultats, voire d'uniformiser les températures de transition vitreuse des différents matériaux.

Il s'est avéré que:

- Une post-cuisson diminue certes légèrement la dispersion des mesures mais a aussi pour effet de réduire les écarts constatés entre les différentes interfaces, ce qui va à l'encontre du but recherché, et surtout, engendre un risque de dégradation des ensimages déposés.
- Conformément aux résultats relevés dans la littérature [48,50], le choix d'une orientation des renforts unidirectionnels à 30° permet une discrimination significative et reproductible des deux qualités d'interface avec une dispersion des mesures minimale de l'ordre de 2 %. Ceci peut être attribué au fait que, pour une sollicitation à 30° , entrent en jeu à l'interface fibre/matrice des contraintes de cisaillement considérables, dont la contribution à l'amortissement total est prépondérante.
- La fréquence de sollicitation ne semble pas influencer sur la sensibilité de la méthode de manière prépondérante.

Consécutivement à ces premiers résultats, la nécessité d'une grande sensibilité, allant de pair avec une bonne reproductibilité de la méthode face aux modifications induites par l'interface, impose le choix d'une orientation des renforts à 30° par rapport à l'axe long de l'éprouvette, et d'une fréquence de sollicitation de 1 Hz. Une post-cuisson n'est pas souhaitable.

3.2.3. Résultats

Suite à l'étude préliminaire réalisée sur deux matériaux, une orientation des renforts à 30° par rapport à l'axe long de l'éprouvette de flexion a été retenue.

Les figures 41 à 43 présentent les écarts obtenus entre les différentes interfaces sur la base des critères $\Delta(\log E')$ et $\tan\delta_{T_g}$. Les données obtenues pour la série de base peuvent être rapprochées des caractéristiques de la résine pure, dont les échantillons sont issus du même fournisseur: $T_g = 130^\circ\text{C}$, $\tan\delta_{T_g} = 210$ et $\Delta T = 24,5^\circ\text{C}$.

Matériau UD	T _g (°C)	$\Delta(\log E')$		tan δ à T _g		ΔT (°C)	
		moyenne	écart maxi	moyenne	écart maxi	moyenne	écart maxi
346	134,8	100	2,6	100	8,2	21,7	0,9
107B	140,7	101	2,9	118	6,9	19,6	0,9
ZB6958	128,8	104	1,1	127	1,9	20,2	0,4
non ensimé	119,3	109	2,3	126	4,1	24,1	0,4
P122	108,8	174	3,3	318	8,6	14,7	0,3
P139	138,3	119	1,8	188	5,8	15,5	0,4
P139+BYK	118,8	137	4,1	237	8,5	14,4	0,2

NB: valeurs relatives (base 100 pour le matériau OCF346)

Fig.39: Caractéristiques viscoélastiques des matériaux unidirectionnels verre/époxy (fibres orientées à 30°)

Pour les matériaux de la série de base OCF (fig.42), on constate que l'adjonction d'un renfort non ensimé à la résine se traduit par une chute de l'amortissement $\tan\delta_{T_g}$, due à la diminution de la fraction volumique de résine, mais aussi par une chute de la température de transition vitreuse de l'ordre de 10°C que l'on peut expliquer par une modification des conditions de polymérisation au voisinage du renfort.

En ce qui concerne les matériaux renforcés, la dispersion des résultats place les écarts relevés à la limite du significatif. On notera néanmoins que le matériau non ensimé (respectivement 346) présente l'amortissement $\tan\delta_{T_g}$ et la chute de module $\Delta(\log E')$ les plus élevés (respectivement, les plus faibles). Il apparaît également que l'apport d'un ensimage se traduit par un accroissement de la température de transition vitreuse T_g de 15 à 20 °C selon les cas. Ces tendances vont dans le sens d'une rigidification de l'interphase et d'une diminution de la mobilité interfaciale, comme on le verra au chapitre IV, et rejoignent les résultats obtenus par DUFRESNE et LACABANNE /44/ pour des composites modèles billes de verre / époxy. La position relative des matériaux 346 (spécifique époxy) et 107B (polyvalent) en terme de T_g semble cependant a priori surprenante.

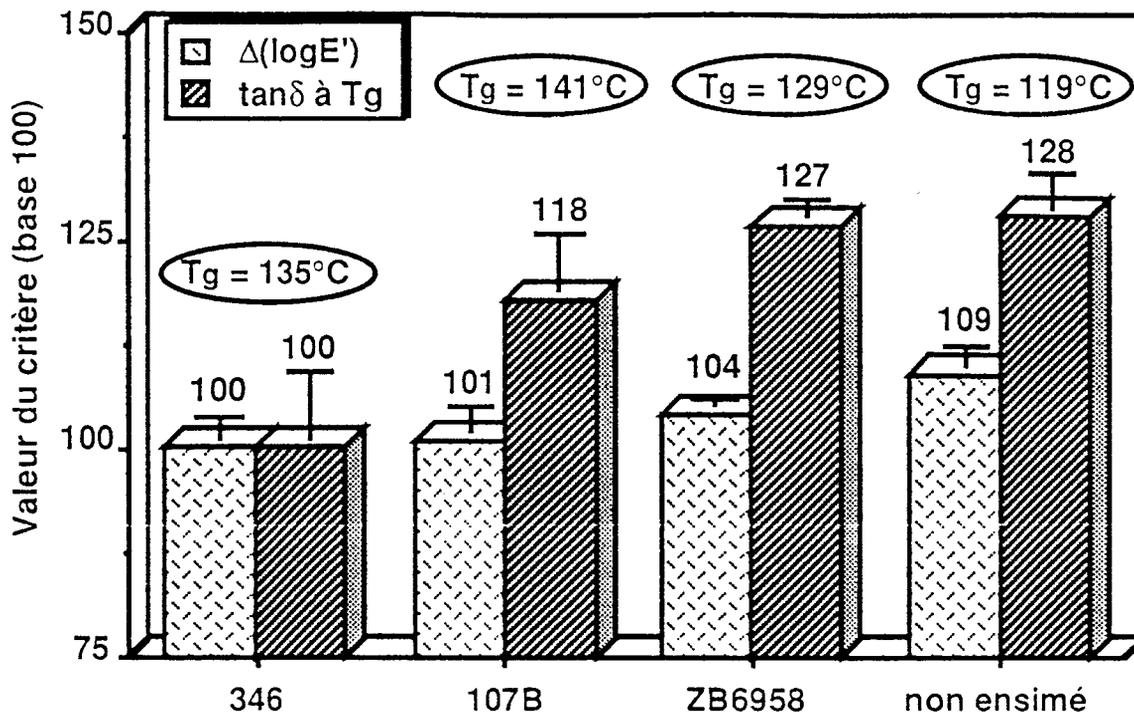


Fig.42: Caractérisation de l'interface de composites unidirectionnels verre/époxy par spectroscopie mécanique (matériaux OCF)

Pour les matériaux de la série complémentaire VETROTEX (fig.43), on met en évidence des variations conséquentes dues à l'interface (45% sur $\Delta(\log E')$ et 70% sur $\tan\delta_{T_g}$) pour une dispersion des résultats minimale (écart maximum à la moyenne inférieur à 5%). Des écarts de température de transition vitreuse ont également été observés entre ces 3 matériaux, et viennent confirmer les tendances relevées.

L'interprétation de ces écarts en terme de mobilité moléculaire conduit à conclure à une rigidification de l'interphase du matériau VETROTEX P139 (par rapport au P122) due à une augmentation de la densité de réticulation du réseau interfacial. Ceci engendre une élévation du module caoutchoutique E'_c et de la température de transition vitreuse T_g , et une réduction des frottements internes à l'interface (donc un facteur d'amortissement à la transition vitreuse de faible amplitude). L'amplitude des écarts observés entre les matériaux P122 et P139 ainsi que le niveau extrêmement bas de la température de transition vitreuse du matériau P122 conduisent néanmoins à considérer ces résultats avec beaucoup de réserve et à émettre quelques doutes quant au respect des conditions de mise en oeuvre imposées pour cet échantillon particulier.

La présence dans la matrice d'un agent mouillant BYK se traduit par une légère "plastification" par rapport au matériau P139 sans agent BYK: Diminution du module caoutchoutique E'_c et de la température de transition vitreuse T_g , et augmentation des frottements internes (amortissement à la T_g plus élevé).

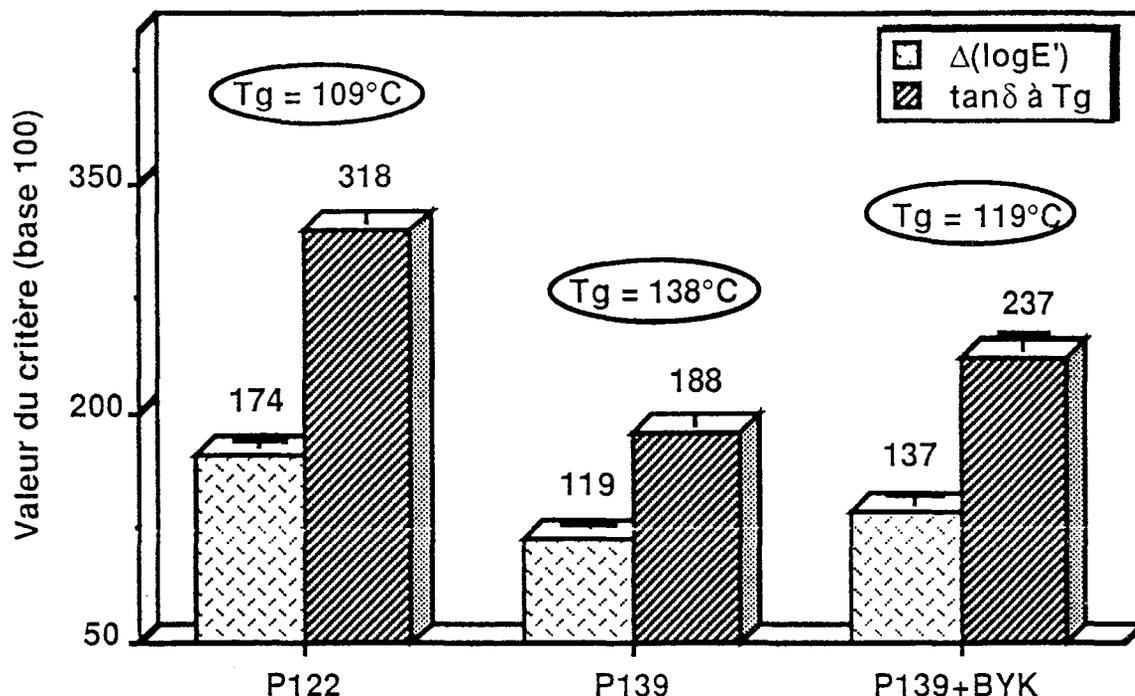


Fig.43: Caractérisation de l'interface de composites unidirectionnels verre/époxy par spectroscopie mécanique (matériaux VETROTEX)

En conclusion, l'analyse du comportement viscoélastique a montré que des grandeurs telles que la température de transition vitreuse, l'amortissement $\tan \delta_{T_g}$ et la chute de module $\Delta(\log E')$ étaient influencées par l'ensimage des renforts de manière plus ou moins significative selon le matériau considéré. En revanche, la largeur du pic d'amortissement à mi-hauteur ΔT ne permet pas de discriminer les matériaux.

Le revêtement des fibres par un ensimage se traduit par un phénomène de rigidification (augmentation de la température de transition vitreuse et réduction de l'amortissement) plus ou moins prononcé selon la composition de l'ensimage (nature de l'agent de couplage, nature de l'agent collant, ...).

3.3. Résistance au cisaillement interlaminaire

3.3.1. Conditions expérimentales

Les essais sont réalisés sur une machine INSTRON 1185 à une vitesse de traverse de 1 mm/min. Dix éprouvettes sont découpées par type de matériau, à la scie diamantée. Les dimensions normalisées des éprouvettes ainsi que la direction de sollicitation sont précisées sur la figure 44.

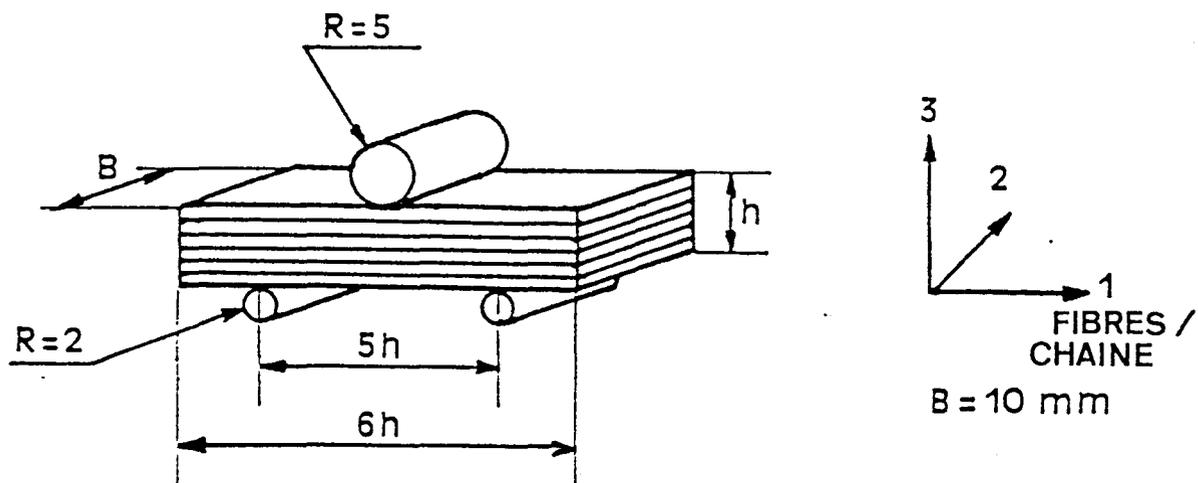


Fig.44: Essai de flexion trois points sur appuis rapprochés

Il apparaît que la distance minimale entre appuis est de 14 mm. Ceci implique que les échantillons d'épaisseur h inférieure à 2,8 mm ne pourront être testés selon la norme NFT 57-104. Dans ce cas, la distance entre appuis est arbitrairement fixée à 14 mm, la longueur à 17 mm. La résistance au cisaillement interlaminaire (ILSS) τ_{13} (dans la direction 1 et dans le plan de normale 3) est déterminée par la relation:

$$\tau_{13} = \frac{3F}{4Bh}$$

où F est la force appliquée, B la largeur de l'éprouvette, h son épaisseur et τ_{13} la résistance au cisaillement interlaminaire.

La rupture par délaminage se fait par séparation entre les plis au niveau de l'axe neutre, lieu où la contrainte de cisaillement est maximale. Lorsque les éprouvettes sont trop minces par rapport à la distance entre appuis, ou lorsque le matériau est moins sensible au délaminage, il arrive que la rupture n'ait pas lieu par cisaillement-délaminage mais par traction ou compression sous l'effet des contraintes normales de flexion. Elles sont maximales en surface au droit du poinçon central et sont données par la relation:

$$\sigma_{\max} = \frac{3 F_m D}{2 B h^2}$$

où σ_{\max} est la contrainte normale maximale de flexion, F_m la force maximale appliquée, D la distance entre appuis, B la largeur et h l'épaisseur de l'éprouvette.

Il reste néanmoins possible dans ce cas de retenir comme borne inférieure de résistance au cisaillement interlaminaire τ_{13} la valeur de la contrainte $3F_m/4Bh$. On peut alors écrire:

$$\tau_{13} > \frac{3F_m}{4Bh}$$

3.3.2. Résultats

Les résultats des essais de cisaillement interlaminaire sont reportés figures 45 et 46 pour les 2 séries de matériaux unidirectionnels verre/époxy.

En dépit d'une sensibilité apparemment faible à l'interface fibre/matrice (de l'ordre de 25% au maximum), on notera, pour la série de base (OCF), une résistance interlaminaire au cisaillement maximale pour le matériau non ensimé - dont la rupture intervient par traction sous l'effet des contraintes normales de flexion - et en revanche, des résistances plutôt médiocres pour les matériaux ensimés. Quoique a priori surprenant, ce résultat sera confirmé par une analyse fractographique des matériaux, les faciès de rupture de la référence non ensimée présentant de remarquables traces d'adhésion fibre/matrice, à la différence notamment des matériaux ensimés 346 et 107B (planches 1 et 2). Des éléments de réponse expliquant ce comportement seront présentés au chapitre IV. On notera en outre que ce type d'essai n'est pas à même de différencier certaines nuances d'ensimage (346 et 107B).

Matériau UD verre/époxy	τ_{13} (daN/mm ²)	
	moyenne	écart type
346	5,73	0,18
107B	5,59	0,21
ZB6958	6,39	0,19
non ensimé	>7,07	0,13
P122	>7,54	0,13
P139	>7,87	0,07
P139+BYK	>7,87	0,06

Fig.45: Résistances au cisaillement interlaminaire des matériaux unidirectionnels verre/époxy

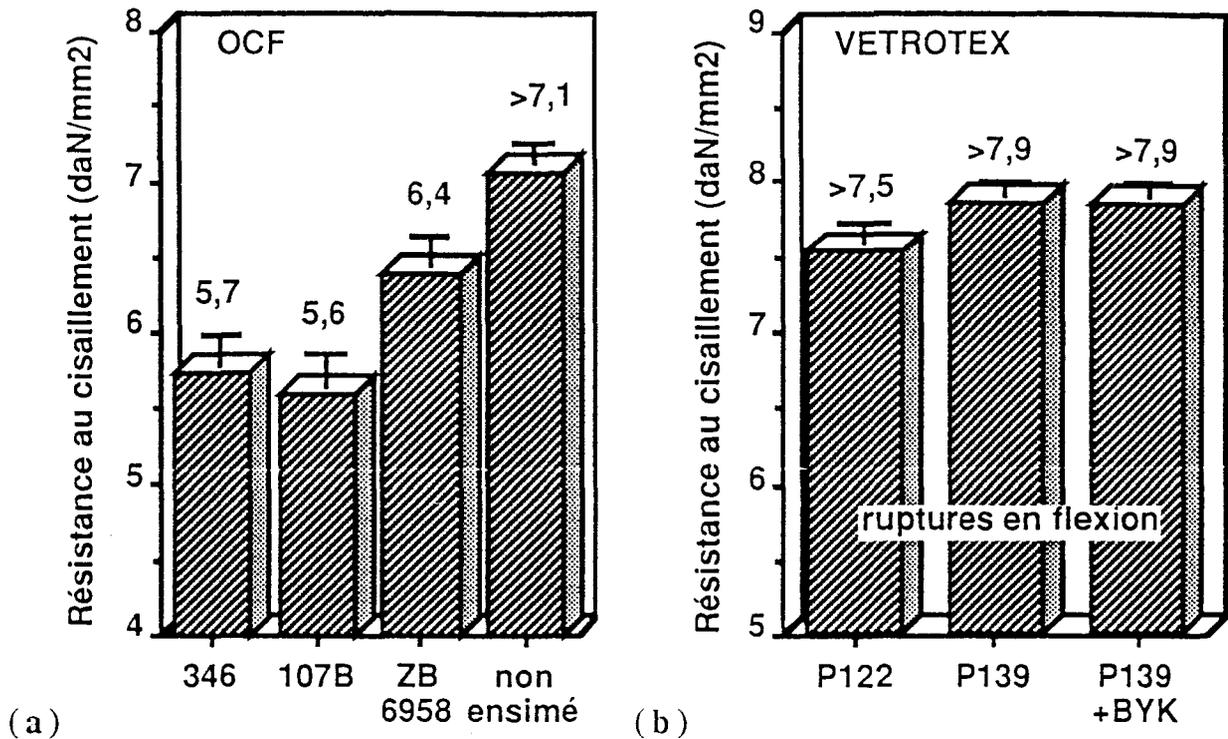


Fig.46: Influence de l'interface sur la résistance au cisaillement interlaminaire des matériaux unidirectionnels verre/époxy

Il est intéressant de constater par ailleurs que la même sollicitation appliquée à une autre série de matériaux (VETROTEX) engendre une rupture systématique des échantillons en flexion qui ne permet pas de classer les matériaux en terme de résistance au cisaillement interlaminaire. On notera néanmoins une limite inférieure de résistance plus faible pour le matériau P122 (ensimage polyvalent) que pour les deux autres matériaux (ensimages spécifiques époxy). De la même manière, si l'analyse fractographique (planches 9 et 10) ne permet pas de différencier de manière franche les 3 matériaux, le faciès de rupture du matériau P122, présentant majoritairement des fibres dénudées, se distingue des faciès des matériaux P139 et P139+BYK, caractérisés par de nombreux blocs et languettes de résine relativement réguliers.

On retiendra que, quoique largement utilisés dans le milieu industriel pour quantifier la qualité de l'adhésion fibre/matrice, les essais de flexion 3 points sur appuis rapprochés restent souvent peu sélectifs et peu adaptés à juger clairement et significativement de la qualité d'un ensimage donné, voire même de sa présence, l'écart maximum quantifiable relevé sur la résistance interlaminaire au cisaillement étant de l'ordre de 25%.

3.4. Comportement en traction et émission acoustique

3.4.1. Dispositif expérimental

Le principe de l'émission acoustique repose sur la détection des ondes élastiques générées par la déformation soudaine d'un matériau sous contrainte. Ces ondes se propagent au sein du matériau, de la source (microfissure) vers le capteur, par l'intermédiaire duquel elles sont transformées en signaux électriques enregistrés, filtrés et traités par une chaîne d'émission acoustique.

Le système d'acquisition utilisé est constitué d'un capteur piézoélectrique 200kHz, appliqué sur les éprouvettes par l'intermédiaire d'un couplant (graisse), d'un préamplificateur (gain 40dB, filtre 100-300kHz) et d'une centrale d'acquisition LOCAN AT de Physical Acoustic Corporation. Un gain à 20 dB et un seuillage à 68 dB (resp. 50dB) ont été retenus pour les matériaux tissus de verre / polyester (resp. UD verre/époxy).

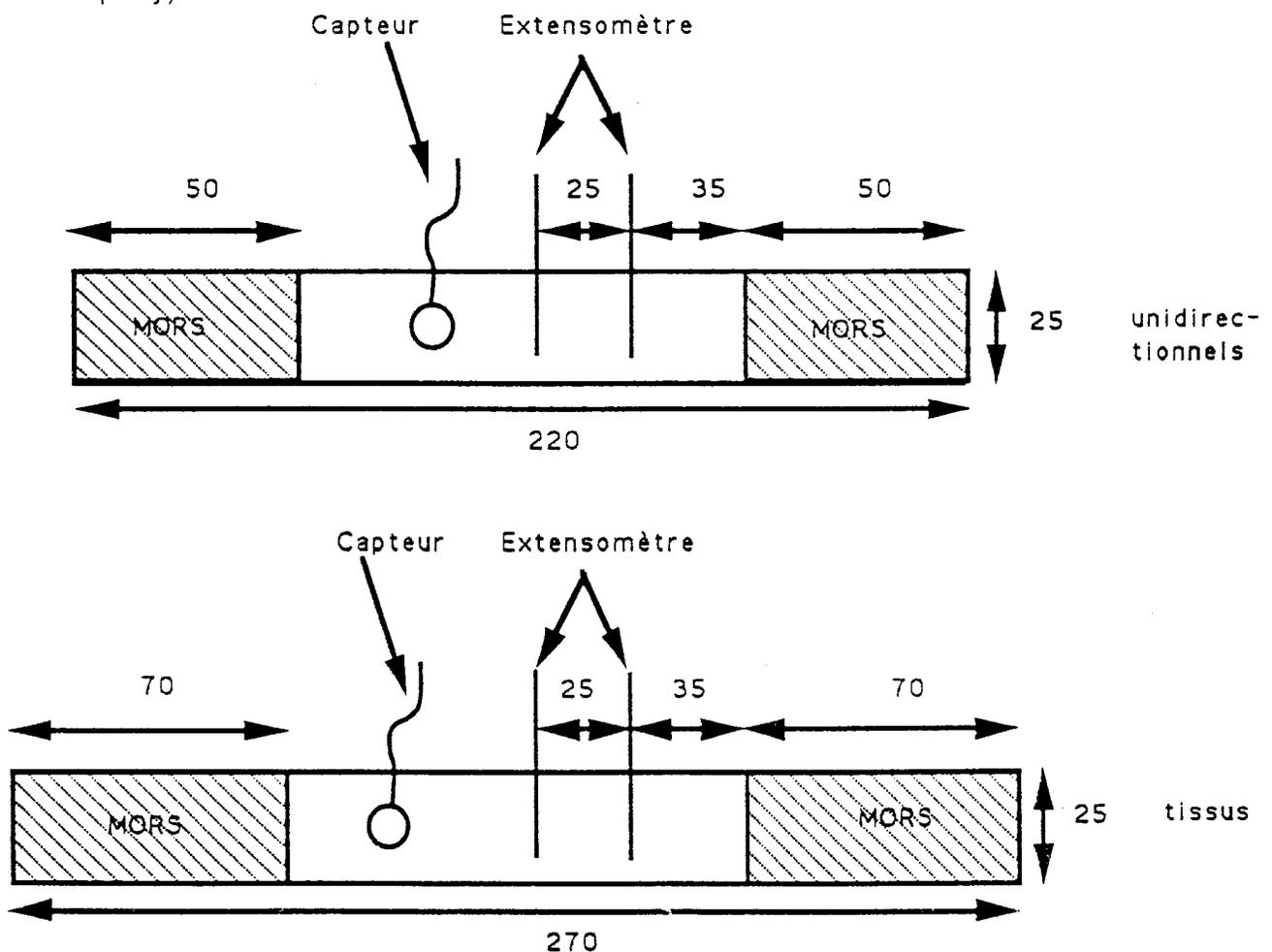


Fig.47 : Géométrie des éprouvettes de traction

Les essais de traction sont réalisés, sur un dynamomètre de référence ZWICK 1474 à la vitesse de 1 mm/min. La géométrie des éprouvettes et les positions du capteur et l'extensomètre sont précisées sur la figure 47. Cinq éprouvettes sont testées par type de matériau. L'enregistrement simultané de la charge, du déplacement et du comptage cumulé d'émission acoustique (sommation dans le temps du nombre d'alternances au dessus du seuil fixé) est effectué sur le LOCAN AT .

3.4.2. Résultats

Les résultats des essais de traction et des enregistrements acoustiques sont reportés en annexe B.

Les figures 48 à 51 présentent les résultats obtenus au moyen des essais de traction transverse conventionnels. Il est intéressant de noter qu'un mode de chargement faisant intervenir une sollicitation du composite "en volume", et non de manière privilégiée à l'interface, fait que les propriétés à la rupture (résistance, allongement et énergie) - représentatives de la décohésion générale du matériau - et le module sont peu tributaires de la qualité de l'interface fibre/matrice: Les variations observées pour ces différentes propriétés restent faibles et ne sont pas significatives. Des paramètres autres que les seules ruptures et décohésions interfaciales sont en effet prises en compte ici: hétérogénéités de la matrice, porosités, contraintes multiaxiales, ...

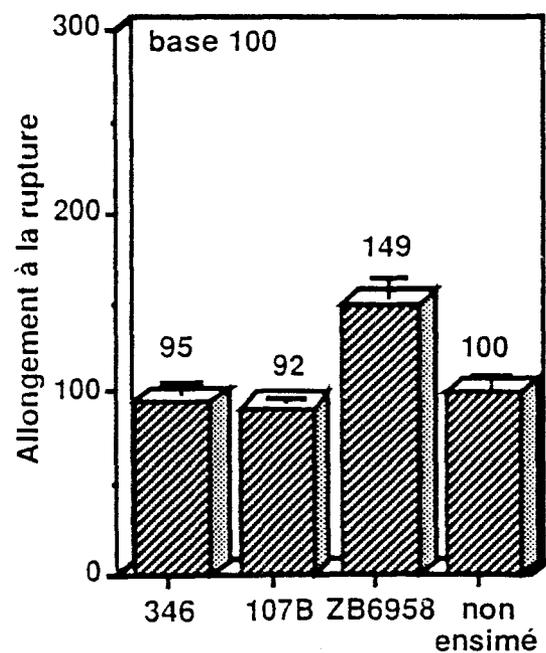
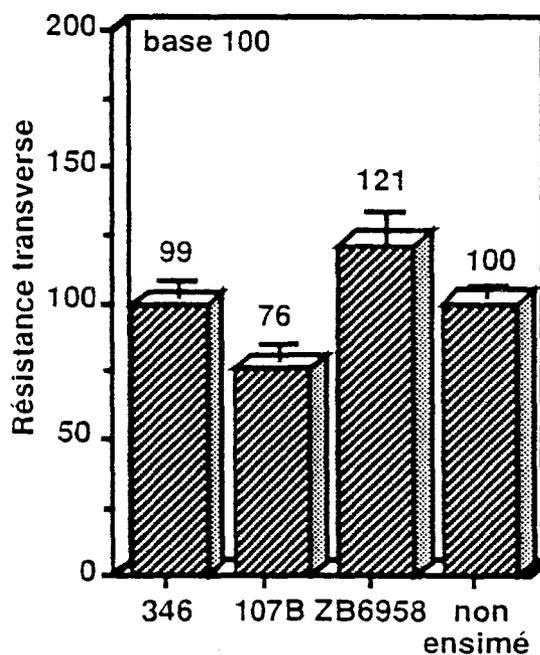


Fig.48 et 49: Résistance transverse et allongement transverse à la rupture en traction des matériaux OCF

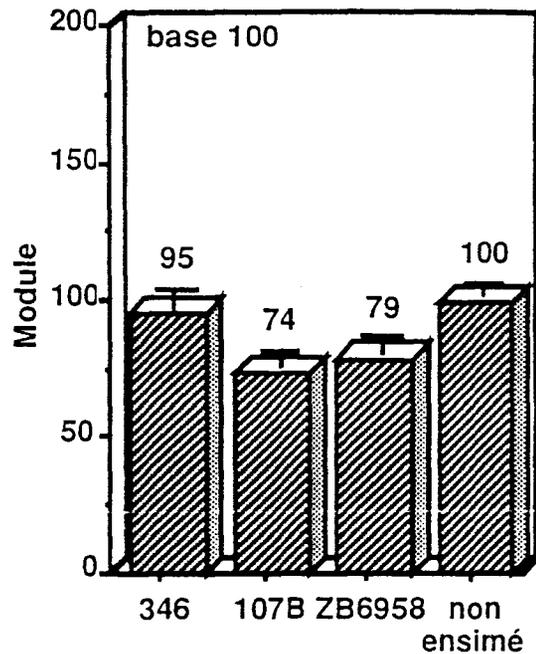
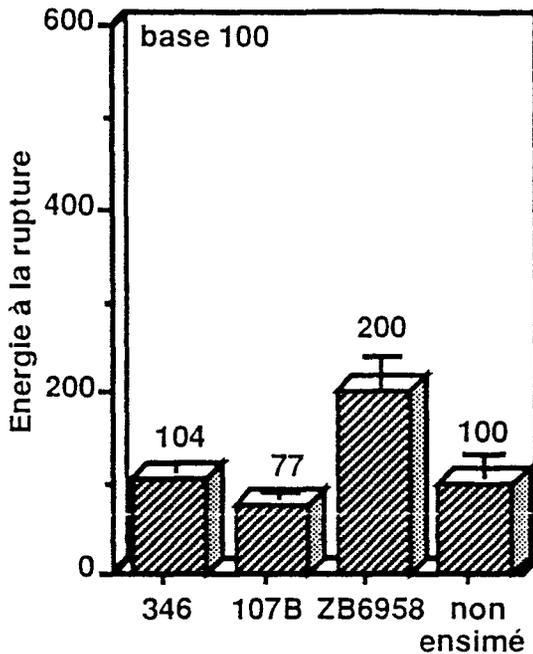


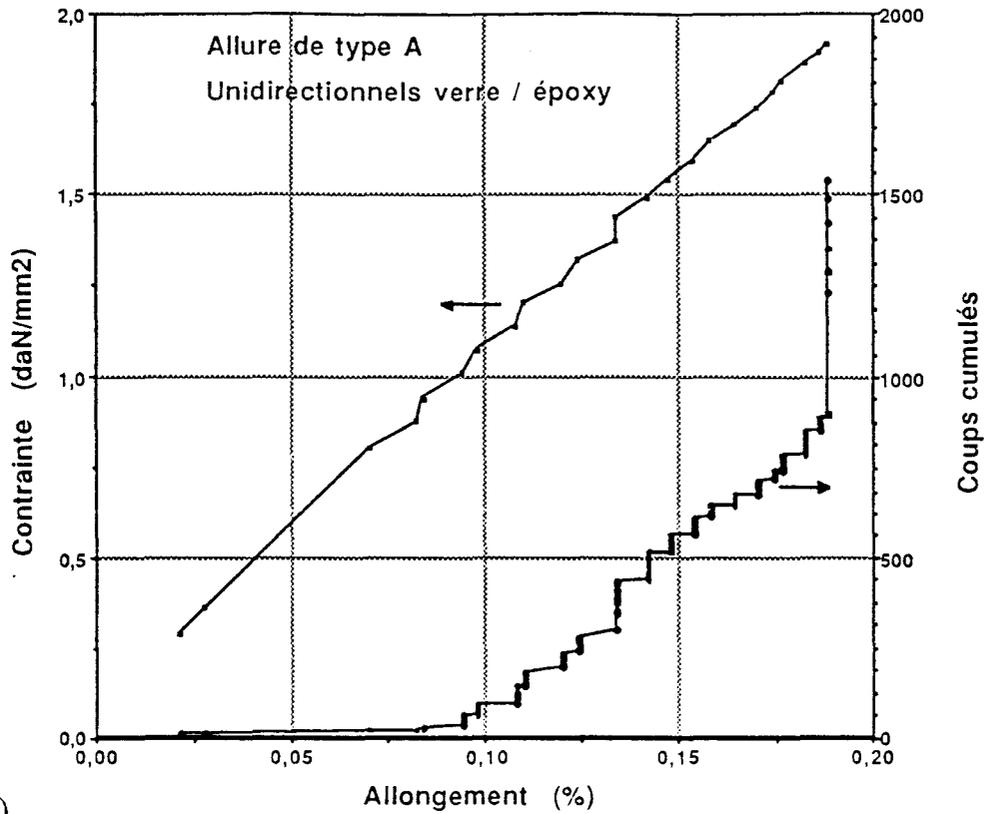
Fig.50 et 51: Energie à la rupture et module transverse des matériaux OCF

La caractérisation des premiers endommagements sur la base d'une fin de linéarité mécanique se révèle également difficile sur des matériaux unidirectionnels, dans la mesure où les courbes charge/déplacement sont parfois linéaires jusqu'à rupture, et où dans le cas contraire les écarts de comportement observés sont peu cohérents voire inexistantes (fig.54).

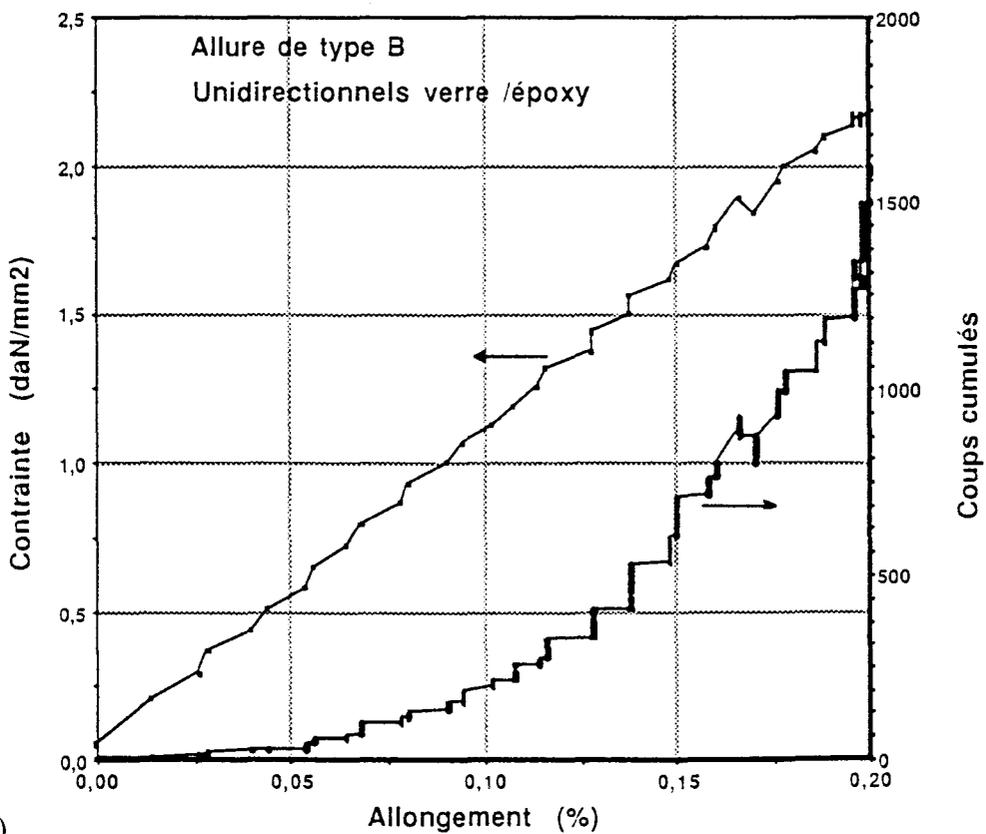
Aussi avons nous recherché d'autres paramètres qui soient caractéristiques des premières décohésions intervenant au sein du matériau. A cette fin a été utilisée une technique d'analyse d'endommagement fondée sur l'analyse des spectres acoustiques du matériau en terme de coups cumulés d'émission acoustique.

La figure 52 représente les courbes types d'émission acoustique obtenues lors des essais de traction sur unidirectionnels. D'une manière générale, les matériaux 346 et 107B sont caractérisés par des courbes coups cumulés-allongement d'allure plutôt linéaire (type A), alors que les matériaux ZB6958 et non ensimé présentent des courbes plus curvilignes (type B).

Le premier décollement des courbes d'émission acoustique (coups cumulés-allongement) est ici difficile à définir et conduit à des résultats fortement dispersés. Ce constat nous a amenés à retenir des seuils conventionnels correspondant à un nombre de coups cumulés de 60 (point A) et 120 (point B) (fig.53).



(a)



(b)

Fig.52: Courbe d'émission acoustique cumulée de types A (a) et B (b) de matériaux unidirectionnels sollicités en traction transverse

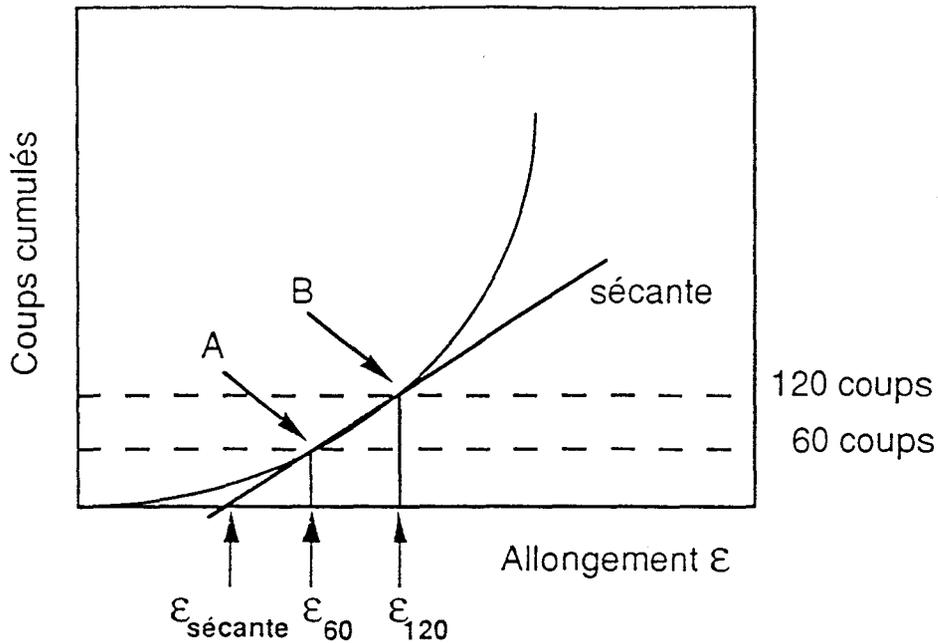


Fig.53: Définition des seuils conventionnels d'endommagement

Sur la base de ces critères, les résultats obtenus sont peu dispersés et les classements des différents matériaux sont similaires (fig.55 et 56). On notera que le seuil conventionnel d'endommagement déterminé à partir de la sécante passant par les deux points A et B précédemment définis, conduit lui aussi à des résultats analogues (fig.57).

On notera avec intérêt que des résultats similaires ont été obtenus sur la seconde série de matériaux (VETROTEX).

On retiendra par conséquent un seuil de premier endommagement conventionnel correspondant à un nombre de coups cumulés de 60, représentatif d'un taux d'endommagement donné.

Une approche un peu différente permet, sur la base des mêmes résultats, de classer les différents matériaux en terme de propension à la microfissuration. On peut en effet corrélérer le nombre de coups cumulés d'émission acoustique et le taux de fissuration (ou d'endommagement) du matériau. Sur cette base, le matériau présentant l'allongement critique, précédemment défini, le plus faible (à 60 coups) - i.e. le matériau non ensimé - présentera aussi, pour un allongement donné, le nombre de coups cumulés le plus élevé - donc le taux de fissuration le plus important.

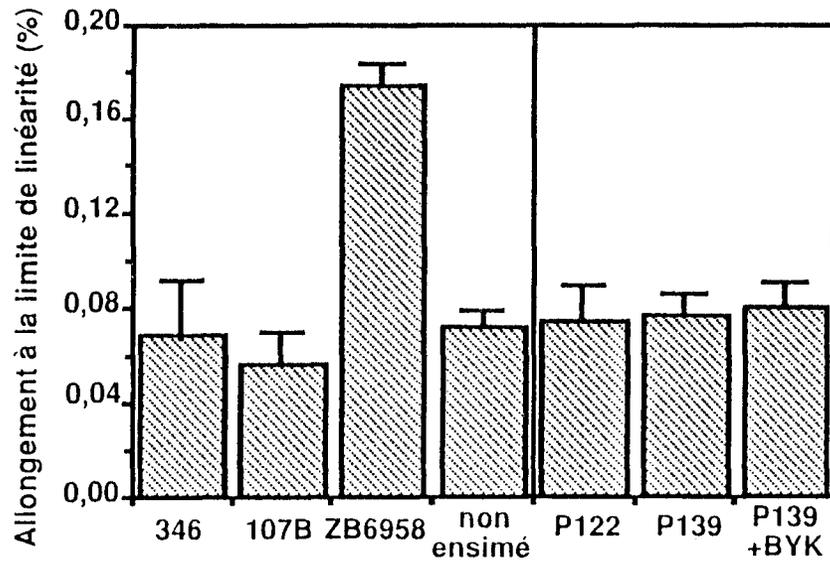


Fig.54: Allongement à la limite de linéarité (traction sur unidirectionnels)

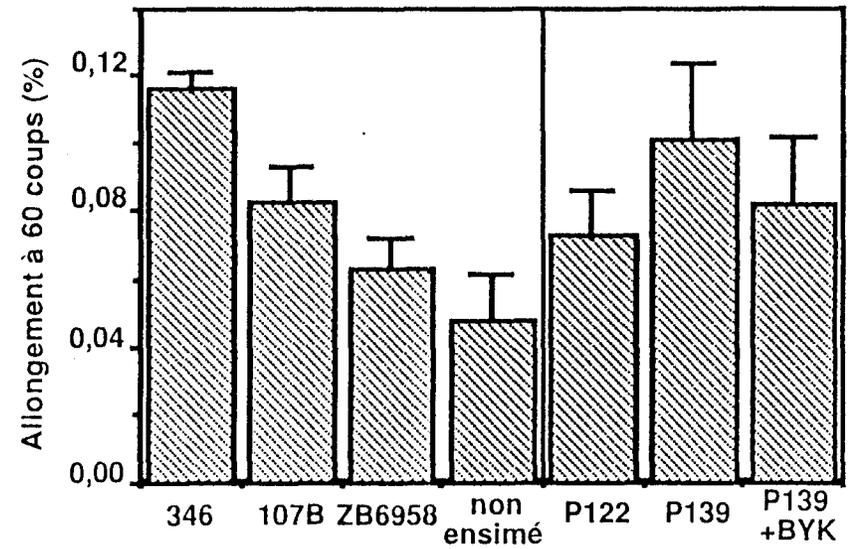


Fig.55: Allongement au seuil conventionnel de 60 coups (traction sur unidirectionnels)

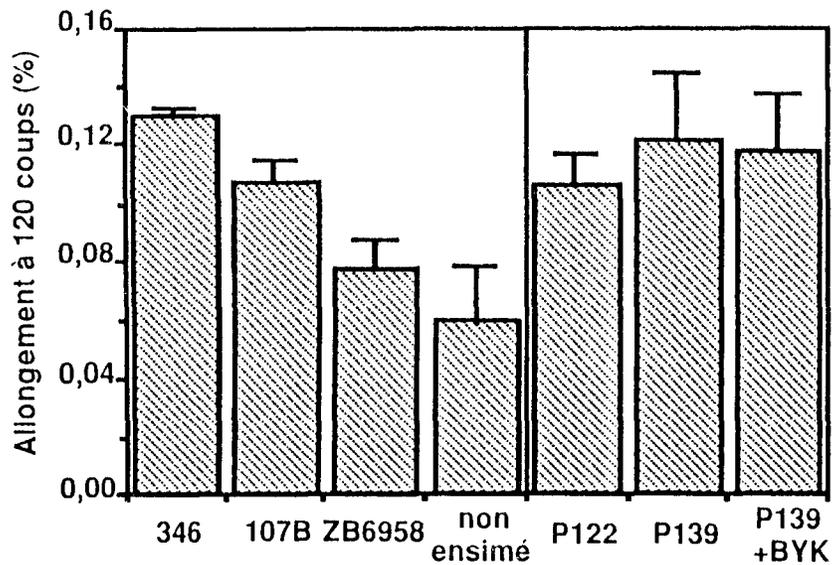


Fig.56: Allongement au seuil conventionnel de 120 coups (traction sur unidirectionnels)

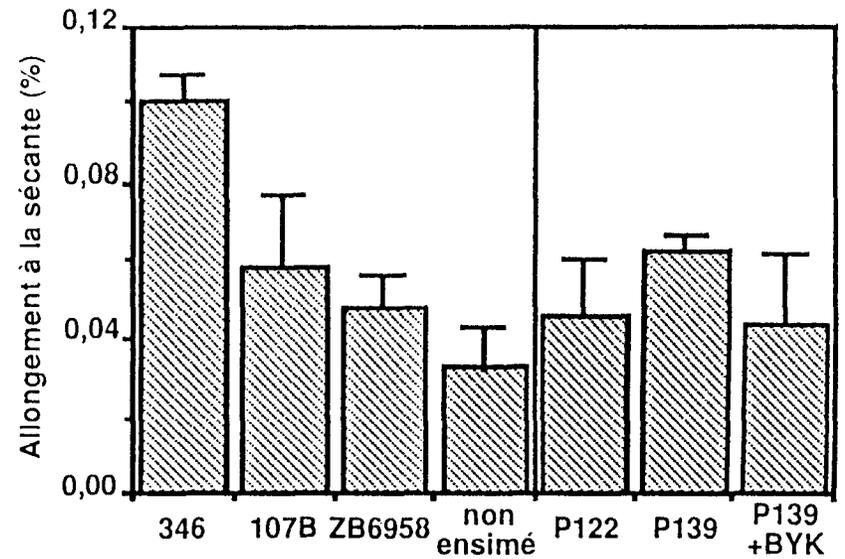


Fig.57: Allongement au seuil conventionnel de la sécante (traction sur unidirectionnels)

Les figures 58 et 59 présentent les allongements et énergies de premier endommagement déterminés au seuil conventionnel d'endommagement précédemment défini. Ces deux grandeurs apparaissent comme étant fortement sensibles aux modifications de la zone interfaciale, des facteurs 2,4 et 5,2 étant en effet relevés entre les matériaux 346 et non ensimé.

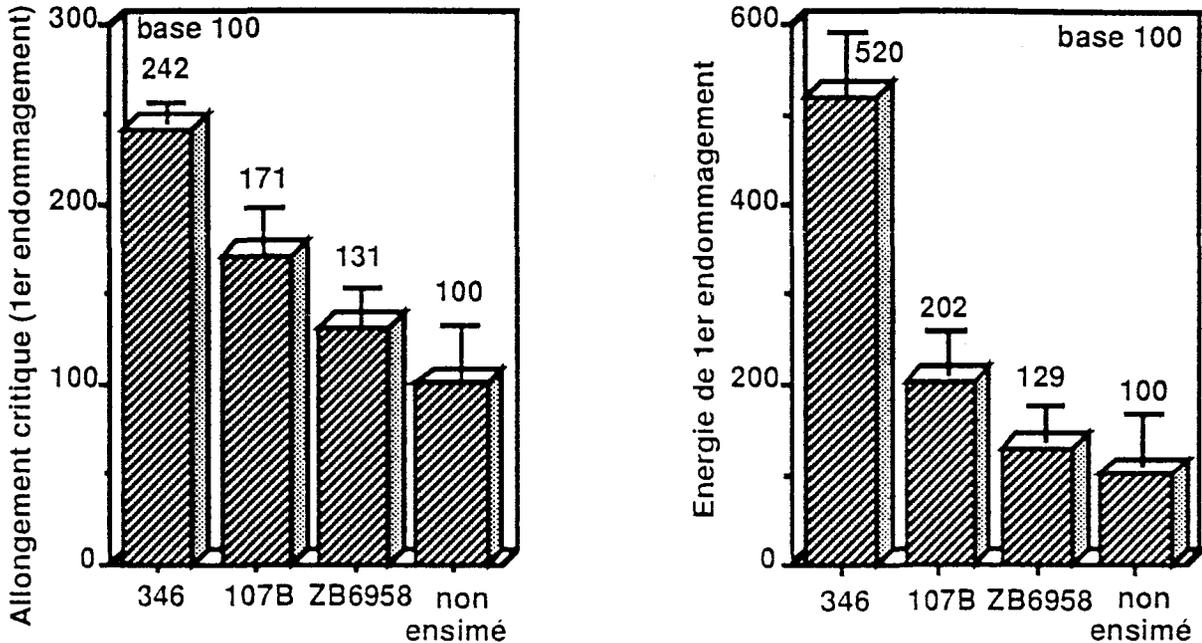


Fig.58 et 59: Allongement transverse et énergie au premier endommagement en traction des matériaux OCF

En conclusion, les essais de traction conventionnels, associés à une analyse de l'émission acoustique du matériau, conduisent à déterminer deux paramètres hautement sensibles à l'interface fibre/matrice, correspondant aux premières décohésions - allongement au premier endommagement et énergie de premier endommagement- qui permettent de séparer les différents matériaux entre eux sans aucune ambiguïté.

3.5. Amorçage et propagation de fissures

3.5.1. Mode I

3.5.1.1. Dispositif expérimental

Les matériaux unidirectionnels verre/époxy et tissu de verre/polyester se présentent sous forme de plaques, au sein desquelles a été inséré lors de la mise en oeuvre un défaut artificiel dans le plan moyen. Ce défaut est constitué d'un film de PVF (Tedlar®) de 25 μm d'épaisseur. Par type de matériau, 10 à 12 éprouvettes de type DCB

(double poutre encadrée), comportant des longueurs de défaut initial a_0 différentes, sont découpées au jet d'eau conformément aux figures 60 et 61.

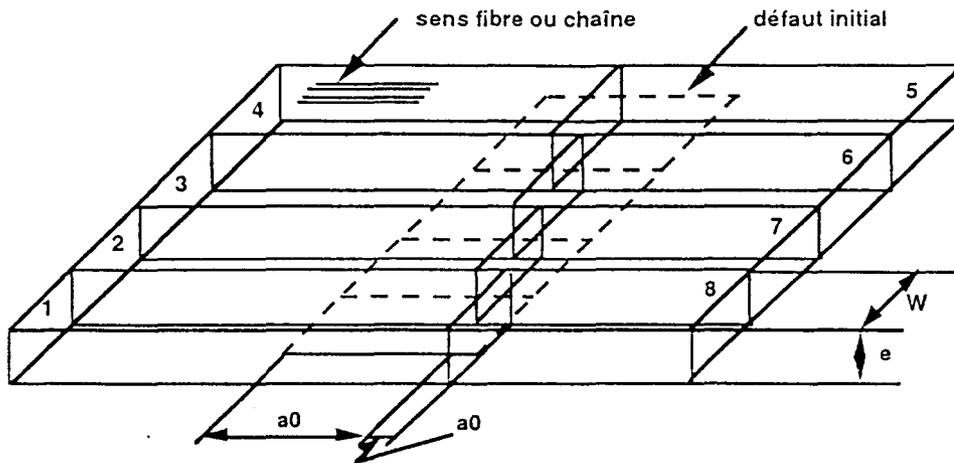


Fig.60: Schéma de découpe des éprouvettes de mode I

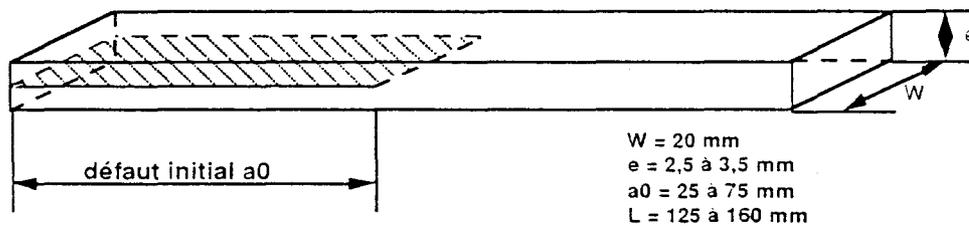


Fig.61: Epreuve DCB (mode I) - Dimensions

La sollicitation en ouverture des éprouvettes DCB est réalisée au moyen d'un dynamomètre ZWICK 1474 à une vitesse de déplacement de traverse de 2 mm/min. Le montage d'essai utilise des rotules pour permettre un meilleur alignement et une application de la charge perpendiculairement au plan de fissuration. Des charnières métalliques sont collées à l'aide d'une colle époxy de part et d'autre des éprouvettes, de manière à permettre leur sollicitation (fig.62).

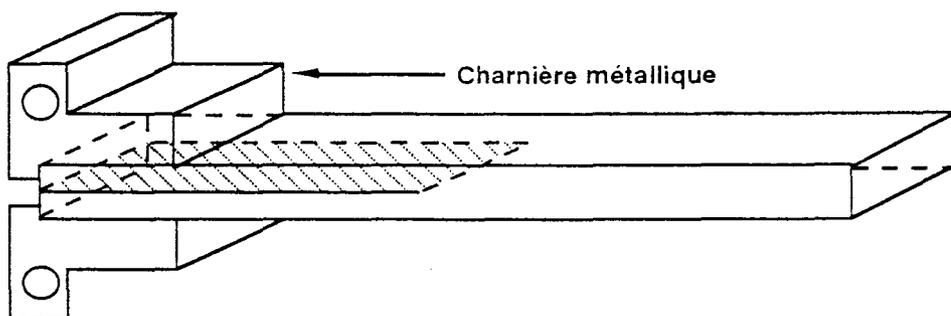


Fig.62: Collage des charnières métalliques

La station d'acquisition utilisée est celle présentée au chapitre 3.4.1. Un gain à 30 dB et un seuillage à 50 dB sont retenus pour les matériaux unidirectionnels verre/époxy et tissus de verre / polyester.

3.5.1.2. Méthode d'exploitation des données expérimentales

La figure 63 présente une courbe expérimentale type obtenue sur une éprouvette DCB. On notera trois zones distinctes:

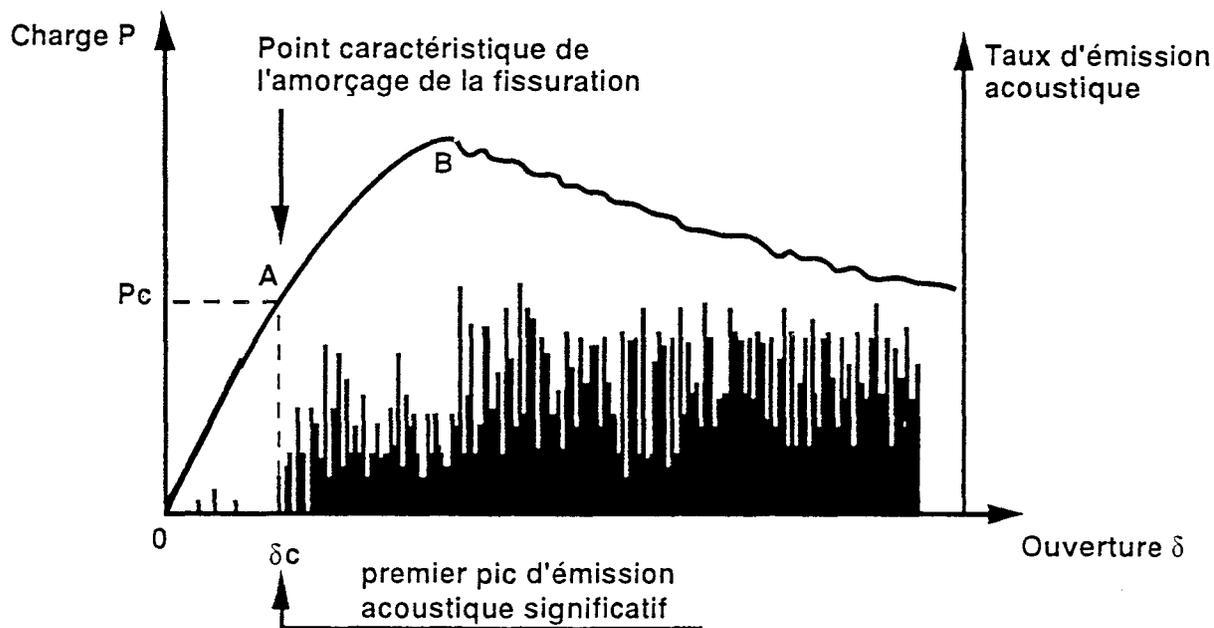


Fig.63: Courbe expérimentale type sur éprouvette DCB

- La zone I, de 0 à A, est une zone relativement "silencieuse", correspondant à la déformation élastique du matériau. Les quelques émissions acoustiques sont dues au décollement du film de Tedlar® des faces de l'éprouvette lors de l'ouverture, comme l'ont constaté certains auteurs /70/.

- La zone II est délimitée par les points A et B qui correspondent respectivement à l'amorçage microscopique et macroscopique. Cette phase est significative d'un endommagement irréversible dans le matériau et correspond à une microfissuration en avant de la tête du défaut de Tedlar®.

- Le premier point de la zone III (point B) caractérise l'amorçage macroscopique, c'est-à-dire une rupture en fond de défaut, qui s'accompagne d'une chute brutale de la charge correspondant à la dissipation de l'énergie d'amorçage accumulée au cours du chargement. On notera que l'amplitude des signaux acoustiques correspondant à l'amorçage microscopique est relativement faible par rapport à celle due à la propagation /70/.

La détermination expérimentale des énergies d'amorçage et de propagation se fait de la manière précisée ci-après, par la méthode de la compliance dite de Berry.

Pour une éprouvette de longueur de fissure initiale a_0 donnée, l'enregistrement simultané de la courbe charge/déplacement $P-\delta$ et du taux d'émission acoustique permet de définir un point A caractéristique de l'amorçage de la fissuration, qui correspond à l'apparition du premier pic d'émission acoustique significatif (fig.63). La connaissance à cet instant de la charge P et de l'ouverture δ permet d'établir le rapport $C=\delta/P$ qui caractérise la compliance du matériau à l'amorçage pour une longueur de fissure a_0 donnée.

La répétition de ces essais sur une série d'éprouvettes de longueur initiale de fissure a_0 différente permet de déterminer l'évolution de la compliance du matériau à l'amorçage, c'est-à-dire, la fonction de calibration du matériau $C=f(a)$ (fig.64).

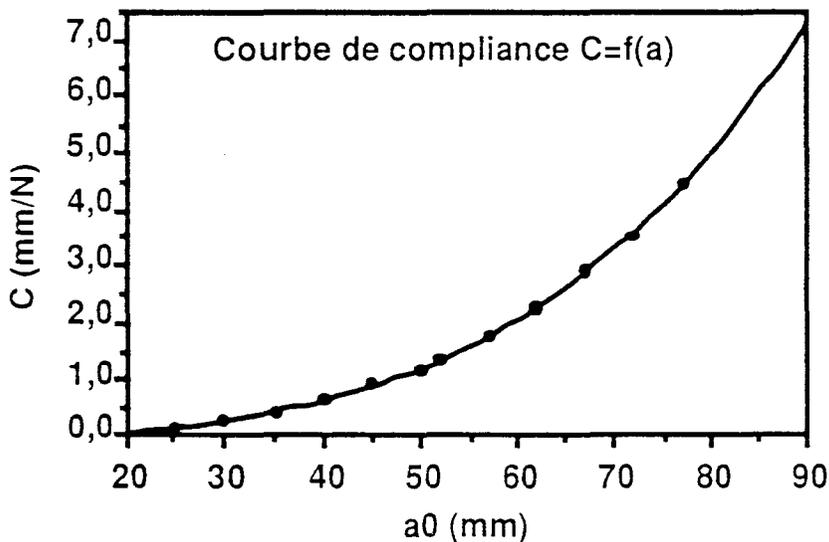


Fig.64: Courbe de calibration (ou de compliance) du matériau

Le taux de restitution d'énergie élastique G , défini par /74/:

$$G = \frac{P^2}{2W} \frac{dC}{da}$$

où C est la compliance, W la largeur de l'éprouvette, P la charge et a la longueur initiale de la fissure, est déterminé par la méthode de Berry /87/. Celui-ci introduit, par analogie à la flèche d'une poutre encastree, l'expression d'une flèche caractérisant l'ouverture d'une éprouvette DCB:

$$\delta = P \frac{a^n}{h} \quad \text{soit} \quad C = \frac{a^n}{h}$$

où n et h sont des paramètres constants du matériau pouvant être déterminés expérimentalement en traçant $\log C = n \log a - \log h$ (fig.65).

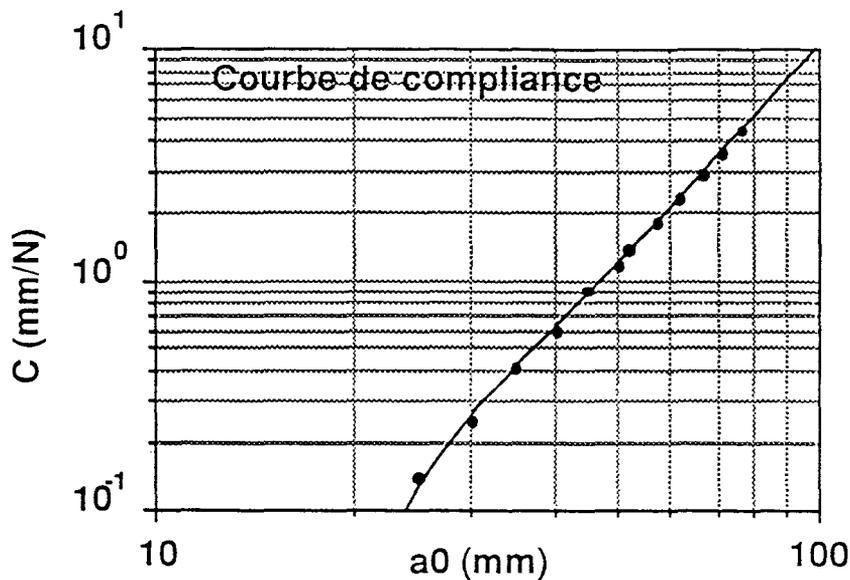


Fig.65: Détermination des paramètres n et h

A l'amorçage, le taux critique de restitution d'énergie élastique G_c en mode I s'écrit alors:

$$G_{Ic_i} = \frac{n P_c \delta_c}{2 a W}$$

l'indice c signifiant "critique", l'indice i "initiation".

L'augmentation de l'énergie de rupture au cours de la propagation est décrite par les courbes de résistance, appelées courbes R , qui donnent l'évolution de la valeur instantanée de G_c en fonction de l'extension de la fissure Δa . La construction des courbes R ne nécessite que la connaissance de la fonction de calibration $C=f(a)$ (fig.64) et de la courbe charge-déplacement. Les différentes longueurs de fissure équivalente au cours de la propagation sont déterminées à partir des compliances correspondantes, obtenues en traçant une série de droites passant par l'origine de la courbe $P-\delta$ (fig.63). Connaissant n et h , l'énergie de propagation en mode I peut alors être calculée par:

$$G_{Ic_p} = \frac{n}{2 W h^{\frac{1}{n}}} \left\{ P_p^{n+1} \delta_p^{n-1} \right\}^{\frac{1}{n}}$$

l'indice p signifiant "propagation".

3.5.1.3. Facteurs correctifs de grande ouverture

Dans le cas de déplacements δ importants par rapport à la longueur de fissure a , les courbes charge/déplacement peuvent présenter des non-linéarités géométriques, avant amorçage ou lors de la propagation (fig.66). L'utilisation d'une méthode de dépouillement reposant sur l'hypothèse de courbes linéaires n'est alors plus valable. Certains auteurs [76,88,89] proposent dans ce cas un facteur correctif permettant de prendre en compte les effets de grande ouverture, i.e. à la fois la diminution du bras de levier et l'inclinaison des charnières. Ce facteur est parfois [76,88] complété par une seconde correction reflétant les effets dits de charnières (rigidification de l'éprouvette, augmentation du moment appliqué).

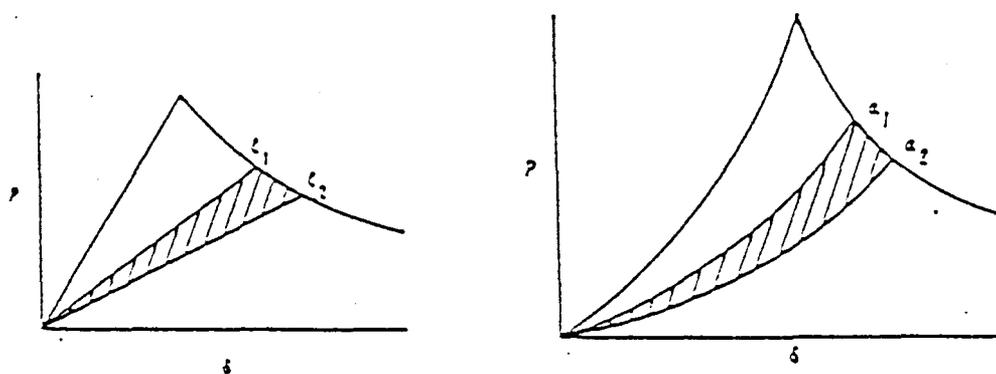


Fig.66: Courbes charge/déplacement linéaire et non-linéaire [76/

D'une manière plus concrète, on peut considérer qu'un ratio déplacement d'ouverture/ longueur de fissure (δ/a) inférieur à 0,4 permet une surestimation de G_{IC} inférieure à 5% [88]. Si une grande ouverture est observée ($\delta/a > 0,4$), DAVIES [88] conseille l'application des facteurs correctifs F et N:

* le paramètre F, scindé en deux parties et tenant compte de la diminution du bras de levier et de l'inclinaison des charnières,

* le paramètre N, tenant compte de la rigidification de l'éprouvette par les charnières.

Ces paramètres ont pour expression:

$$F = 1 - \frac{3}{10} \left(\frac{\delta}{a} \right)^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{\delta l_1}{a^2} \right) \quad \text{et} \quad N = 1 - \left(\frac{l_2}{a} \right)^3 - \frac{9}{8} \left\{ 1 - \left(\frac{l_2}{a} \right)^2 \right\} \frac{\delta l_1}{a^2} - \frac{9}{35} \left(\frac{d}{a} \right)^2$$

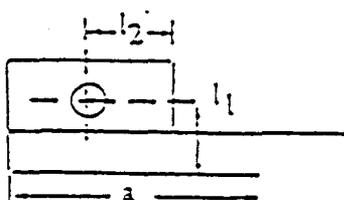


Fig.67: Dimensions des charnières

où l_1 et l_2 sont les dimensions des charnières.

La calibration corrigée en compliance peut alors être déterminée en traçant $\log(C/N)$ en fonction de $\log(a)$ et G_{Ic} calculé à partir de la formule corrigée: $G_{Ic} = (nP\delta F)/(2BaN)$. On notera que WILLIAMS /76/ propose une approximation valable pour des ouvertures "modérées" telles que $\delta/a < 1$:

$$F = 1 - (3/10)(\delta/a)^2$$

Dans notre cas, la condition $\delta/a < 0,4$ est toujours respectée à l'amorçage, quel que soit le matériau considéré, alors qu'en fin de propagation $0,4 < \delta/a < 1$. Un dépouillement des données tenant compte du facteur correctif F proposé par DAVIES a été réalisé à titre indicatif sur un unidirectionnel verre/époxy et un tissu de verre / polyester pour deux longueurs initiales de défaut a_0 : Les résultats obtenus montrent que l'erreur commise en supposant $F=1$ reste inférieure à 5% (cf. annexe B). En conséquence, les facteurs correctifs de grande ouverture ne seront pas pris en compte dans la suite de cette étude.

3.5.1.4. Résultats expérimentaux

Pour les matériaux de la série de base, l'enregistrement des courbes expérimentales (charge/déplacement et émission acoustique/déplacement) a permis de construire les courbes R des différents références étudiées, moyennant la méthode de dépouillement des données présentée précédemment. Ces courbes de résistance à la fissuration $G_{Ic} = f(\Delta a)$ ont été représentées sous la forme de faisceaux pour chaque matériau, les différentes courbes correspondant aux longueurs de défaut initiales a_0 différentes. Les figures 68 et 69 illustrent les résultats obtenus pour les matériaux référencés ZB6958 et non ensimé.

Si les résultats semblent apparemment dispersés, les comportements observés sont visiblement différents et permettent de séparer les 4 matériaux étudiés, ce que l'on constate en superposant les faisceaux de courbes R , comme le montre la figure 70 pour les matériaux ZB6958 et non ensimé. En conséquence, les matériaux seront caractérisés à la fois par leur caractéristique intrinsèque à l'amorçage $G_{Ic}(init)$ et par une courbe R moyenne représentative d'un ensemble d'éprouvettes, ce qui rejoint les conclusions de MARAIS /78/.

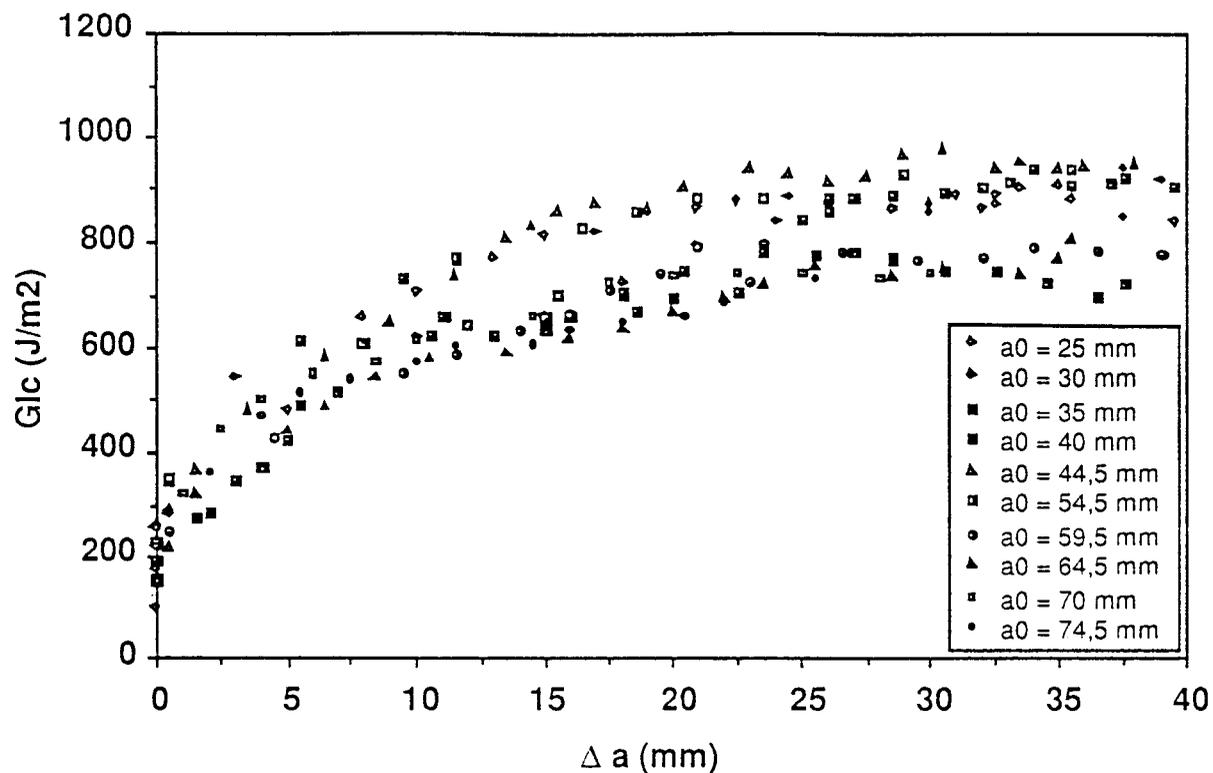


Fig.68: Courbes R du matériau OCF ZB6958

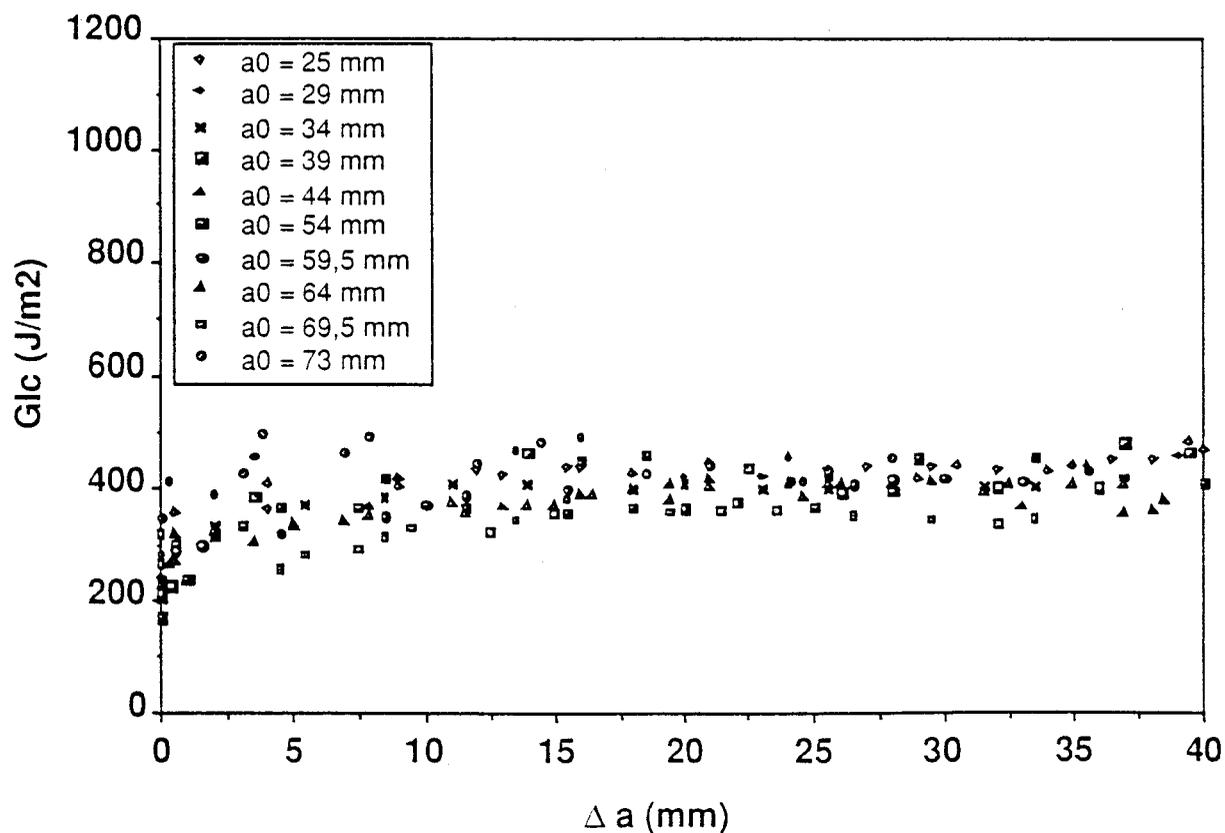


Fig. 69: Courbe R du matériau OCF non ensimé

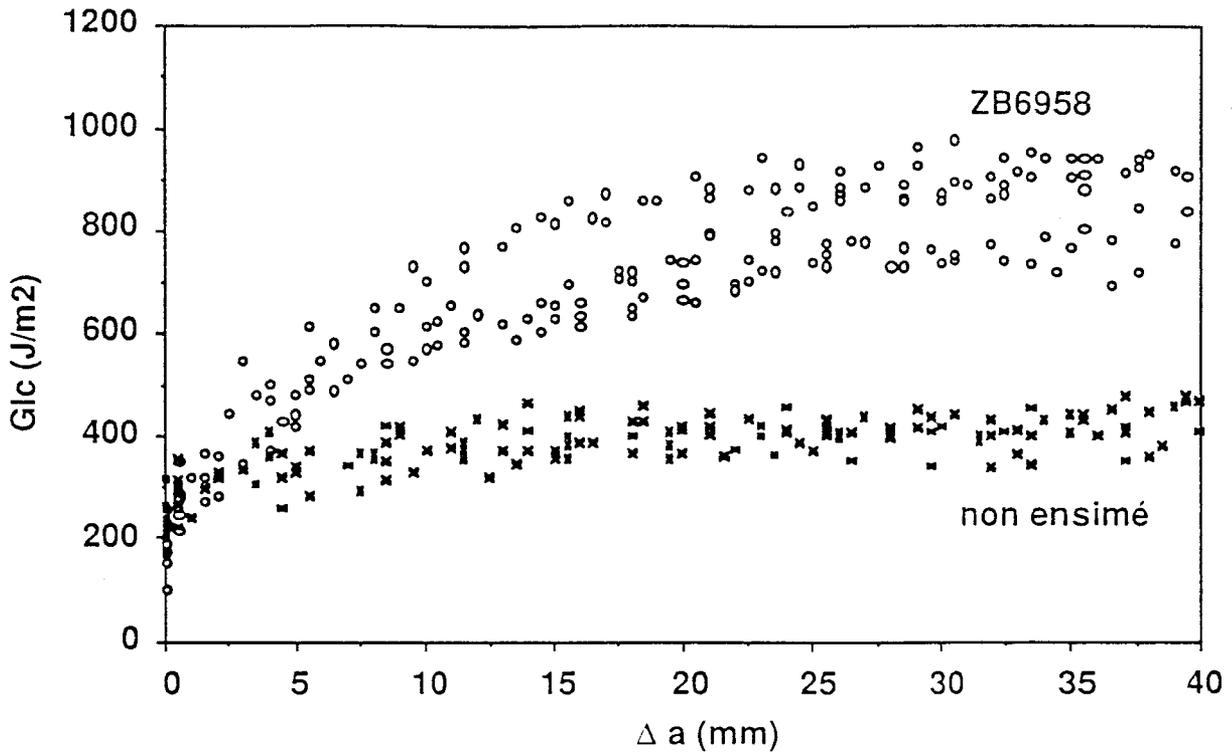


Fig.70: Faisceaux de courbes R des matériaux OCF ZB6958 et non ensimé

Les figures 71 et 72 représentent une superposition des courbes R moyennes des 4 matériaux étudiés en valeurs absolues $G_{Ic} = f(\Delta a)$ ainsi qu'en valeurs corrigées $\Delta G_{Ic} = f(\Delta a)$, de manière à mettre en évidence le comportement en propagation indépendamment de l'amorçage, c'est à dire, l'excès d'énergie $\Delta G_{Ic} = G_{Ic}(\text{prop}) - G_{Ic}(\text{init})$. On en déduit pour chaque matériau deux grandeurs caractéristiques:

- à l'amorçage: $G_{Ic}(\text{init})$,
- en propagation: $\Delta G_{Ic}(\text{prop})$ à l'équilibre, i.e. ici pour $\Delta a = 20$ mm,

qui sont portées sur les histogrammes fig.73 et 74. Les différences observées entre les différents matériaux sont tout à fait significatives, les écarts pouvant aller du simple au triple pour les énergies d'amorçage et au quadruple pour les énergies de propagation.

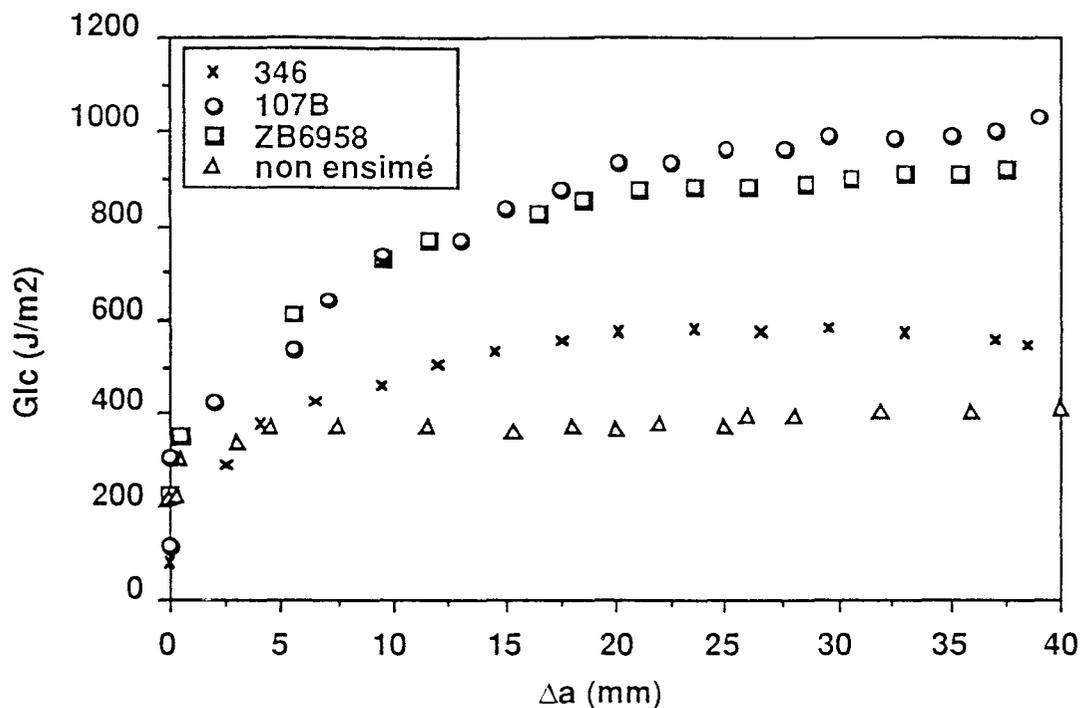


Fig.71: Courbes R moyennes en valeurs absolues des matériaux OCF 346, 107B, ZB6958 et non ensimé

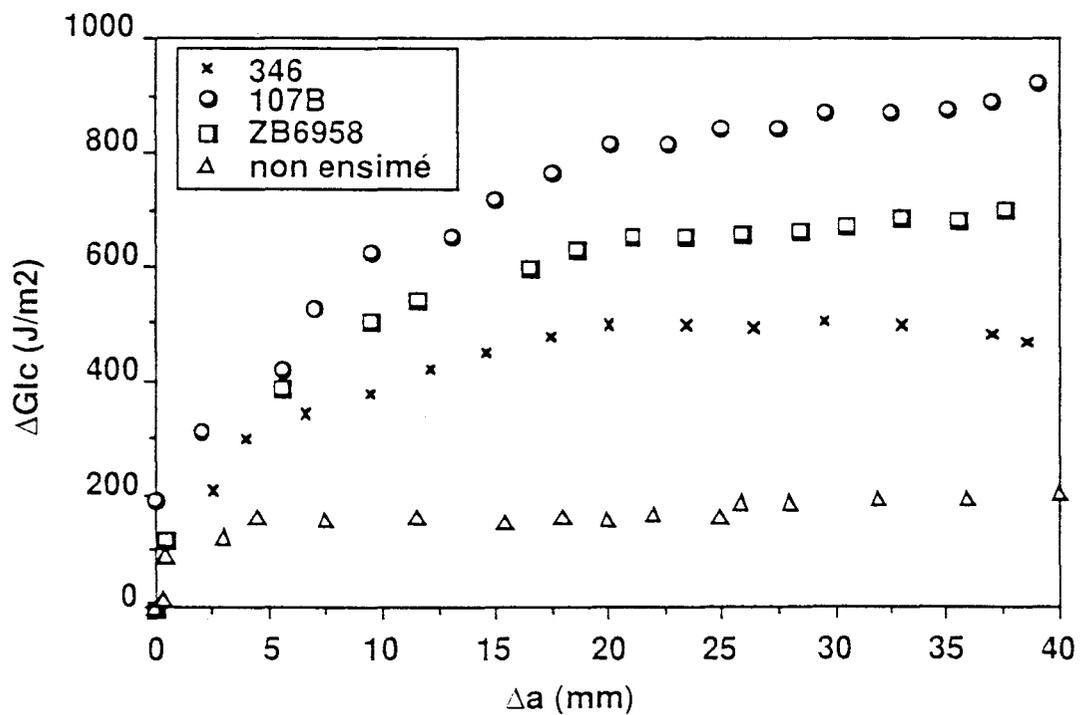


Fig.72: Courbes R moyennes en valeurs corrigées des matériaux OCF 346, 107B, ZB6958 et non ensimé

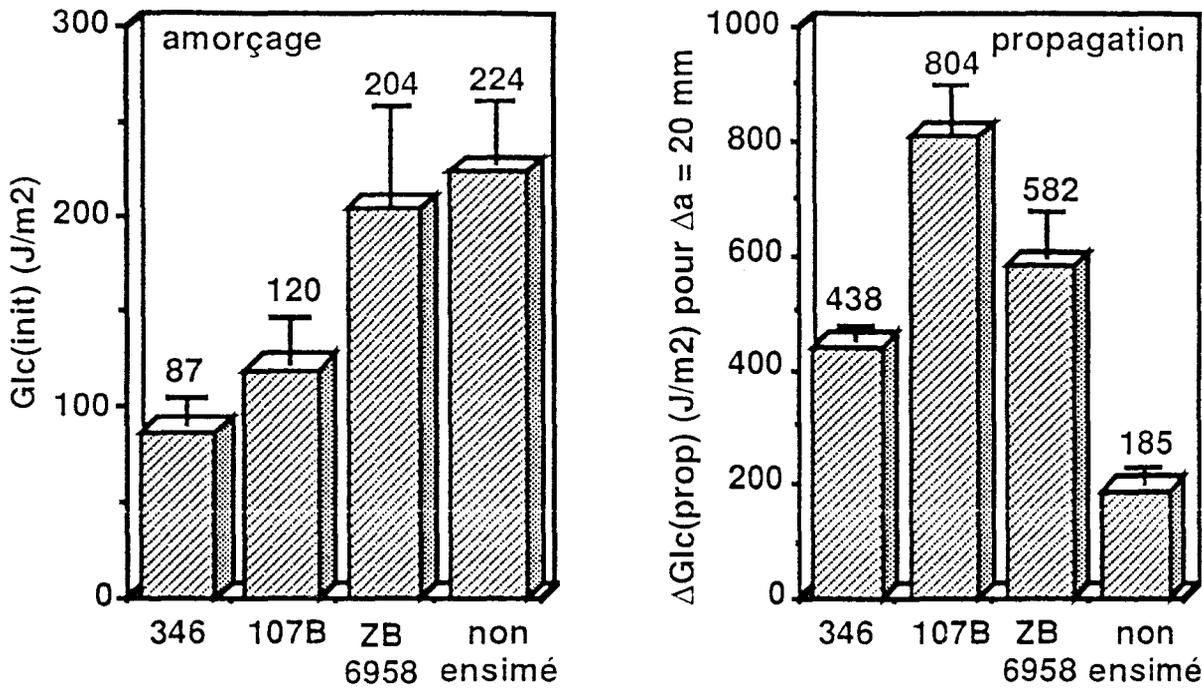


Fig.73 et 74: Energies d'amorçage $G_{Ic}(init)$ et de propagation $\Delta G_{Ic}(prop)$

Dans le but de séparer les différents matériaux entre eux ont également été utilisés d'autres modes de représentation des résultats expérimentaux, évoqués notamment par BENZEGGAGH /63/, BETHMONT /65/ et De CHARENTENAY et al. /90/, qui couplent:

- la longueur de fissure propagée $\Delta a = a - a_0$ et l'ouverture δ , donnant ainsi une notion de cinétique de fissuration,
- le nombre de coups cumulés d'émission acoustique $\log(\Sigma N)$ et l'extension de la fissure $\Delta a = a - a_0$ ou l'ouverture δ ,
- la variation d'énergie $\log(\Delta G_{Ic})$ et le nombre de coups cumulés $\log(\Sigma N)$.

BENZEGGAGH /47/ a ainsi pu définir à l'aide de cette méthode un point de transition permettant de séparer le processus de fissuration d'une éprouvette DCB en deux temps:

- l'un sans ouverture de la tête de fissure, caractérisant une microfissuration,
- l'autre avec ouverture de la tête de fissure, caractérisant la rupture par délaminage.

Il a également déterminé un paramètre constant de la microfissuration provenant du comptage d'impulsions acoustiques (pente de $\log(\Sigma N) = f(\Delta a)$).

Comme on peut le voir sur les courbes traitées à titre d'exemple pour $a_0 = 60$ mm, l'échantillon non ensimé se distingue systématiquement de manière significative des autres matériaux, le classement conservant une certaine logique:

- Pour une ouverture δ donnée, de 20 mm par exemple, la longueur de fissure propagée $\Delta a = a - a_0$ est la plus importante pour le matériau non ensimé (fig.75). Viennent ensuite les matériaux 346 puis ZB6958 et 107B. Cela signifie que la vitesse de fissuration la plus importante est observée pour le matériau non ensimé.

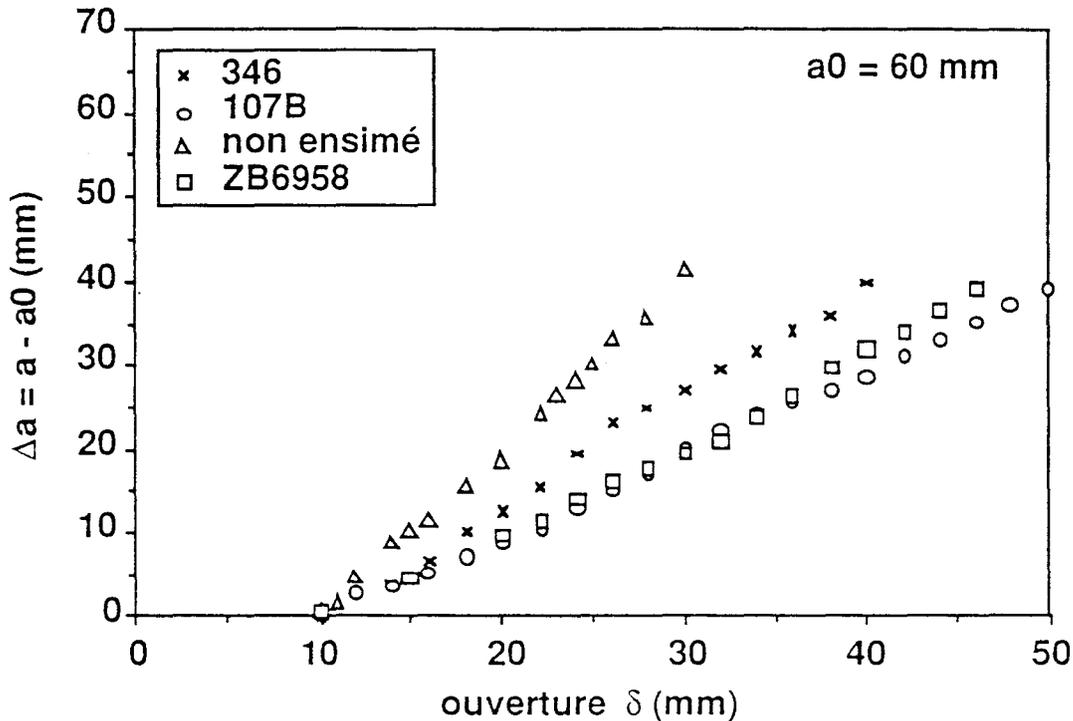


Fig.75: Cinétique de fissuration des matériaux OCF pour $a_0 = 60$ mm

- Le classement des matériaux ainsi obtenu reste cohérent avec celui déjà observé en se basant sur les courbes R corrigées $\Delta G_{Ic} = f(\Delta a)$ (fig.72) ou $\log(\Delta G_{Ic}) = f(\Delta a)$ (fig.76). Pour une extension de fissure donnée, par exemple $\Delta a = a - a_0 = 20$ mm, l'énergie de propagation $\Delta G_{Ic}(\text{prop})$ est la moins importante pour le matériau non ensimé, puis pour les matériaux 346, ZB6958 et 107B.

- De la même manière, les courbes d'émission acoustique cumulée (fig.77) montrent que cette dernière est la moins importante pour le matériau non ensimé pour une extension de fissure Δa donnée de 20 mm par exemple. Les autres matériaux restent relativement groupés.

- Enfin, le graphique $\log(\Sigma N) = f(\log(\Delta G_{Ic}))$, reliant le nombre de coups cumulés à l'excès d'énergie, fait lui aussi ressortir le matériau référencé non ensimé par rapport aux 3 autres matériaux (fig.78).

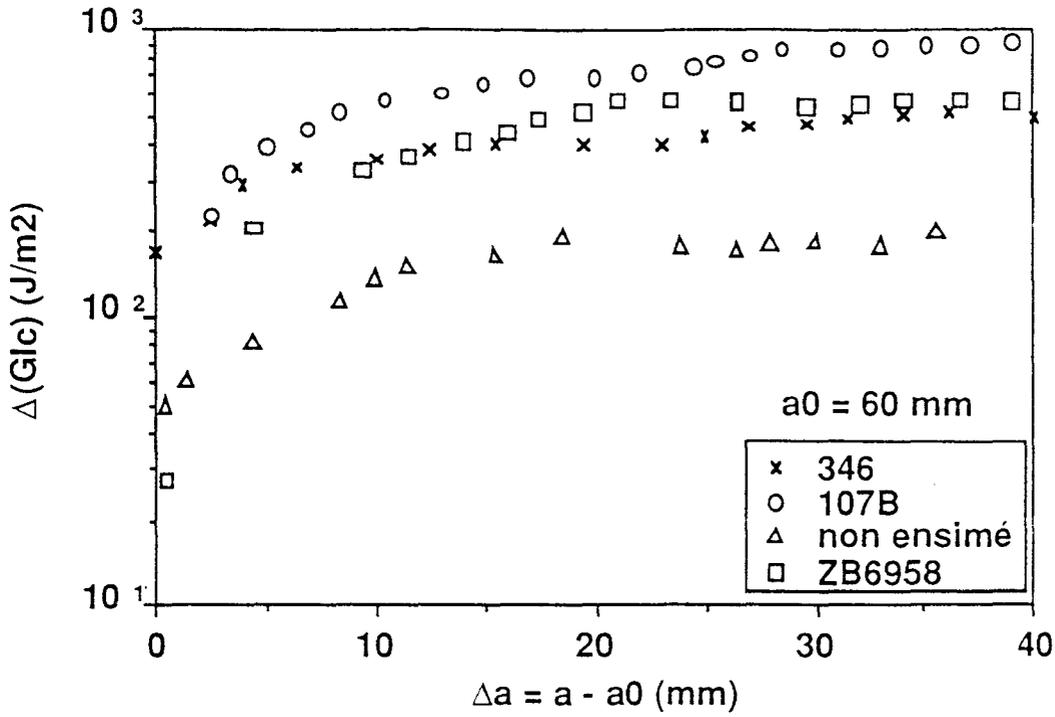


Fig.76: Courbes R moyennes corrigées $\log(\Delta G_{Ic}) = f(\Delta a)$ des matériaux OCF pour $a_0 = 60$ mm

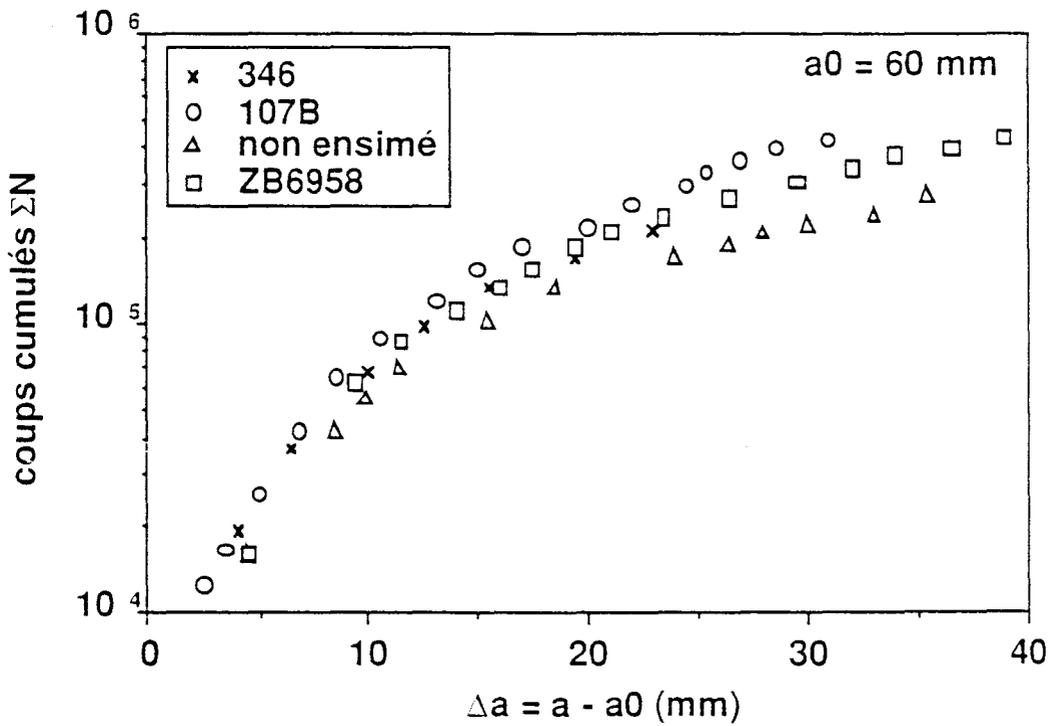


Fig.77: Courbes d'émission acoustique cumulée des matériaux OCF pour $a_0 = 60$ mm

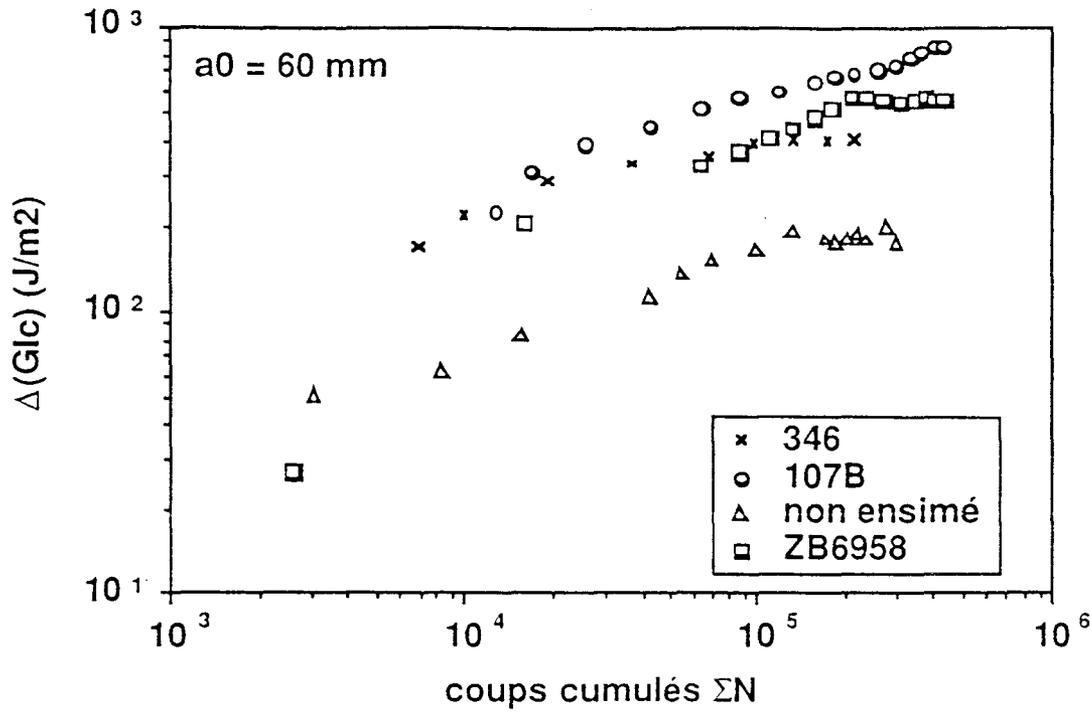


Fig.78: Courbes énergie/émission acoustique cumulée des matériaux OCF pour $a_0 = 60$ mm

Il est également à noter que l'on a vérifié que la longueur de fissure a_0 n'avait aucune incidence sur les relations $\log(\Delta G_{Ic}) = f(\Delta a)$ (fig.79) ou $\log(\Sigma N) = f(\Delta a)$ (fig.80) ni sur la hiérarchie entre les différents matériaux en terme de cinétique de fissuration (fig.81 pour $a_0 = 45$ mm).

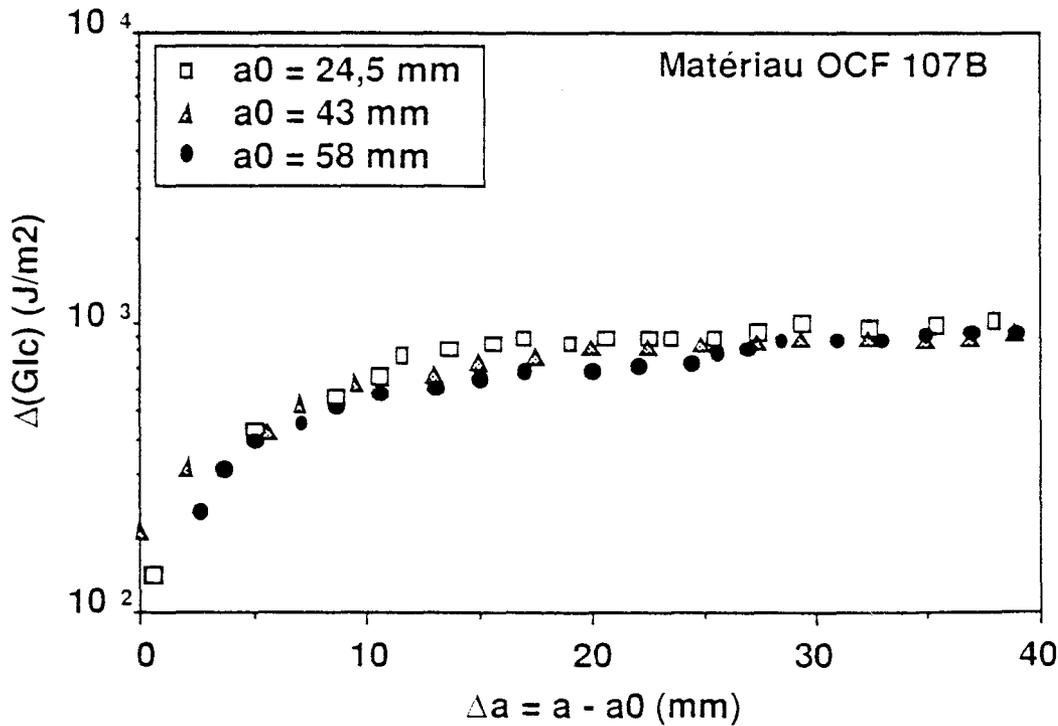


Fig.79: Courbes R moyennes corrigées $\log(\Delta G_{Ic}) = f(\Delta a)$ du matériau OCF 107B pour différents a_0

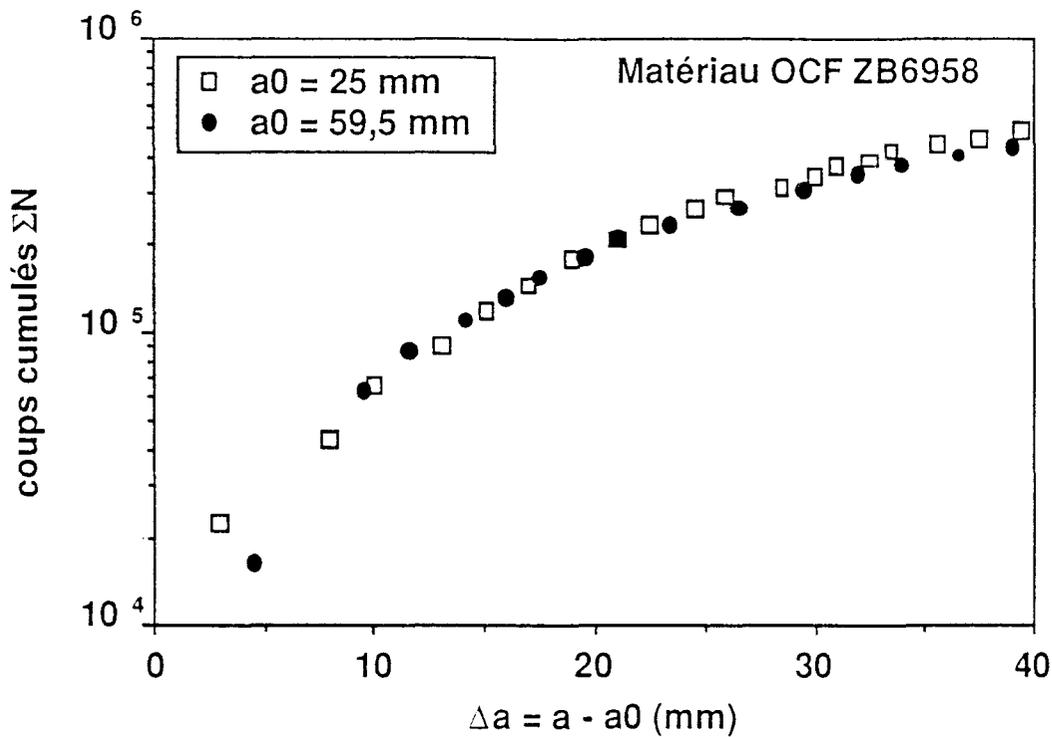


Fig.80: Courbes d'émission acoustique cumulée du matériau OCF ZB6958 pour différents a_0

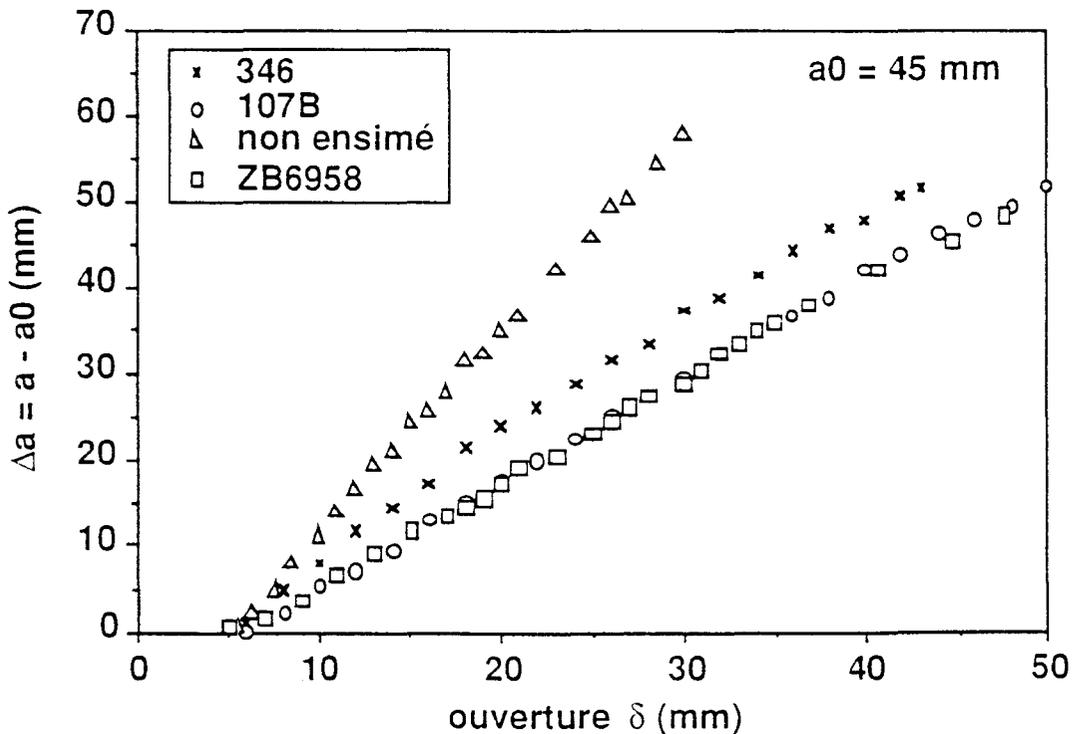


Fig.81: Cinétique de fissuration des matériaux OCF pour $a_0 = 45 \text{ mm}$

Les essais de mécanique de la rupture en mode I ont permis de mettre en évidence l'influence importante de l'interface sur les phénomènes de création et de développement de fissures, qui se traduit par des variations des énergies d'amorçage et de propagation (dans des rapports pouvant atteindre respectivement 2,6 et 4,3) de la cinétique de fissuration et de l'émission acoustique, reflet de l'endommagement du matériau. On remarquera également que la classification obtenue entre les différents matériaux sur la base des énergies d'amorçage est cohérente en valeurs relatives mais inversée par rapport à celle issue des essais de traction transverse sur la base des énergies de premier endommagement.

3.5.2. Mode II

De manière à confirmer cette incidence présumée du mode de sollicitation des échantillons, ont été réalisés des essais de mécanique de la rupture en mode II, qui induisent un chargement en cisaillement de la tête de fissure.

3.5.2.1. Dispositif expérimental

Le matériau de base (plaque avec prédéfaut) est analogue à celui utilisé pour les essais de mode I. Par type de matériau, un minimum de 4 éprouvettes de type ENF (flexion entaillée à une extrémité), comportant une longueur de défaut a_0 constante sont découpées au jet d'eau selon la figure 58 aux dimensions précisées fig.82. La sollicitation en flexion 3 points, générant une sollicitation en cisaillement de la tête de la fissure, est appliquée à l'aide d'un dynamomètre INSTRON 1185 à une vitesse de traverse de 2 mm/min (fig.82).

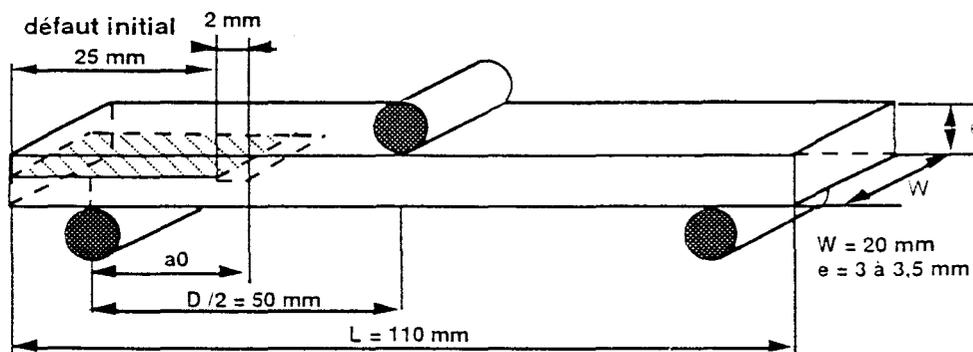


Fig.82: Essai de mécanique de la rupture en mode II sur éprouvette ENF

3.5.2.2. Méthode d'exploitation des données expérimentales

La procédure expérimentale consiste à enregistrer simultanément la charge P appliquée et la flèche δ de l'éprouvette. La figure 83 présente une courbe expérimentale

type obtenue sur une éprouvette ENF. On notera que la fissuration est de caractère instable et qu'en conséquence, la seule grandeur caractéristique qui puisse être déterminée est l'énergie d'amorçage en mode II G_{IIc} .

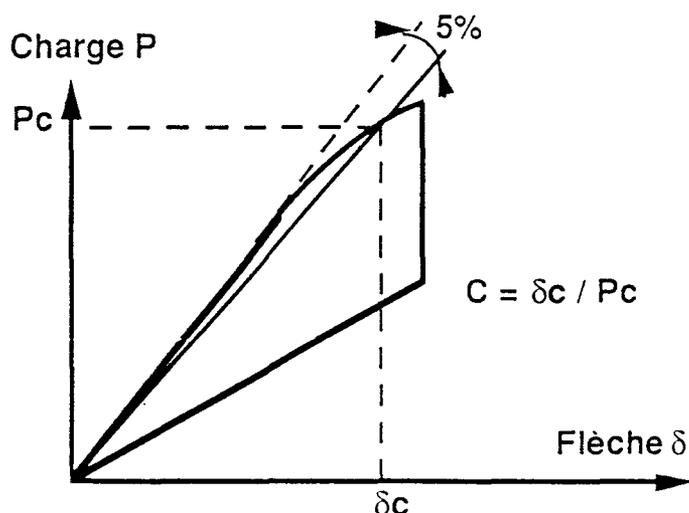


Fig.83: Courbe expérimentale type sur éprouvette ENF

Pour chaque éprouvette, est déterminé un point caractéristique de l'amorçage de la fissuration, correspondant par convention à l'intersection de la courbe $P-\delta$ avec la pente à l'origine moins 5%. La connaissance à cet instant de la charge critique P_c et de l'ouverture critique δ_c permet d'établir le rapport $C=\delta/P$, caractérisant la compliance du matériau à l'amorçage. Compte-tenu alors de la définition /74/ du taux de restitution d'énergie élastique G et de celle de la compliance C d'après la théorie des poutres:

$$G = \frac{P^2}{2W} \frac{dC}{da} \qquad C = \frac{2 D^3 + 3 a^3}{8 E W (e/2)^3}$$

le taux critique de restitution d'énergie élastique en mode II (énergie d'amorçage) s'écrit:

$$G_{IIc} = \frac{9 P^2 C a^2}{2 W (2 D^3 + 3 a^3)}$$

où C est la compliance, W la largeur de l'éprouvette, P la charge, a la longueur initiale de la fissure, D la distance entre appuis et e l'épaisseur.

3.5.2.3. Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus sur les 4 matériaux 346, 107B, ZB6958 et non ensimé sont reportés sur l'histogramme fig.84. Les énergies d'amorçage G_{IIc} des matériaux extrêmes

varient dans un rapport 2,6, analogue à celui relevé en mode I pour les énergies d'amorçage G_{Ic} .

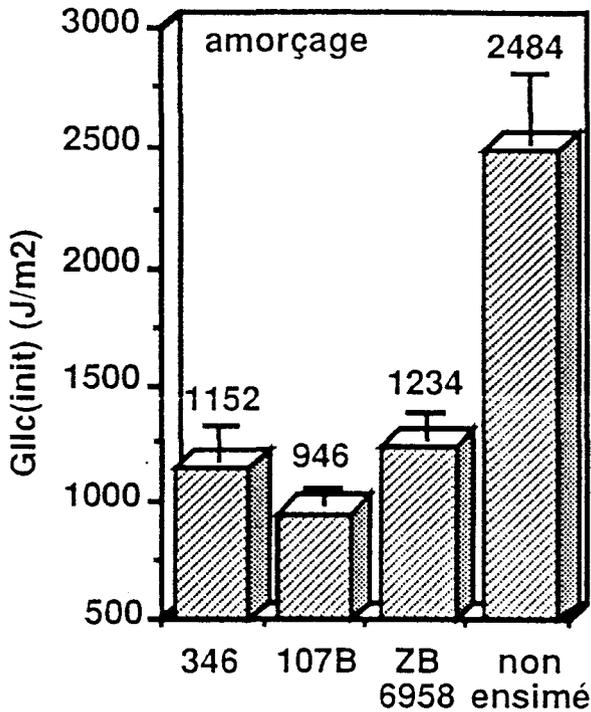


Fig.84: Energies d'amorçage G_{IIc}

Les valeurs relativement élevées des énergies d'amorçage G_{IIc} s'expliquent par le fait que, pour un matériau donné, le mode de sollicitation le plus pénalisant est le mode I (ouverture), le mode II (cisaillement) se révélant moins préjudiciable. Par ailleurs, on notera ici l'énergie d'amorçage très élevée du matériau non ensimé, atteignant le double de celles des matériaux 346 et 107B, ce qui confirme les résultats de mode I pour lesquels l'échantillon non ensimé se distinguait systématiquement des autres références et présentait l'énergie d'amorçage la plus élevée. La position relative du matériau ZB6958 est a contrario fondamentalement différente de celle obtenue précédemment en mode I. Il est par ailleurs important de remarquer que la hiérarchie entre les matériaux issue des essais de mode I n'est pas exactement conservée pour le mode II. En revanche, on retrouve, pour ce mode de cisaillement amorcé sur défaut artificiel, la même classification des 4 matériaux que celle déjà obtenue pour les essais de flexion 3 points sur appuis rapprochés, faisant intervenir une sollicitation en cisaillement interlaminaire (sans amorce).

On retiendra que le mode de sollicitation (mode I ou mode II) peut modifier légèrement la position relative des différents matériaux. Il est intéressant de noter à ce titre que les essais faisant intervenir un mode de sollicitation en cisaillement similaire (mode II et cisaillement interlaminaire) conduisent à une classification analogue des matériaux.

3.6. Fractographie

Une observation au microscope électronique à balayage des différents faciès de rupture (en cisaillement interlaminaire, traction transverse, mode I et mode II) a permis d'obtenir des informations sur le type de rupture fragile ou ductile, adhésive ou cohésive des échantillons, qui sont à rapprocher des valeurs expérimentales des différentes grandeurs caractéristiques mesurées. Les planches fractographiques correspondantes sont reportées en annexe C. Afin de juger de la pertinence de ce type d'analyse, l'idée directrice est ici:

* pour les matériaux de la série de base OCF, de comparer les faciès de rupture des 2 matériaux (spécifique époxy 346 et non ensimé) présentant des comportements extrêmes, notamment en mode I à l'amorçage, puis de faire intervenir le cas échéant un troisième matériau de comportement intermédiaire (107B),

* pour les matériaux de la série complémentaire VETROTEX, d'une part de comparer les faciès de rupture des matériaux à ensimage polyvalent (P122) et spécifique époxy (P139), et d'autre part de préciser l'influence de la présence de l'agent mouillant (P139+BYK).

Série OCF

Que ce soit pour les éprouvettes rompues en cisaillement interlaminaire (planches 1 et 2) ou en traction transverse (planches 3 et 4), on note:

- pour le matériau 346, une rupture fragile de la matrice, de type adhésif, avec fissuration en gros morceaux des fibres lisses et des décohésions interfaciales,
- pour le matériau non ensimé, une rupture plus ductile, de type cohésif, avec une matrice fissurée en très fines languettes et talus, ainsi que des fibres recouvertes de résine, laissant supposer une bonne adhésion fibre/matrice, ce qui confirme notamment la haute résistance au cisaillement interlaminaire de ce matériau,
- pour le matériau 107B, un faciès intermédiaire avec une rupture à caractère fragile, de type plutôt adhésif, des fibres nues mais une matrice fissurée en petit blocs, languettes massives et rivières.

Les faciès de mode I sont caractérisés par (planches 5, 6 et 7):

- pour le matériau 346, une rupture de type fragile avec localement quelques rivières et talus mais des fibres très majoritairement nues,
- pour le matériau non ensimé, une rupture présentant localement un type fortement ductile et cohésif avec des fibres recouvertes de fins filaments de résine succédant brutalement à des fibres nues,

- pour le matériau 107B, un type de rupture plutôt fragile et adhésif, avec une résine fissurée en rivières régulières et des fibres nues.

On notera qu'il n'existe aucune différence entre les zones d'amorçage des différents matériaux au droit de l'extrémité du film de Tedlar®). L'amorçage se fait indifféremment sur fibres, sur pont de résine ou sur porosités.

En somme, il apparaît pour les 3 premiers modes de sollicitation étudiés, que l'analyse fractographique permet éventuellement de séparer le matériau non ensimé des matériaux 346 (ensimage spécifique époxy) et 107B (ensimage polyvalent), mais trouve ses limites si l'on cherche à différencier entre eux ces deux matériaux.

Les limites de la méthode sont également mises en évidence si l'on considère les faciès de rupture en mode II des matériaux 346 et non ensimé: Quoique ces échantillons présentent des comportements extrêmes par excellence, avec des énergies d'amorçage G_{IIc} variant du simple au double, aucune différence n'est perceptible sur les fractographies (planches 8 et 9).

Série VETROTEX

Dans le cas d'une sollicitation en cisaillement interlaminaire mais d'une rupture en flexion dans la zone tendue (planches 10 et 11), l'analyse des faciès de rupture ne permet pas de distinguer de manière nette les trois matériaux. Le faciès de rupture du matériau P122, essentiellement caractérisé par des fibres nues, se distingue néanmoins légèrement de ceux des matériaux P139 et P139+BYK, où apparaissent de multiples blocs et des languettes de résine relativement réguliers. La présence de l'agent mouillant BYK se traduit par une rupture à tendance plus ductile induisant la formation de languettes plus effilées.

Dans le cas d'une sollicitation en traction transverse, les aspects des faciès de rupture des matériaux P122 et P139 sont en tout point similaires et caractéristiques d'une rupture adhésive fragile. Le matériau P139+BYK en revanche laisse apparaître une rupture plutôt cohésive et plus ductile avec une matrice fissurée finement et régulièrement (planches 12 et 13).

L'analyse fractographique n'a pas permis ici de séparer un matériau à ensimage polyvalent (P122) d'un matériau à ensimage spécifique époxy (P139) (rupture adhésive fragile). La présence de l'agent mouillant BYK induit des faciès de rupture plutôt ductiles et cohésifs.

En conclusion, l'analyse fractographique reste un outil à utiliser avec beaucoup de prudence en matière de qualification et quantification de la qualité de l'interface fibre/matrice. S'il permet en effet éventuellement de distinguer pour certains modes de sollicitation des comportements extrêmes, il manque cruellement de finesse pour discriminer des nuances plus proches.

3.7. Conclusion

L'ensemble des essais réalisés sur matériaux unidirectionnels:

- spectroscopie mécanique,
- cisaillement interlaminaire,
- traction transverse,
- mécanique de la rupture,
- fractographie,

a permis de préciser la sensibilité des diverses méthodes expérimentales au paramètre "interface" et de mettre en évidence certaines grandeurs caractéristiques susceptibles d'être influencées de manière conséquente par une modification de la qualité de la zone interfaciale dans des proportions dépassant parfois 100%.

On retiendra notamment que:

- la spectroscopie mécanique donne des informations sur la structure de l'interphase sans corrélation particulière avec la notion de résistance,
- le cisaillement interlaminaire en flexion 3 points sur appuis rapprochés, bien que largement utilisé reste peu fiable et peu sélectif,
- la fractographie n'est pas nécessairement significative,

mais qu'en revanche:

- les essais de traction conventionnels, associés à une analyse de l'émission acoustique du matériau, conduisent à déterminer deux paramètres hautement sensibles à l'interface fibre/matrice, correspondant aux premières décohésions: allongement au premier endommagement et énergie de premier endommagement,
- la mécanique de la rupture permet de séparer les mécanismes d'amorçage et de propagation de fissures sur lesquelles la qualité de l'interface a une influence spécifique et très prononcée.

Ces deux dernières méthodes donnent des résultats très prometteurs, qui laissent envisager une utilisation possible comme techniques de caractérisation de l'interface fibre/matrice.

L'interprétation des résultats, multiples et quelquefois d'apparence contradictoire, doit permettre de définir les mécanismes de contribution de l'interface à la cohésion du composite, notamment en fonction:

- du mode de sollicitation appliqué,
- de l'environnement hydrothermique,
- de la complexité géométrique du renfort.

IV - DISCUSSION : Mécanismes de contribution de l'interface à la cohésion du matériau et paramètres d'influence

Sur la base des résultats présentés précédemment, on cherchera ici à préciser de quelle manière s'effectue la contribution de l'interface à la cohésion du composite et à cerner les paramètres d'influence principaux.

On discutera notamment dans un premier temps les influences respectives du mode de sollicitation et de l'environnement hydrothermique sur les mécanismes d'amorçage et de propagation de fissures en relation avec l'interface fibre/matrice. On s'efforcera de relier les comportements observés à la structure de l'interphase.

On verra dans un second temps dans quelle mesure il est possible d'étendre les résultats obtenus à des composites multicouches de structure plus complexe mettant ainsi en évidence l'influence de la géométrie du renfort (cas des tissus).

On cherchera enfin de quelle manière la participation de l'interface, définie au moyen d'essais simples sur éprouvettes plates unidirectionnelles, peut contribuer à expliciter les mécanismes d'endommagement et le comportement de pièces industrielles (tubes bobinés) dans le cas de sollicitations biaxiales faisant intervenir différentes lois de chargement à court terme ou long terme.

L'ensemble devrait permettre en outre de recommander une méthode pertinente de caractérisation de l'interface fibre/matrice utilisable dans des contextes tant scientifiques qu'industriels.

La première étape de la discussion porte sur les composites à renforts unidirectionnels. L'idée directrice est ici d'effectuer un test de cohérence des résultats en comparant les comportements des 2 matériaux extrêmes 346 (à ensimage spécifique époxy) et non ensimé, puis en faisant intervenir le cas échéant un troisième matériau intermédiaire 107B (à ensimage polyvalent), sur la base de certaines hypothèses concernant les mécanismes de contribution de l'interface à la cohésion du composite.

Le tableau fig.83 présente une synthèse des tendances observées:

Essai	Matériau		
	346	non ensimé	107B
MLER mode I			
amorçage	aisé -	difficile +	intermédiaire
propagation	difficile +	aisé -	très difficile ++
cinétique	lente -	rapide +	très lente --
émission acousti.	importante +	faible -	très importante ++
faciès de rupture	rupture de type fragile, fibres nues, localement rivières et talus	rupture localement de type ductile, fibres avec filaments de résine	rupture de type fragile, fibres nues, rivières régulières
MLER mode II			
amorçage	aisé -	difficile +	très aisé --
faciès de rupture	résine fissurée en blocs réguliers et languettes	résine fissurée en fines languettes régulières	
DMTA			
"mobilité"	réduite -	importante +	intermédiaire
Cisaillement			
résistance	faible -	élevée +	médiocre --
faciès de rupture	rupture fragile, fibres nues, décohésions, morceaux de résine	rupture ductile (fines languettes), fibres couvertes de résine	fibres nues, résine fissurée en blocs
Traction trans			
allong [†] critique	élevé +	faible -	intermédiaire
microfissuration	faible -	élevé +	intermédiaire
faciès de rupture	rupture fragile, fibres nues, décohésions, morceaux de résine	rupture ductile (talus, fines languettes), fibres couvertes de résine	fibres nues, résine fissurée en grosses languettes. rivières

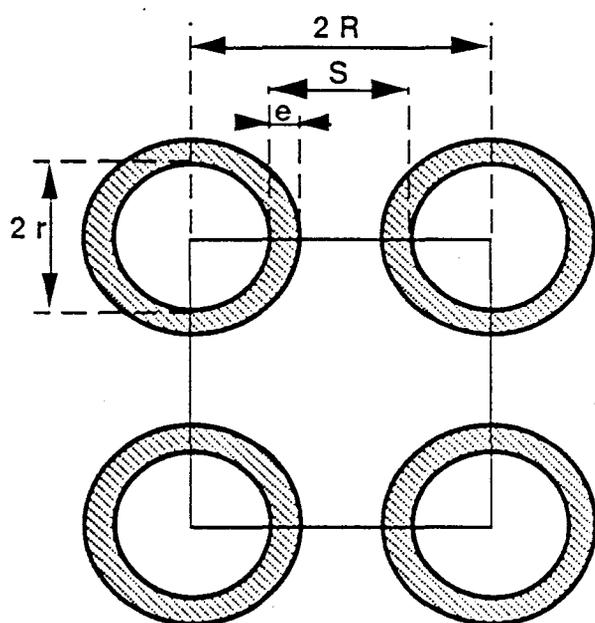
Fig.85: Synthèse des tendances relevées sur les composites unidirectionnels verre/époxy OCF 346, 107B et non ensimé

4.1. Influence des ensimages sur la structure de l'interphase

Le rôle des agents de couplage présents dans la solution d'ensimage est d'assurer l'ancrage verre/résine, par le biais notamment de liaisons chimiques covalentes ou autres. Aussi les ensimages sont-ils susceptibles de modifier localement la structure de la résine au voisinage des fibres de verre, en terme par exemple de densité de réticulation du réseau interfacial (rigidification ou plastification de l'interphase).

L'épaisseur "e" de cette zone interfaciale, de structure et de constitution différentes de celles de la résine polymère, est généralement considérée comme

atteignant 0,5 à 1 microns /44,51/. Or un calcul simple montre qu'un composite unidirectionnel verre/époxy, caractérisé par un taux massique de fibres de 75% en masse (soit 58% en volume) et par des filaments de diamètre $2r = 17 \mu\text{m}$ disposés en carré, présente un espace interfibres S de $2,8 \mu\text{m}$, largement inférieur au diamètre des renforts (fig.86). Dans cette configuration, le volume d'interphase représente 7 à 14% du volume total de matériau composite, soit encore 17% à 34% du volume de matrice. L'interphase constitue donc une part non négligeable de la matrice constitutive du matériau composite. Ceci explique que les propriétés caractéristiques de cette dernière puissent être modifiées de manière sensible par la présence d'un ensimage, et que ces modifications puissent être mises en évidence par une analyse des spectres mécaniques.



Fraction volumique de renfort

$$V_f = \frac{\pi}{4} \left(\frac{r}{R} \right)^2$$

Espace interfibres

$$S = 2(R - r)$$

Fraction volumique d'interphase

$$V_i = \frac{\pi}{4} \frac{e(2r + e)}{R^2}$$

Fig.86: Calcul de la fraction volumique d'interphase

Les écarts de température de transition vitreuse, relativement conséquents car atteignant 20°C , peuvent ainsi directement être reliés à une modification locale du degré de réticulation de la résine au voisinage des fibres, sachant que les échantillons testés présentent la même histoire thermomécanique. On rappellera d'ailleurs que les travaux de DROWN et DRZAL /5/ confirment cette influence possible d'un ensimage sur la température de transition vitreuse des composites, dans le mesure où une chute de T_g de 72°C est relevée entre une résine époxy pure et la même résine comportant 25% d'ensimage de type silane réactif (fig.20).

L'élévation de température de transition vitreuse due à l'ensimage des fibres de verre avec un silane réactif, observée dans notre cas, peut en revanche paraître a priori surprenante si l'on fait l'hypothèse d'un déplacement de la stoechiométrie

résine/durcisseur, qui engendrerait plutôt un effet de "plastification", de réduction de la densité de réticulation locale de la matrice, dû par exemple à un défaut de groupements époxy ou amines. Il faut néanmoins rappeler ici les travaux de ECKSTEIN /51/ montrant que l'utilisation d'un silane réactif avec la matrice favorisait la formation d'une interphase "rigide" (i.e. présentant une température de transition vitreuse supérieure à celle du polymère initial) sous réserve d'employer une solution ensimante concentrée en silane, ainsi que ceux de DUFRESNE et LACABANNE /44/ ayant mis en évidence des tendances analogues aux nôtres. C'est donc l'hypothèse d'une augmentation de la densité de réticulation de la résine qu'il conviendrait de retenir dans notre cas. Ce phénomène peut raisonnablement être expliqué de deux manières:

1) L'agent de couplage silane assurant la liaison verre/résine, constitué de chaînes moléculaires courtes, a une masse molaire entre noeuds (de l'ordre de 50 g.mol^{-1}) nettement plus faible que celle de la résine époxy DGEBA (de l'ordre de 380 g.mol^{-1}), ce qui engendre un effet de surréticulation autour du renfort (création d'une gaine surréticulée).

2) La matrice étant initialement légèrement sous-réticulée (la température de transition vitreuse continue à augmenter lors de recuits) et les groupements fonctionnels des silanes plus réactifs que ceux du système résine / durcisseur, une augmentation locale du degré de réticulation se produit au voisinage du renfort. Cette hypothèse est confirmée en particulier par la position relative du matériau 107B, qui présente la température de transition vitreuse la plus élevée et un ensimage polyvalent à base d'un agent de pontage que l'on sait nettement plus réactif que le durcisseur.

Les différences de température de transition vitreuse notées entre ensimages de natures différentes peuvent quant à elles s'expliquer soit par des réactivités différentes des agents de couplage silane induisant des degrés de réticulation différents, soit encore par des spécificités des agents collants susceptibles de jouer un rôle plastifiant.

On notera également avec intérêt l'absence de dédoublement du pic d'amortissement correspondant à une éventuelle transition propre à l'interphase, et en revanche, l'existence dans certains cas d'un élargissement de ce même pic. Ce constat pourrait venir conforter l'hypothèse, avancée par certains /5/ de l'existence d'un gradient de degré de réticulation - et par conséquent, d'un gradient de propriétés - de la zone interfaciale, plutôt que celle de la présence d'une interphase bien définie (fig.87).

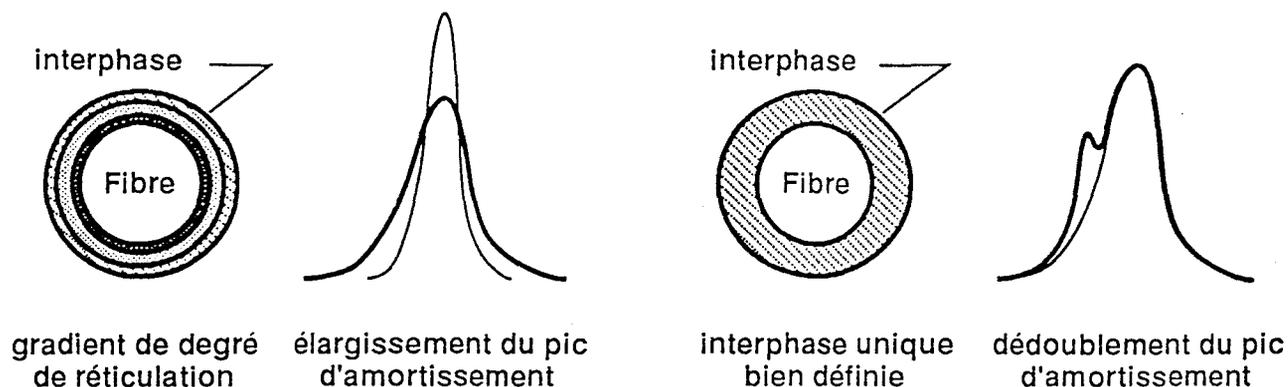


Fig.87: Notion de gradient de degré de réticulation

Conformément aux assertions de certains auteurs [44, 46 à 50], il serait également possible, sur la base de critères tels que l'amortissement à la température de transition vitreuse ou de chute de module de conservation, de hiérarchiser les matériaux en terme de densité de réticulation du réseau interfacial, de rigidité de l'interphase et de mobilité interfaciale: Les références 346, 107B, ZB6958 et non ensimé présentent ainsi des mobilités moléculaires croissantes. On notera cependant que cette hiérarchie ne correspond pas à celle définie sur la base des températures de transition vitreuse, où les matériaux 107B, 346, ZB6958 et non ensimé présentent des densités de réticulation décroissantes. Les positions relatives des matériaux 346 et 107B sont en particulier à remarquer.

Ce constat amène donc à penser qu'il est raisonnable de faire une distinction entre d'une part des notions de densité des points de réticulation du réseau interfacial et d'autre part des notions de flexibilité/rigidité des mailles du réseau. Cette approche est d'ailleurs suggérée par les travaux de HALARY et al. [91] sur différents réseaux époxy modèles (denses à mailles rigides, denses à maille flexible, lâche à mailles rigides, lâches à mailles flexibles). Ces deux facteurs caractéristiques du réseau interfacial influencent à la fois la température de transition vitreuse et l'amortissement des matériaux, avec possibilité de neutralisation totale ou partielle des effets l'un par l'autre ou de synergie. On pourrait ainsi supposer pour le matériau 107B à ensimage polyvalent - et par opposition au matériau 346 à ensimage spécifique époxy - un haut degré de réticulation du réseau interfacial avec néanmoins des mailles flexibles autorisant des mouvements locaux de forte amplitude générant d'importantes dissipations d'énergie par frottement donc un amortissement $\tan\delta T_g$ important.

En conclusion, les études de spectroscopie mécanique permettent d'obtenir des renseignements intéressants concernant la structure et le comportement viscoélastique de la zone interfaciale.

Il est néanmoins important de noter que le module complexe des composites - et les notions de température de transition, d'amortissement et de module caoutchoutique qui en découlent - est lié à des notions de déformation et de viscoélasticité dans le domaine des faibles allongements, mais en aucune manière à une notion de résistance (rupture, d'endommagement).

4.2. Influence du mode de sollicitation

4.2.1. Résistance au cisaillement interlaminaire

Sur la base des résultats de cisaillement interlaminaire, il apparaît que le matériau non ensimé présente une remarquable résistance, supérieure de 20% et 11% à celle des deux matériaux ensimés 346 (spécifique époxy) et ZB6958 (développement de laboratoire), et plus encore à celle du matériau 107B (polyvalent) qui est caractérisé par les propriétés mécaniques les plus médiocres. Si la position relative des différents matériaux ensimés entre eux semble cohérente, celle du matériau non ensimé ne laisse pas de surprendre - quoique confirmée par les résultats obtenus chez les fabricants de fibres de verre /92/ - suggérant en effet une bonne adhésion fibre/matrice. L'analyse fractographique vient d'ailleurs confirmer ce dernier point, les faciès de rupture du non ensimé étant caractérisés par des fibres totalement recouvertes de résine finement fissurée: Il s'agit d'une rupture cohésive suggérant que la résistance de la matrice est inférieure à celle des liaisons interfaciales, et qui est à opposer aux ruptures adhésives des matériaux 346 (spécifique époxy) et 107B (polyvalent) par exemple.

Il est bon néanmoins de souligner ici la multiplicité des rôles et la complexité de constitution des ensimages. Si les agents de pontage visent en effet à renforcer l'adhésion fibre/matrice et au-delà à améliorer la résistance mécanique du matériau, les lubrifiants servent à la fois à protéger les filaments de verre et à faciliter, voire même parfois permettre, la mise en oeuvre, mais ont également inévitablement pour conséquence de gêner la liaison verre/résine. Sachant qu'une absence d'ensimage signifie aussi une absence de lubrifiant, on peut alors comprendre qu'un matériau non ensimé puisse présenter, dans un environnement "sec", une bonne adhésion fibre/matrice et par là même une remarquable résistance au cisaillement interlaminaire, nettement supérieures à celles des matériaux ensimés, donc lubrifiés.

Il faut savoir aussi qu'en l'absence d'ensimage, le contact fibre/matrice se fait directement de manière plutôt homogène et uniforme. En revanche, l'apport d'un ensimage, dispersion de divers composants dont des agents couplants silanes, permet

certes la création de liaisons chimiques entre la résine et le renfort au moyen de molécules de silanes, mais de manière localement imparfaite, relativement hétérogène, ce qui a pour effet de générer des points faibles au sein du matériau. On rappellera à ce titre ici certains résultats obtenus par JONES et al. /32/ ou DESAEGER et al. /34/ à l'issue d'essais de fragmentation sur monofilaments ou par des fournisseurs de fibres de verre /92/ au moyen de tests de pull-out, montrant que des fibres de verre ou de carbone non ensimées peuvent présenter des résistances interfaciales au cisaillement nettement supérieures à celles des mêmes fibres ensimées.

On retiendra que les ensimages confèrent à la zone interfaciale une résistance au cisaillement plus faible, engendrant des ruptures adhésives, à opposer aux ruptures cohésives des matériaux non ensimés qui s'accompagnent de résistances supérieures. Ceci ne doit cependant en aucun cas préjuger, comme on le verra, des comportements respectifs de ces matériaux dans des environnements plus agressifs (en présence d'eau par exemple).

4.2.2. Traction uniaxiale

Les essais de traction transverse ont conduit à séparer les grandeurs caractéristiques de l'interface fibre/matrice (allongement et énergie au premier endommagement), définies sur la base de l'analyse des émissions acoustiques du matériau, des grandeurs non caractéristiques (propriétés à la rupture et module) car faisant intervenir d'autres paramètres que la seule interface.

Sur la base des paramètres sensibles à la qualité de l'interface/interphase, les résultats obtenus semblent confirmer l'hypothèse d'une interphase fragile du matériau non ensimé, caractérisée par des liaisons certes hautement résistantes mais faiblement déformables: L'allongement critique de premier endommagement est en effet le plus faible pour ce matériau, ce qui reflète outre une faible déformabilité un taux d'endommagement élevé. En revanche, le matériau 346 à ensimage spécifique époxy présenterait une interphase plus ductile et un allongement critique plus élevé, l'ensimage silane engendrant la formation de liaisons verre/résine par l'intermédiaire de molécules de silane présentant une certaine longueur, une certaine déformabilité donc une certaine faculté d'accommodation en cas de sollicitation. Les résultats obtenus en terme d'énergies de premières décohésions confirment un endommagement précoce du matériau non ensimé mais tardif en revanche pour le matériau 346 (spécifique époxy).

On retiendra que les ensimages ont pour effet d'accroître le potentiel de déformation des matériaux avant rupture (premières décohésions).

4.2.3. Mécanique de la rupture

Les résultats de mécanique de la rupture ont mis en évidence pour le matériau 346 (spécifique époxy) des énergies d'amorçage de fissures $G_{Ic}(\text{init})$ ou $G_{IIc}(\text{init})$ et une cinétique de propagation inférieures, une énergie de propagation $\Delta G_{Ic}(\text{prop})$ et une émission acoustique cumulée supérieures à celles du matériau non ensimé. On retiendra notamment des variations dans un rapport 2,6 (en mode I) et 2,2 (en mode II) pour les énergies d'amorçage et 2,4 pour les énergies de propagation entre matériau non ensimé et matériau spécifique époxy.

Or, l'étude bibliographique a montré que la qualité de l'interface et la résistance de la liaison fibre/matrice pouvaient avoir une incidence significative sur la croissance de la zone endommagée en fond de fissure, et donc sur les propriétés caractéristiques de l'amorçage et de la propagation de fissures.

La phase d'amorçage de fissures sur prédéfaut ne fait cependant pas intervenir cette notion de zone endommagée, due à la propagation préalable de microfissures de part et d'autre ou en avant de la fissure principale. Ce seraient plutôt des notions de résistance de la liaison interfaciale qui expliqueraient la facilité d'amorçage du matériau 346 (spécifique époxy) et inversement la difficulté d'amorçage du non ensimé. Les résultats obtenus en cisaillement interlaminaire, traction transverse ou fractographie viennent d'ailleurs conforter cette hypothèse. On noterait ainsi pour le non ensimé une interphase caractérisée par des liaisons fibres/matrice mécaniquement très résistantes dues à un contact direct entre résine et renfort en l'absence de ponts silanes. La résistance de l'interface étant alors supérieure à celle de la matrice, la rupture observée est de type cohésif, i.e. au sein de la matrice et non pas à l'interface. A l'inverse, la résistance plus faible des liaisons interfaciales du 346 engendrerait une rupture de type adhésif.

La phase de propagation de fissures est en revanche fortement tributaire de la formation en tête d'entaille d'une zone endommagée plus ou moins étendue, plus ou moins fissurée, et peut être caractérisée par une résistance à la fissuration (énergie de propagation), une cinétique de fissuration et un taux d'endommagement (émission acoustique cumulée). Le matériau 346 à ensimage spécifique époxy développerait en tête de la fissure principale une zone endommagée de taille plus importante et de densité de fissures plus forte que le non ensimé, en raison d'une adhésion fibre/matrice meilleure de ce dernier matériau (confirmée par les essais de cisaillement et l'analyse des faciès de rupture). Cette hypothèse est confirmée par une émission acoustique

cumulée, donc un taux d'endommagement global, plus importante pour le matériau 346 que pour le non ensimé. Le développement d'une zone endommagée de taille conséquente permet la relaxation locale des concentrations de contraintes, ce qui engendre une augmentation de la résistance à la fissuration et en parallèle la diminution de la vitesse de propagation de la fissure principale du matériau 346. Ce raisonnement est en outre conforté par la position extrême du matériau 107B (ensimage polyvalent), présentant l'émission cumulée la plus importante, l'énergie de propagation la plus élevée et la vitesse de fissuration la plus lente, mais aussi la résistance au cisaillement interlaminaire la plus faible.

Ces résultats font ressortir l'intérêt de la mécanique de la rupture en mode I qui fait intervenir deux phénomènes indépendants que l'on retrouve en pratique - amorçage puis propagation de fissures - ainsi que l'importance que revêt la création d'une zone endommagée en tête de fissure constituant un frein à la progression de la fissure. Le rôle primordial des ensimages est ici mis en évidence ainsi que le danger relatif que peuvent représenter des liaisons interfaciales fortes.

4.2.4. Conclusion

Les quatre modes de sollicitation ayant fait l'objet de cette étude ont conduit à la détermination de grandeurs reflétant - de manière plus ou moins prononcée selon les cas - la contribution de l'interface fibre/matrice à la cohésion du matériau. Quel que soit le type d'essai, il s'est révélé possible de définir un voire plusieurs paramètres caractéristiques des phénomènes d'amorçage de fissures. Néanmoins, la mécanique linéaire élastique de la rupture en mode I est la seule qui fasse intervenir un mode stable de propagation de l'endommagement n'induisant pas de rupture catastrophique instantanée, donc qui permette d'appréhender le rôle joué par l'interface dans les phénomènes de propagation de fissures, donc d'évolution de l'endommagement.

On peut noter avec intérêt, comme l'ont fait MADHUKAR et DRZAL /36/, la similitude existant entre les classifications des 4 matériaux OCF en terme de résistance au cisaillement interlaminaire et en terme d'énergie d'amorçage en mode II, les deux essais faisant intervenir des modes similaires de sollicitation en cisaillement. Il est néanmoins important de remarquer que l'on retrouve globalement - exception faite d'une inversion entre deux références que l'on peut attribuer à la dispersion - cette même classification en hiérarchisant les matériaux sur la base de leur énergie d'amorçage en mode I, où intervient cette fois une sollicitation en ouverture (déchirement).

Il est donc permis de penser que c'est une même notion d'amorçage de fissures qui intervient dans les trois cas, indépendamment du mode de sollicitation et de la préexistence ou non d'amorce au sein de l'échantillon. Ceci confirme la pertinence des essais de mécanique de la rupture, en dépit du caractère "artificiel" des phénomènes d'amorçage impliqués, et surtout la contribution de l'interface aux mécanismes d'amorçage de fissures au sein des composites.

En revanche, les résultats obtenus à l'issue des essais de traction transverse et d'émission acoustique vont à l'encontre des constats effectués sur la base des essais de mécanique de la rupture en mode I. L'inversion de classifications obtenues entre les 4 matériaux OCF en terme d'énergie d'amorçage de fissures en mode I ou d'énergie de premier endommagement en traction reste difficilement explicable. Elle met néanmoins en évidence l'influence du mode de sollicitation qui consiste dans un cas en une sollicitation de l'ensemble du volume de l'éprouvette de traction et dans l'autre cas en une sollicitation locale de l'interface / interphase fibre/matrice en déchirement (ouverture).

Il apparaît enfin que la contribution de l'interface à la cohésion du matériau a un poids différent selon le mode de sollicitation du composite. Sur la base des matériaux extrêmes - non nécessairement identiques selon la sollicitation, celui-ci peut être considéré comme relativement faible en cisaillement interlaminaire et très important pour les trois autres modes de sollicitation. Les écarts maximum observés peuvent donner une idée quantitative de ce poids qui serait ainsi de l'ordre de :

- 25 % en cisaillement interlaminaire (maximum quantifiable),
- 142% à 420% en traction transverse, selon la grandeur caractéristique choisie,
- 157% à 335% en mode I, respectivement sur les phénomènes d'amorçage et de propagation de fissures,
- 163% en mode II.

4.3. Influence de l'environnement hydrothermique

4.3.1. Absorption d'eau

De manière à mettre en évidence une éventuelle singularité d'un ou plusieurs matériaux ont été réalisés des essais d'absorption d'eau à 60°C selon la norme NFT 51029 sur des échantillons de dimensions 50 x 50 x 3 mm³. Les résultats obtenus sont représentés figure 88, exprimés en terme de fraction massique absorbée.

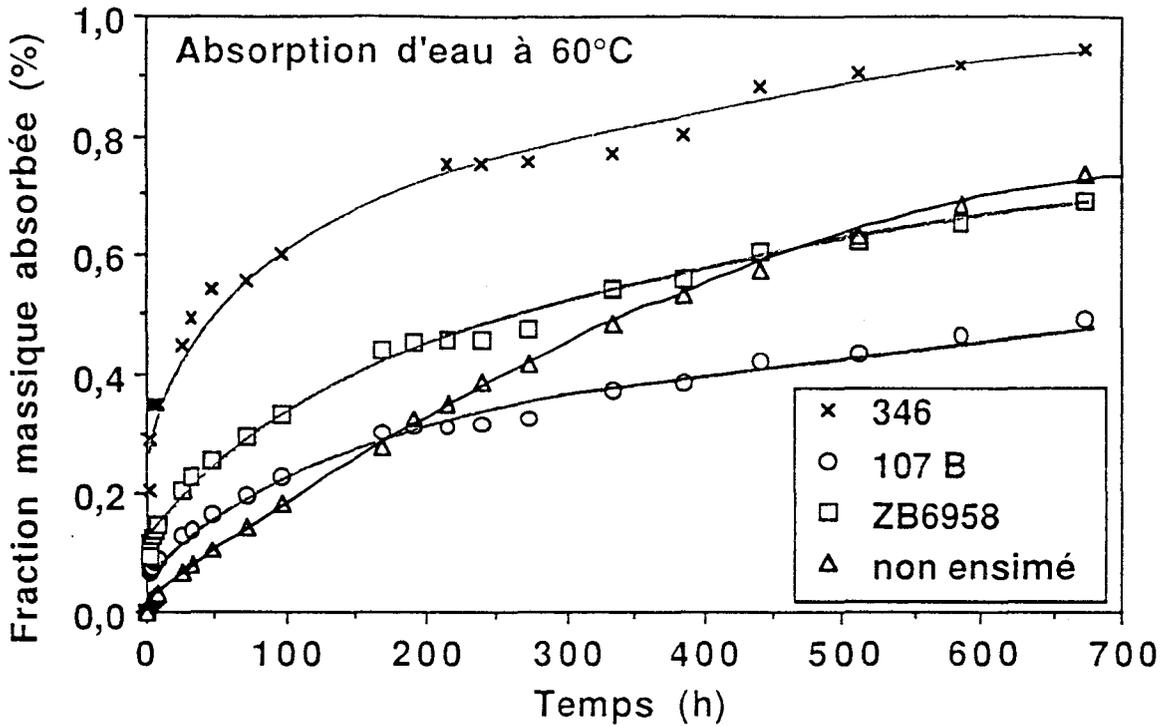


Fig.88: Fraction massique d'eau absorbée à 60°C par les matériaux OCF

Il est intéressant de noter ici le comportement particulier du matériau non ensimé, qui se distingue des trois matériaux ensimés par une absence de palier de saturation. En effet, alors que ces trois derniers présentent, à partir de 300 heures d'immersion, une amorce de palier et des courbes parallèles, l'absorption d'eau du matériau non ensimé se poursuit avec une cinétique nettement plus rapide. Ce phénomène peut s'expliquer par l'existence de chemins de diffusion privilégiés le long des fibres, dus à une dégradation progressive mais continue de l'interface fibre/matrice.

On remarquera également que le matériau non ensimé ne présente pas pour autant le taux d'absorption le plus élevé, ce qui est dû au fait que les trois matériaux ensimés 107B, ZB6958 et 346 comportaient des taux de porosité de volume fortement supérieurs (2% à 3%) à celui du matériau non ensimé (0,6%). La présence de vides au sein des échantillons explique en outre la hiérarchie observée entre les trois matériaux ensimés, les éprouvettes référencées 346 présentant le taux de porosité le plus élevé (3,1%), celles référencées 107B, le plus faible (2,2%).

Il apparaît ainsi d'une part que la qualité de l'interface fibre/matrice est susceptible d'influencer le comportement d'un matériau immergé, et d'autre part que la présence de porosités peut jouer un rôle perturbateur sur les phénomènes observés.

4.3.2. Vieillissement

On a signalé précédemment, au chapitre 2.2.3., qu'une exposition d'un composite verre/polymère à un environnement humide - et notamment à une immersion en eau bouillante - engendrait une détérioration de la liaison renfort/matrice plus ou moins prononcée selon le type d'agent de pontage incorporé dans la solution d'ensimage. L'idée directrice est donc ici de comparer les influences respectives d'un tel vieillissement sur le comportement des 2 matériaux extrêmes 346 (ensimage spécifique époxy) et non ensimé.

Les conditions de vieillissement retenues sont de 72 heures à 100°C dans de l'eau déminéralisée. Les essais mécaniques sont effectués après un conditionnement de 24 heures à 23°C et 50% HR. Le choix des durées de conditionnement et de vieillissement a été notamment imposé par les temps de préparation (collage des charnières) et d'exécution des essais de mode I.

4.3.3. Résistance au cisaillement interlaminaire

Les résultats des essais de cisaillement interlaminaire avant et après vieillissement sont reportés figure 89.

	Matériau 346		Matériau non ensimé	
	Dureté Barcol	τ_{13} (daN/mm ²)	Dureté Barcol	τ_{13} (daN/mm ²)
Non vieilli	61,4 (2,2)	5,73 (0,18)	62,8 (1,9)	>7,07 (0,13)
Vieilli 72h eau 100°C	61,0 (1,3)	4,55 (0,18)	52,6 (1,7)	poinçonnage*
Vieilli 72h eau 100°C et étuvé 72h à 80°C	-	-	60,8 (1,6)	5,58 (0,19)

* Pas de rupture - Grande déformation en flexion

Fig.89: Résistances au cisaillement interlaminaire et duretés Barcol avant et après vieillissement

Si l'on constate suite au vieillissement, une chute de résistance de l'ordre de 20% pour le matériau 346, il est intéressant de noter les modifications de mode de rupture qui se sont opérées pour le matériau non ensimé: Ce matériau présente en effet à l'état initial une haute résistance au cisaillement interlaminaire et une rupture en flexion dans la zone tendue de l'éprouvette. Après traitement à l'eau bouillante, est constatée une perte de tout caractère fragile au bénéfice d'un comportement de type caoutchoutique, avec poinçonnage de l'éprouvette sous la panne et aux appuis, déformation importante de l'échantillon mais absence totale de rupture, que ce soit en flexion ou par

délaminage. Après étuvage de 72 heures à 80°C, on constate que le matériau non ensimé retrouve son caractère fragile et son aptitude à délaminer.

Des essais de dureté Barcol, dont les résultats figurent fig.89, ont permis d'apporter un élément de réponse quant à l'explication de ces phénomènes. Ils mettent en effet en évidence que, si l'immersion de 72 heures à 100°C ne modifie en rien la dureté des échantillons référencés 346, elle fait chuter de 10 points celle du matériau non ensimé, le phénomène étant réversible après étuvage. Cette chute de dureté est à rapprocher de celle observée pour la résine pure saturée en eau qui atteint 10 point également.

On peut ainsi penser que le matériau non ensimé a subi lors de son immersion un double phénomène de plastification (voire analogue à la plastification) (fig.90):

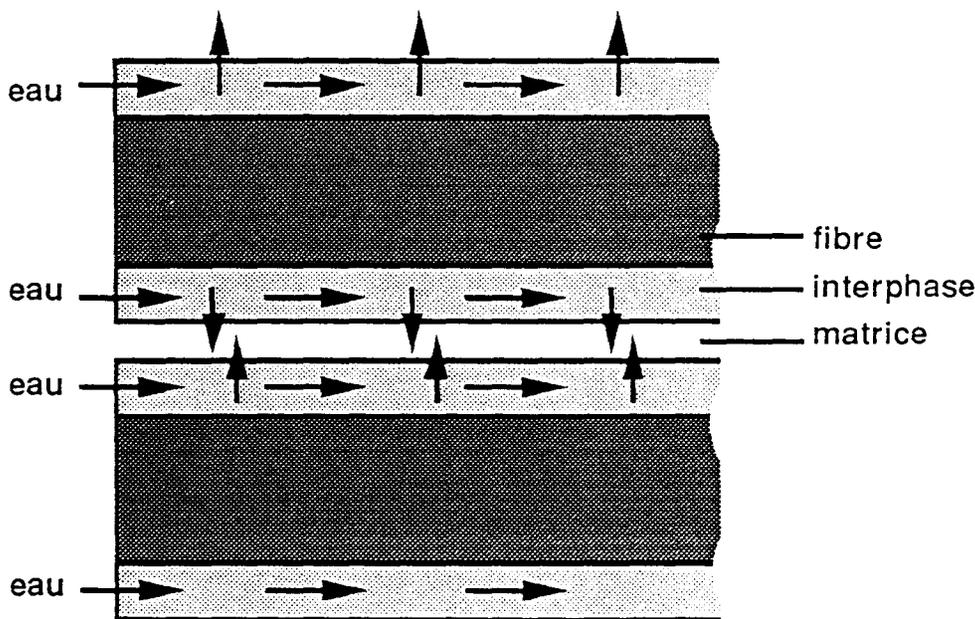


Fig.90: Double mécanisme de diffusion de l'eau au sein du composite

- d'abord par diffusion préférentielle de l'eau à l'interface fibre/matrice le long de chaque filament (plastification de l'interphase) après destruction des liaisons existant entre fibre et matrice, la présence d'un film d'eau très fin gainant le renfort ayant un effet de lubrifiant favorisant le glissement fibre/matrice, ce qui explique la perte de rigidité en cisaillement donc en flexion,

- ensuite par diffusion dans la matrice, à partir de ces gaines d'eau situées au coeur du composite, ce qui justifie la perte de dureté du matériau.

4.3.4. Comportement en traction et émission acoustique

Les histogrammes fig.91 et 92 présentent l'effet du vieillissement en eau bouillante sur les paramètres caractéristiques de l'interface fibre/matrice (allongement et énergie de premier endommagement) définis sur la base de l'analyse des émissions acoustiques générées par le matériau lors d'une sollicitation en traction transverse.

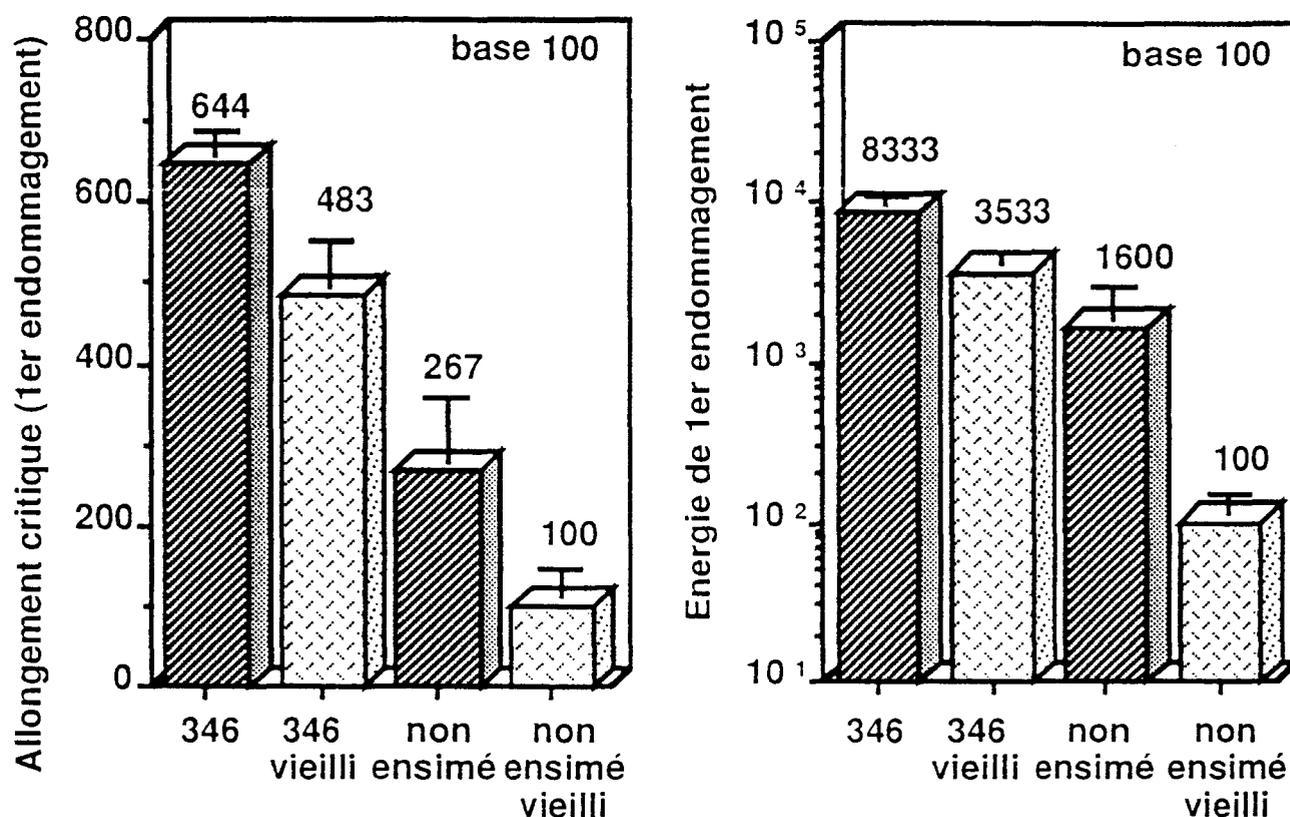


Fig. 91 et 92 : Allongement transverse et énergie au premier endommagement en traction avant et après vieillissement

Si la conséquence première du vieillissement est une fragilisation des matériaux (ensimé ou non ensimé) qui présentent des endommagements plus précoces, il faut noter que cet effet est nettement plus prononcé pour le matériau non ensimé que pour le matériau 346 comportant un ensimage spécifique époxy. Les énergies de premier endommagement chutent ainsi certes dans un rapport 2,4 pour le matériau 346 (spécifique époxy) mais dans un rapport 16 pour le matériau non ensimé.

Ces résultats confirment l'intérêt des énergies et allongements au premier endommagement en tant que grandeurs représentatives des modifications de la zone interfaciale et caractéristiques de l'interface fibre/matrice, dans la mesure où les écarts relevés avant vieillissement sont cruellement accentués après un séjour de 72 heures en eau bouillante.

4.3.5. Amorçage et propagation de fissures

4.3.5.1. Résultats en mode I

Les histogrammes fig.93 et 94 permettent de comparer les résultats des essais de mécanique de la rupture en mode I après vieillissement de 72 heures en eau bouillante à ceux précédemment obtenus sur les mêmes matériaux, à ensimage spécifique époxy (346) et non ensimé, non vieillis en terme d'énergie à l'amorçage $G_{Ic}(init)$ (fig.93) et d'énergie de propagation $\Delta G_{Ic}(prop)$ pour $\Delta a=20$ mm (fig.94).

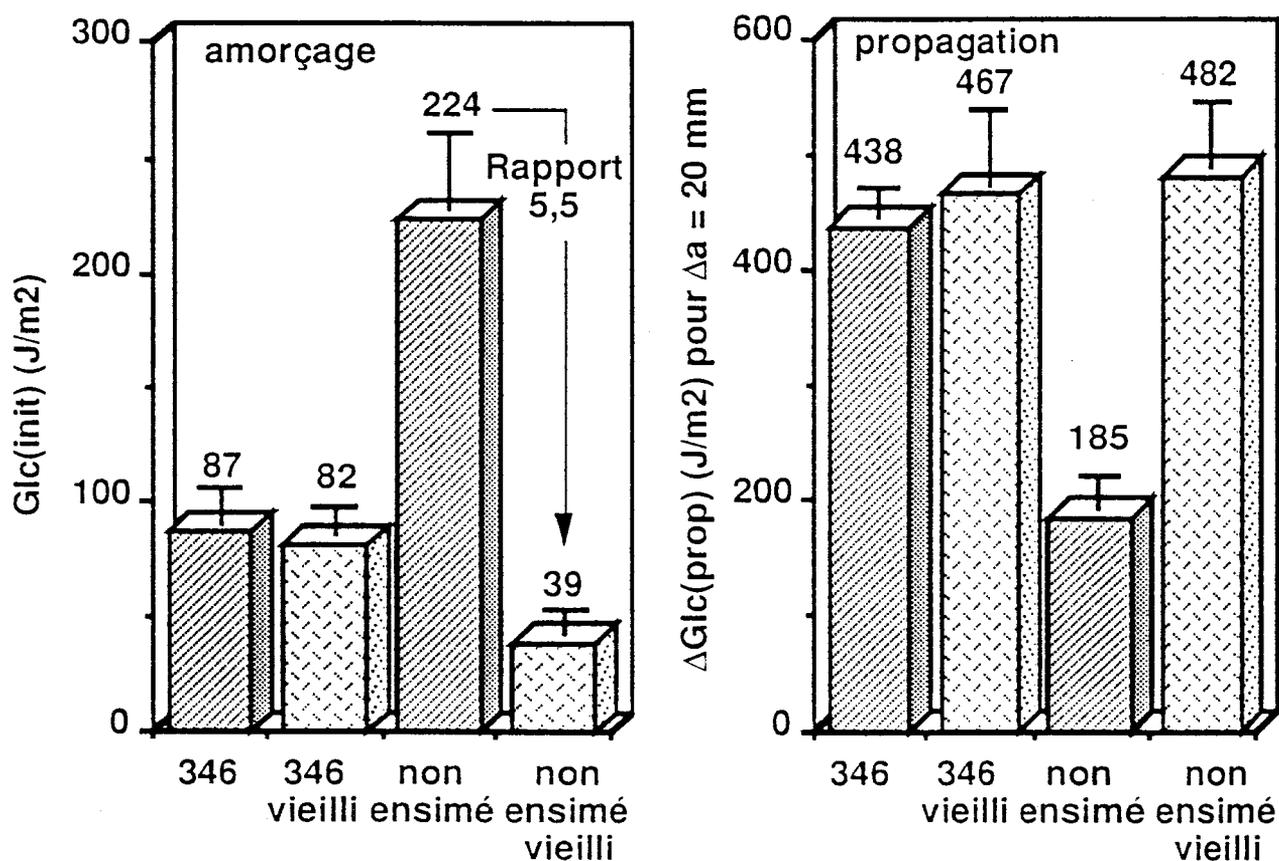


Fig.93 et 94: Energies d'amorçage et de propagation en mode I avant et après vieillissement

On notera une remarquable rétention de propriétés, tant à l'amorçage qu'en propagation, pour le matériau 346 comportant un ensimage spécifique époxy, sur lequel un vieillissement en eau bouillante semble rester sans effet. Le matériau non ensimé est en revanche caractérisé par une chute brutale de son énergie d'amorçage, à un niveau inférieur à celui du matériau 346, et à l'inverse, par une augmentation de son énergie de propagation. On retiendra que le traitement à l'eau bouillante a eu pour effet d'inverser la position relative des 2 matériaux en terme d'énergies d'amorçage et de propagation de fissures en mode d'ouverture.

Comme précédemment, les résultats obtenus après vieillissement ont été dépouillés en terme de cinétique de fissuration et d'émission acoustique cumulée.

En matière de cinétique de fissuration, une immersion de 72 heures en eau bouillante n'a aucune influence sur la vitesse de fissuration du matériau 346 (spécifique époxy), mais diminue en revanche fortement celle du matériau non ensimé. Les figures 95 et 96 présentent, à titre d'exemple pour $a_0 = 60$ mm, une comparaison des cinétiques de fissuration de ces 2 matériaux avant et après vieillissement. On notera par ailleurs que les vitesses de fissuration de ces deux matériaux deviennent équivalentes après immersion (fig.97), alors qu'elles différaient avant vieillissement. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par MANDELL pour des sollicitations en fluage et fatigue /85/.

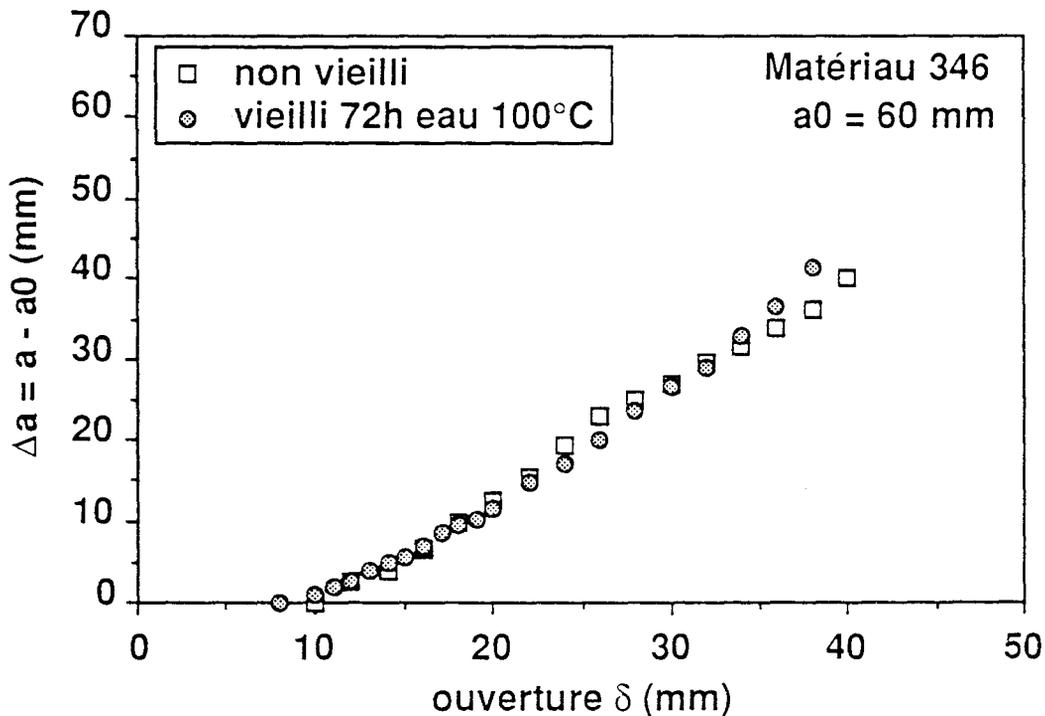


Fig.95: Effet du vieillissement sur les cinétiques de fissuration du matériau 346 pour $a_0 = 60$ mm

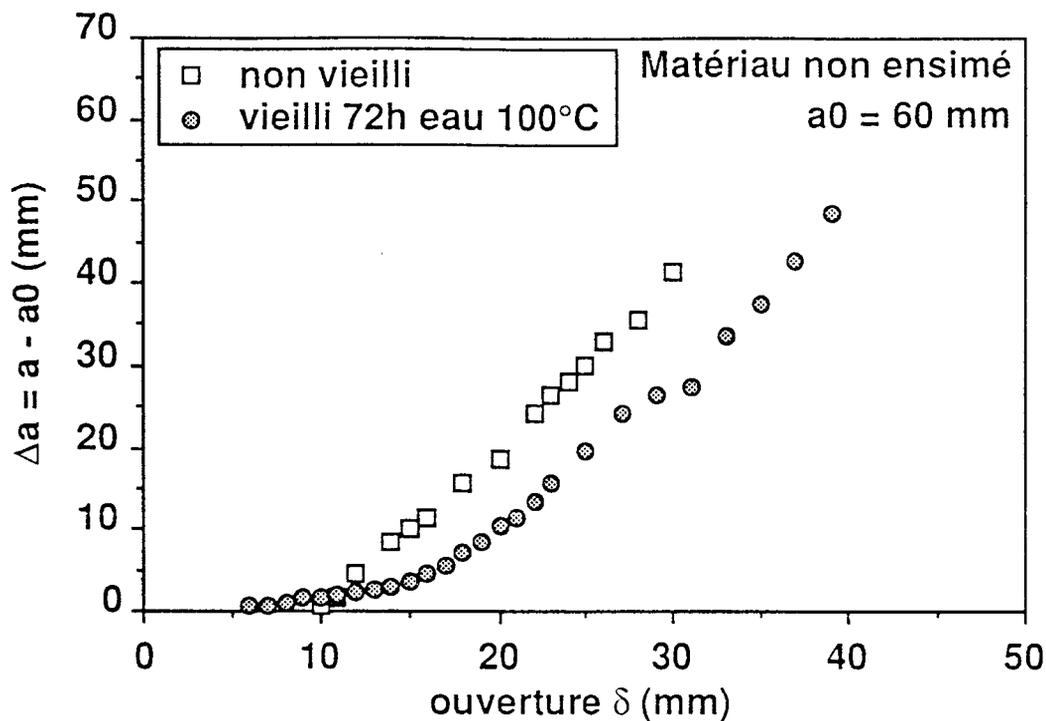


Fig.96: Effet du vieillissement sur les cinétiques de fissuration du matériau non ensimé pour a₀ = 60 mm

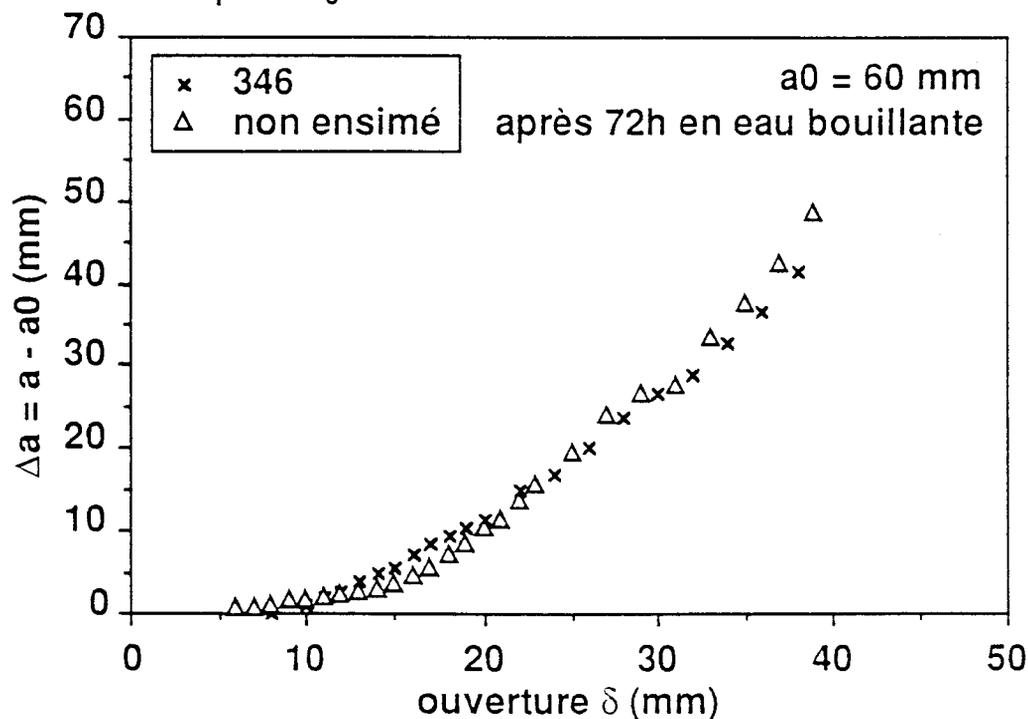


Fig. 97: Comparaison des cinétiques de fissuration des matériaux 346 et non ensimé après vieillissement pour a₀ = 60 mm

En matière d'émission acoustique cumulée, on note d'une manière générale une émission moins importante après vieillissement qu'avant, mais également des écarts plus importants pour le matériau non ensimé que pour le matériau spécifique époxy 346 (fig.98 et 99).

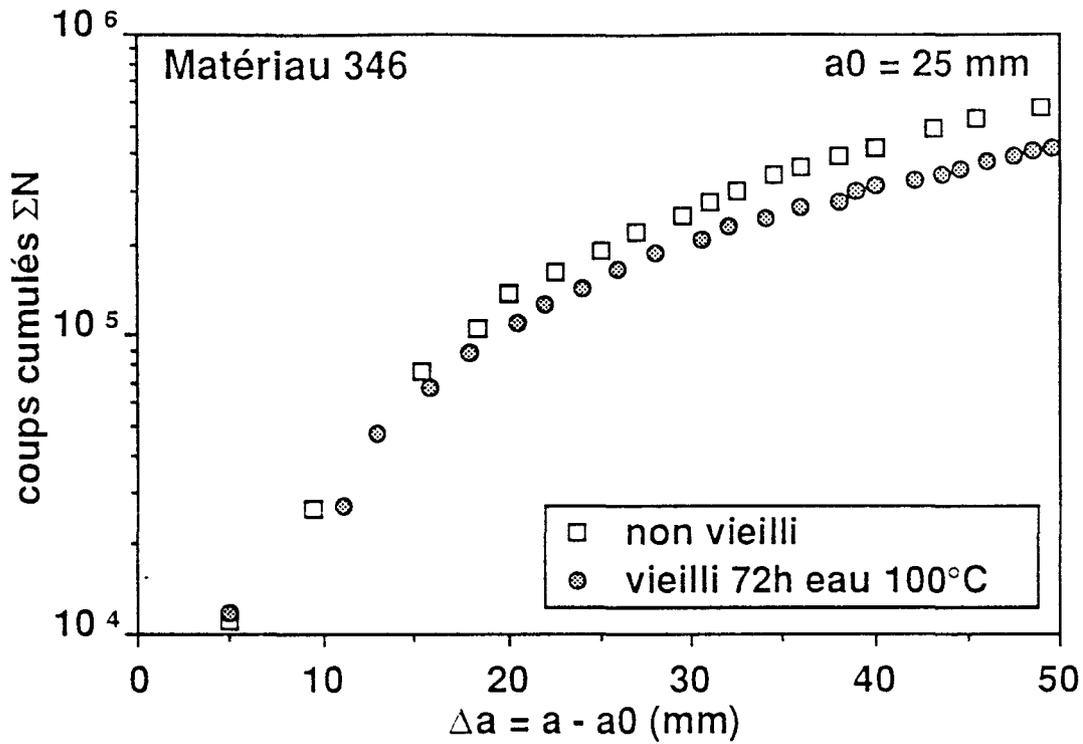


Fig.98: Effet du vieillissement sur l'émission acoustique cumulée du matériau 346 pour $a_0 = 25$ mm

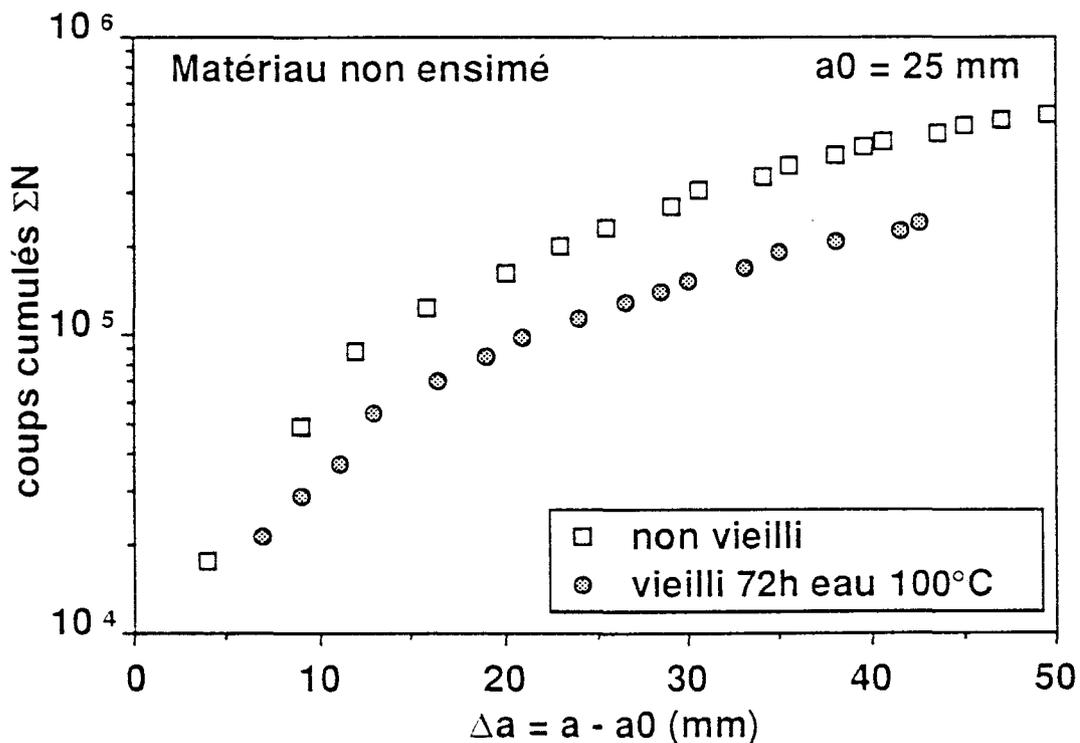


Fig.99: Effet du vieillissement sur l'émission acoustique cumulée du matériau non ensimé pour $a_0 = 25$ mm

Les résultats obtenus suggèrent que le matériau non ensimé a subi une dégradation de l'interface fibre/matrice qui a épargné le matériau 346 comportant un agent de couplage spécifique époxy. Ceci expliquerait la rétention de propriétés qui

caractérise le matériau 346 et à l'inverse, la modification importante des caractéristiques du matériau non ensimé, à la fois en terme d'énergie d'amorçage et de propagation de fissures, de cinétique de propagation et d'émission acoustique.

On peut notamment attribuer la facilité d'amorçage du matériau non ensimé à une destruction par hydrolyse des liaisons chimiques qui assuraient, avant vieillissement, l'adhésion de la résine sur le renfort.

Compte-tenu des résultats obtenus "à sec" et des observations de MANDELL /85/, on peut par ailleurs penser que la dégradation interfaciale générée par le vieillissement et la pénétration privilégiée d'eau à l'interface qui en résulte ont eu pour effet d'accroître considérablement - par rapport au matériau "sec"- la taille de la zone endommagée en tête de fissure du matériau non ensimé, dépourvu d'agent de couplage. Ceci expliquerait l'augmentation de l'énergie de propagation $\Delta G_{Ic}(\text{prop})$ mais aussi la diminution de la vitesse de propagation de la fissure principale. Pour ce qui est du matériau 346, ensimé spécifique époxy, la présence d'un agent de couplage silane fait que l'interface fibre/matrice n'a pas ou peu été dégradée lors de l'immersion. En conséquence, la zone endommagée en tête de fissure demeure inchangée ainsi que la vitesse de propagation de fissure. Le fait que les énergies de propagation et les cinétiques de fisuration des matériaux 346 (spécifique époxy) et non ensimé soient les mêmes après vieillissement laisse à penser que les zones endommagées respectives ont des caractéristiques équivalentes.

En ce qui concerne l'émission acoustique, la chute générale du nombre de coups cumulés d'émission acoustique (plus marquée pour le non ensimé que pour le 346) semble a priori contradictoire avec une hypothèse basée sur l'accroissement de la zone endommagée. Il faut noter néanmoins d'une part, que l'eau a un effet d'atténuation et de ralentissement des ondes acoustiques, et d'autre part, que le matériau non ensimé a absorbé une quantité d'eau supérieure à celle du 346 (spécifique époxy), et ce en raison de la dégradation de ses zones interfaciales.

En somme, une immersion en eau bouillante a pour effet de dégrader la qualité de l'interface fibre/matrice, et ce d'autant plus que l'adhésion initiale entre renfort et résine est faible et les liaisons verre/polymères sensibles à l'hydrolyse. Une conséquence directe de cette dégradation interfaciale est alors une pénétration accrue et privilégiée de l'eau à l'interface. Sachant en outre que la qualité de l'interface, la résistance de la liaison fibre/matrice et la présence d'eau ont une incidence significative sur la croissance de la zone endommagée en tête de fissure, il en résulte une augmentation du taux d'endommagement et de la résistance à la propagation de

fissures, une diminution de la vitesse de fissuration, mais malheureusement aussi une grande facilité d'amorçage de fissures.

4.3.5.2. Résultats en mode II

De la même manière en mode II, l'histogramme fig.100 permet de comparer les énergies d'amorçage $G_{IIc}(\text{init})$ en mode II avant et après vieillissement. Quel que soit le matériau considéré, on observe cette fois une chute considérable, dans des rapports de 2,6 à 7,9, de l'énergie d'amorçage. Comme pour le mode I, l'immersion en eau bouillante a pour conséquence une inversion de la position relative de ces deux matériaux, l'énergie d'amorçage du matériau non ensimé devenant notamment inférieure à celle du matériau 346, ensimé spécifique époxy.

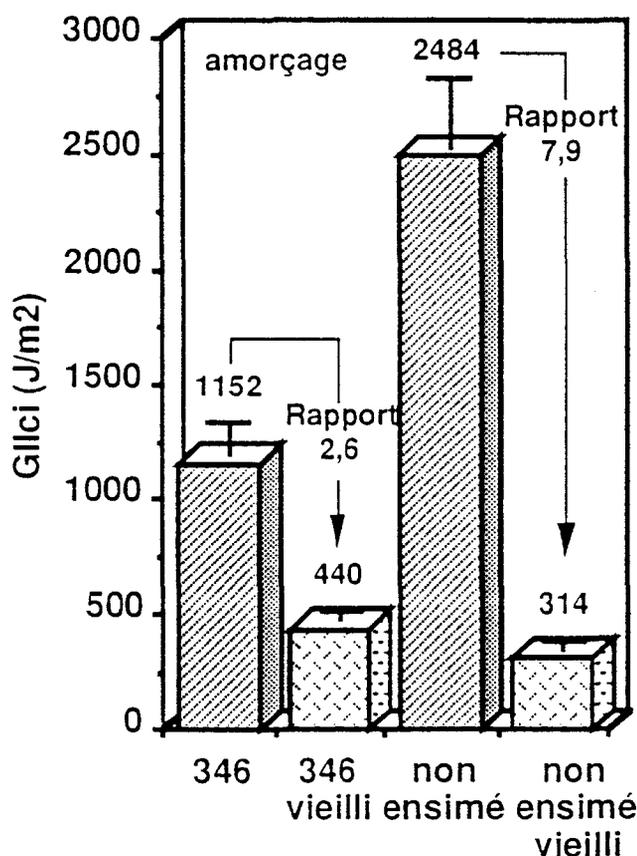


Fig.100: Energies d'amorçages en mode II avant et après vieillissement

Contrairement aux essais de mode I, on ne retrouve pas ici de rétention de propriété pour le matériau 346. Ceci confirme l'influence du mode de sollicitation, et notamment le caractère fortement préjudiciable d'un chargement en cisaillement appliqué à un matériau ayant subi une dégradation même faible de son interface.

4.3.6. Conclusion

En conclusion, les essais de vieillissement en milieu aqueux à 100°C ont conduit à des variations de propriétés moins importantes voire inexistantes pour un matériau à ensimage spécifique époxy - protégé par ses agents de pontage silanes peu sensibles à l'hydrolyse - que pour un matériau non ensimé se traduisant par:

- une réduction faible de la résistance au cisaillement interlaminaire (de l'ordre de 20%),
- une diminution des allongements et énergies de premier endommagement en traction transverse dans des proportions considérables (dans des facteurs 2,4 à 16 selon le matériau),
- une chute très conséquente des énergies d'amorçage de fissures en mode I comme en mode II (dans des rapports allant jusqu'à 5,5 en mode I et 7,9 en mode II pour un matériau non ensimé), et en revanche une augmentation des énergies de propagation (dans un rapport de 2,6).

Ceci met en évidence le rôle protecteur des ensimages appliqués aux renforts et justifie leur intérêt industriel, qui n'apparaît pas toujours si l'on fait abstraction des problèmes de mise en oeuvre pour s'intéresser exclusivement aux performances mécaniques "à sec".

L'intérêt d'un tel vieillissement hydrothermique est en particulier de juger de l'efficience des ensimages et d'accroître les écarts de comportement mécanique observés entre les différents matériaux et de faciliter ainsi leur comparaison et leur discrimination à l'aide de l'une ou l'autre des méthodes de caractérisation de l'interface.

En traction avec analyse de l'émission acoustique, on note ainsi, suite au vieillissement, une diminution des énergies de premier endommagement dans un rapport 2,4 pour le matériau 346 ensimé spécifique époxy mais de 16 pour le matériau non ensimé, les écarts entre les deux matériaux passant d'un rapport 5,2 avant vieillissement à 35 après vieillissement.

Sur la base des essais de mécanique de la rupture en mode I en revanche, on note une conservation des énergies d'amorçage et de propagation pour le matériau 346 et une chute dans un rapport 5,5 de l'énergie d'amorçage et une augmentation dans un rapport 2,6 de l'énergie de propagation du matériau non ensimé, avec en outre une inversion des positions relatives des deux matériaux avant et après vieillissement.

Au-delà, cette étude a permis de préciser le mécanisme de diffusion de l'eau dans les composites par double plastification de l'interphase puis de la matrice, ainsi que

l'influence d'un vieillissement hydrothermique sur les mécanismes d'amorçage et de propagation de fissures, notamment sur la taille de la zone endommagée en tête de fissure. Une approche par la mécanique de la rupture en mode I s'est révélée à ce titre riche de renseignements.

4.4. Influence de la géométrie du renfort: Cas des tissus

4.4.1. Caractéristiques des matériaux verre/polyester

L'étude expérimentale précédente, réalisée sur des composites à renforts unidirectionnels, a été répétée sur 5 matériaux tissu de verre / polyester insaturé, présentant une structure et des conditions de mise en oeuvre identiques et ne différant que par la nature de leur ensimage ou la présence d'un agent mouillant pour l'une des références (fig.101).

Les matériaux se présentent sous la forme de plaques d'épaisseur 2,5 à 3 mm environ, mises en oeuvre par moulage au contact puis compression (histoire thermique et thermomécanique identique) à partir d'une résine polyester insaturée isophtalique (Cray Valley 7001 TA) et d'un renfort tissu de verre E équilibré. Quatre qualités différentes d'interface fibre/matrice sont obtenues en jouant sur les ensimages, et l'adjonction d'un agent mouillant dans la matrice modifie dans un cas les conditions de mouillage du renfort par le résine.

Fournisseur	OCF	OCF	OCF	VETROTEX	VETROTEX
Matériau référence	1	2	3	4	5
Renfort verre E					
Référence	WR630	WA630	WR500	RT 500-39	1555
Taux en poids (%)	71	72	65	64	66
Diamètre filaments (μm)	17	17	17	17	17
Titre (tex)	1200	1200	1200	1200	1200
Grammage (g/m^2)	630	630	530	500	500
Chaîne (fils/cm)	2,7	2,7	2,4	2,2	2,2
Trame (fils/cm)	2,5	2,5	2,0	2,0	2,0
Nombre de couches	6	6	6	6	6
Ensimages	466	466	107B	P177	V251
Agent mouillant BYK A515 (0,5% pds / résine)	oui	non	non	non	non

Fig.101: Caractéristiques des matériaux tissu de verre/polyester insaturé

Ont été étudiés en particulier le comportement viscoélastique, la résistance au cisaillement interlaminaire, le comportement en traction, avec analyse des spectres acoustiques, et enfin, l'amorçage et la propagation de fissures en mode I.

4.4.2. Comportement viscoélastique

De la même manière que pour les composites à renfort unidirectionnel, nous avons cherché dans un premier temps à optimiser la sensibilité de la méthode aux modifications interfaciales en jouant sur l'orientation des renforts. Dans la mesure où aucune donnée ne s'est révélée disponible, différentes orientations ont été testées: ($0^\circ/90^\circ$), ($15^\circ/75^\circ$), ($30^\circ/60^\circ$) et ($\pm 45^\circ$).

Les résultats obtenus montrent, pour un matériau donné (fig.102), que la chute de module $\Delta(\log E')$ et la hauteur du pic d'amortissement $\tan\delta_{T_g}$ sont d'autant plus importants que l'angle d'orientation des renforts est grand, ceci en raison d'une participation croissante des contraintes de cisaillement sollicitant en particulier l'interface fibre/matrice.

Matériau WR630 (1)

Orientation Renforts	Tg (°C)	Delta (log E')		tan Delta à Tg	
		moyenne	écart maxi	moyenne	écart maxi
$0^\circ/90^\circ$	127,7	100	2,6	100	12,0
$15^\circ/75^\circ$	129,8	116	2,3	108	6,3
$30^\circ/60^\circ$	129,7	123	1,0	118	6,0
$\pm 45^\circ$	130,8	134	3,7	119	4,2

N.B. Valeurs relatives (base 100 pour $0^\circ/90^\circ$)

Fig.102: Spectroscopie mécanique sur matériaux tissu de verre/polyester - Influence de l'orientation de renforts

Les figures 103 et 104 présentent les écarts obtenus entre les différentes interfaces sur la base des critères $\Delta(\log E')$ et $\tan\delta_{T_g}$ pour ces diverses orientations: Si l'angle d'orientation ne semble pas influencer de manière prépondérante la sensibilité de la méthode dans le cas des tissus, on notera néanmoins que le choix ($0^\circ/90^\circ$) conduit aux variations les plus prononcées.

Matériau Tissu	Tg (°C)	Delta (log E')		tan Delta à Tg	
		moyenne	écart maxi	moyenne	écart maxi
WR630 (1)	127,7	107	2,7	102	12,2*
WA630 (2)	129,3	100	6,6	100	4,4
WR500 (3)	129,5	127	6,2	141	6,6
RT500-39 (4)	128,0	122	7,3	141	9,7
1555 (5)	122,2	126	3,6	153	8,1

* = 2 éprouvettes seulement pour ce matériau

N.B. Valeurs relatives (base 100 pour le matériau 2)

Fig.103: Spectroscopie mécanique sur matériaux tissu de verre/polyester orientés à ($0^\circ/90^\circ$)

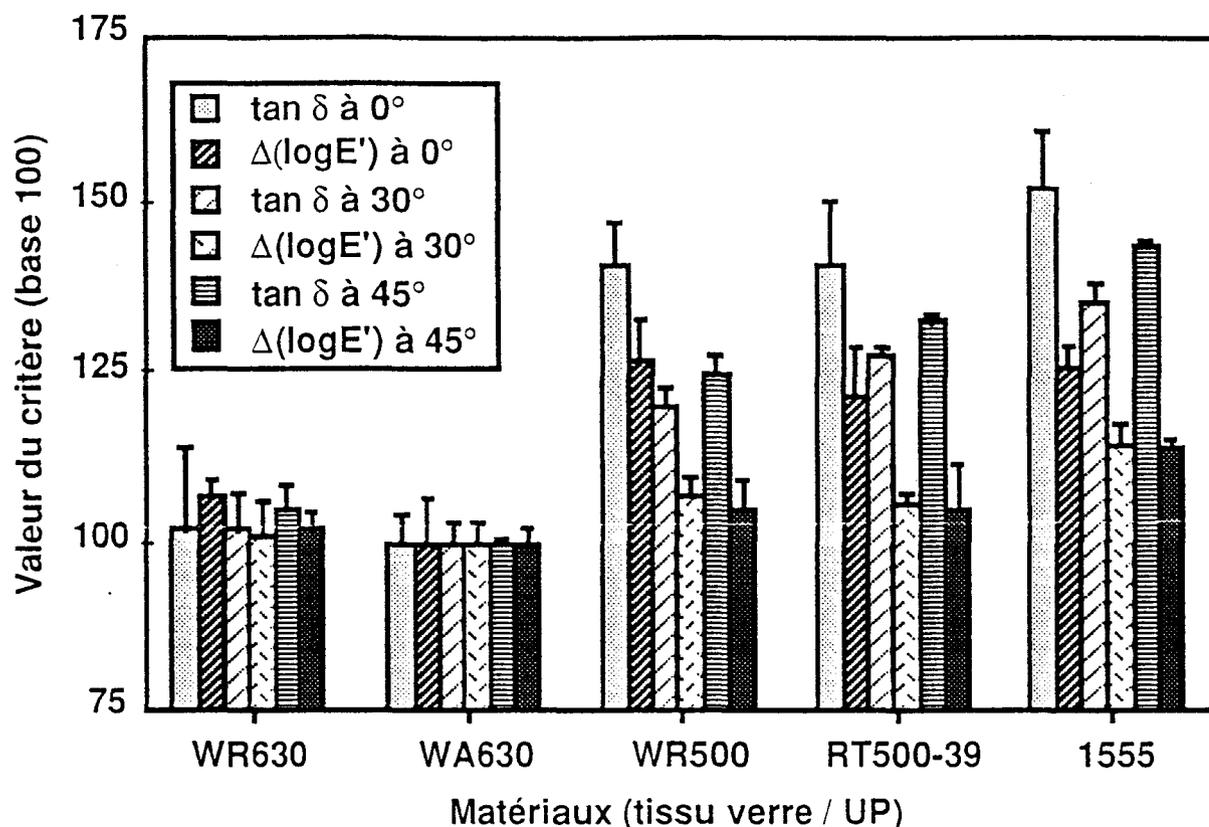


Fig.104: Caractérisation de l'interface de composites tissu de verre/polyester par spectroscopie mécanique

Sur la base de la température de transition vitreuse, il n'est pas possible de différencier ici les matériaux, qui présentent tous une même T_g de 130°C , à l'exception toutefois du matériau 1555 ($T_g = 123^\circ\text{C}$). Sur la base de notions d'amortissement et de chute de module, deux familles de matériaux peuvent être distinguées (matériaux WR630 et WA630, matériaux WR500, RT500-39 et 1555), avec des écarts de l'ordre de 25% sur $\Delta(\log E')$ et de 50% sur $\tan \delta_{T_g}$. La dispersion des résultats (de l'ordre de 5%), qu'elle soit due à un défaut d'alignement des renforts ou à l'existence de porosités au sein de ces matériaux moulés au contact, ne permet pas de discriminer les différentes interfaces au sein d'une même famille.

Ces résultats sont néanmoins à prendre avec précaution dans la mesure où les matériaux présentent des grammages de tissus différents (500 à 630 g/m^2) correspondant aux deux familles mises en évidence et qui peuvent venir influencer notamment l'amortissement du matériau.

4.4.3. Résistance au cisaillement interlaminaire

Les résistances au cisaillement interlaminaire des 5 matériaux tissu de verre / polyester insaturé, déterminées en flexion 3 points sur appuis rapprochés, sont présentées figures 105 et 106. De manière plus nette encore que dans le cas des

composites unidirectionnels, il apparaît ici que les résultats obtenus ne sont pas significatifs, les variations relevées entrant en effet systématiquement dans le champ de la dispersion. L'analyse fractographique des échantillons révèle par ailleurs pour les 5 matériaux des faciès de rupture d'aspect analogue, caractéristiques d'une adhésion fibre/matrice plutôt médiocre.

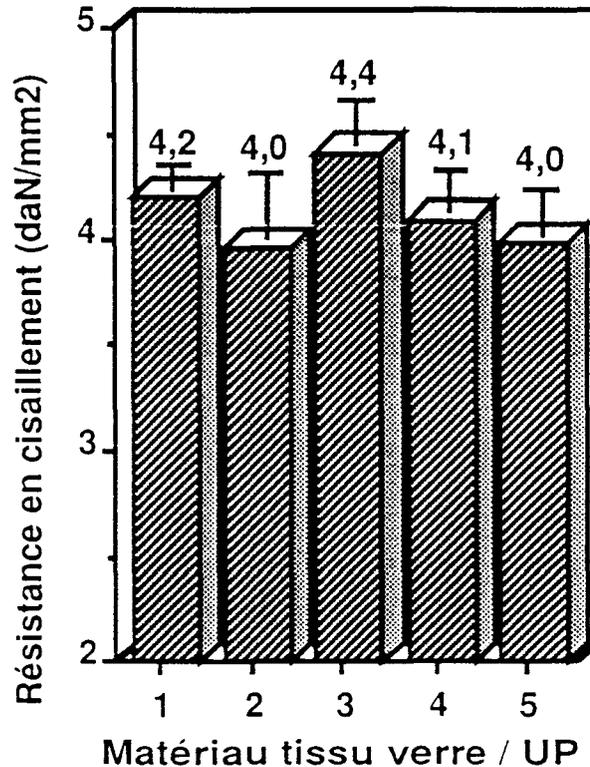


Fig.105: Influence de l'interface sur la résistance au cisaillement interlaminaire des matériaux tissus verre/polyester

Matériau tissu verre / UP	τ_{13} (daN/mm ²)	
	moyenne	écart type
WR630 (1)	4,20	0,11
WA630 (2)	3,97	0,30
WR500 (3)	4,41	0,20
RT500-39 (4)	4,09	0,19
1555 (5)	3,99	0,21

Fig.106: Résistances au cisaillement interlaminaire des matériaux tissu de verre/polyester

4.4.3. Comportement en traction et émission acoustique

Une courbe type de traction avec enregistrement de l'émission acoustique est présentée figure 107. Les résultats des essais de traction et des enregistrements acoustiques sont reportés en annexe B et synthétisés sur les figures 108 à 112.

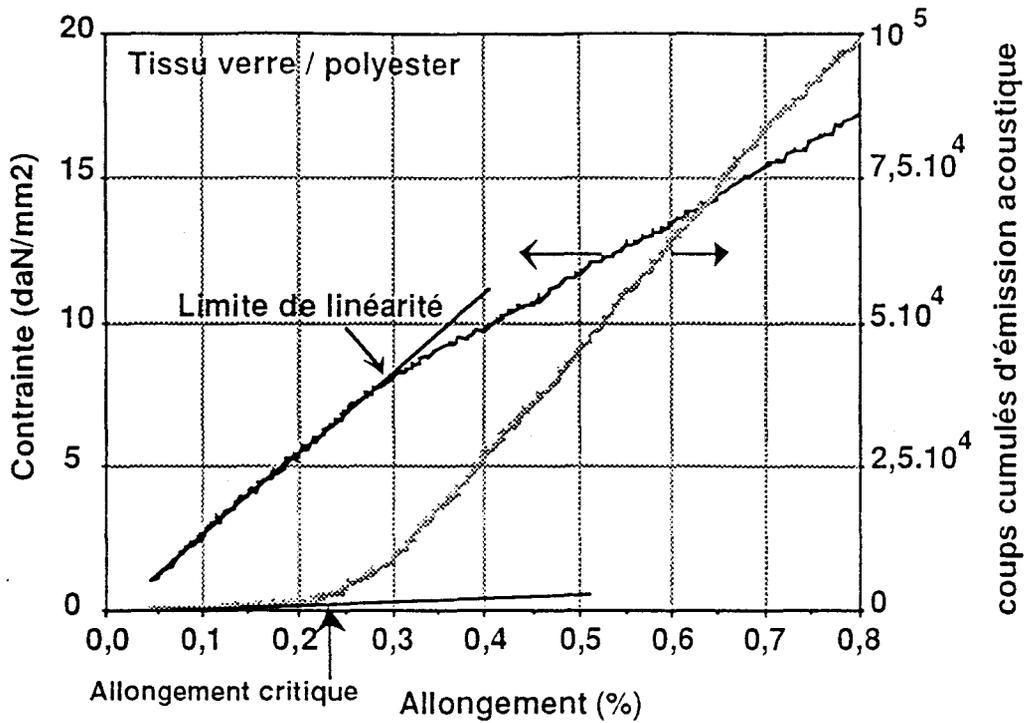


Fig.107: Courbe type de traction avec enregistrement de l'émission acoustique sur tissu - Définition du critère acoustique d'endommagement

Plus encore que pour les composites unidirectionnels testés en traction transverse, les propriétés à la rupture et le module (fig.108 à 111) ne sont en aucun cas représentatifs de la qualité de l'interface fibre/matrice et des modifications de la zone interfaciale dues aux ensimages. Ces grandeurs sont en effet gouvernées par le facteur fibre (résistance, rigidité, taux), qui vient masquer les effets d'interface.

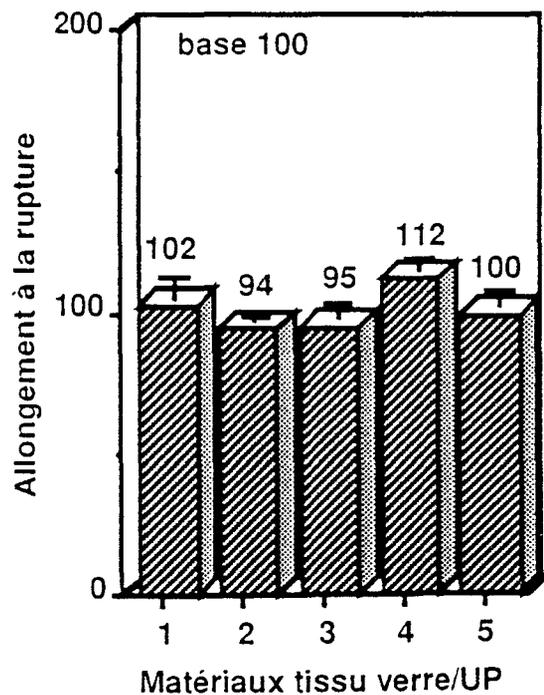
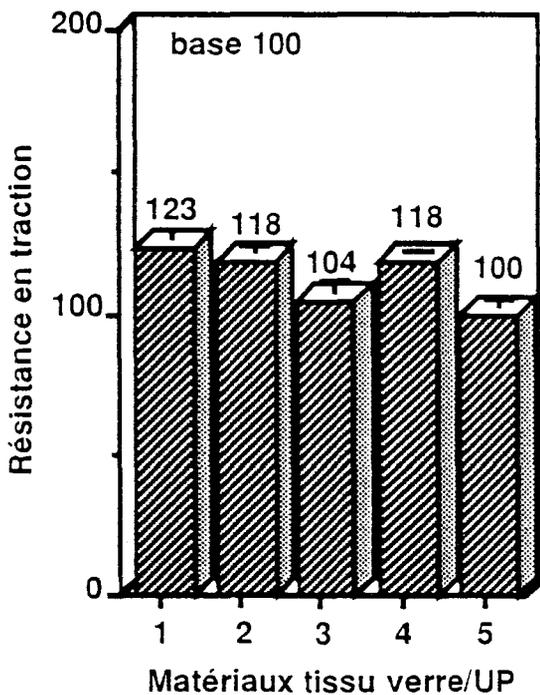


Fig.108 et 109: Résistance et allongement à la rupture en traction

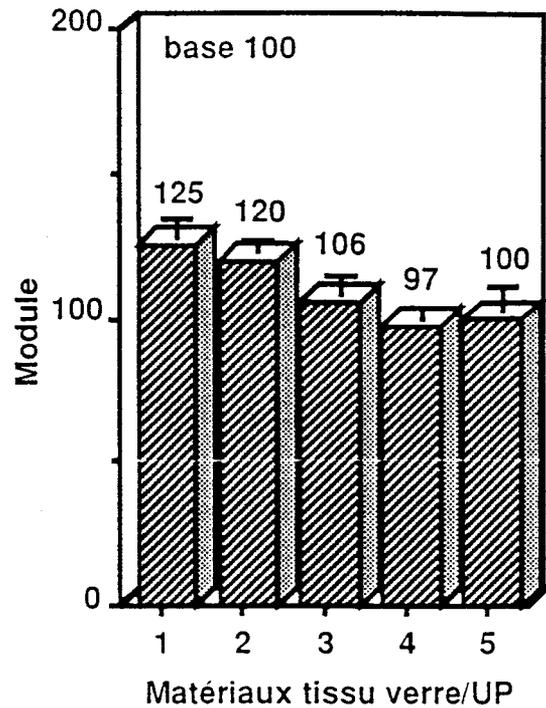
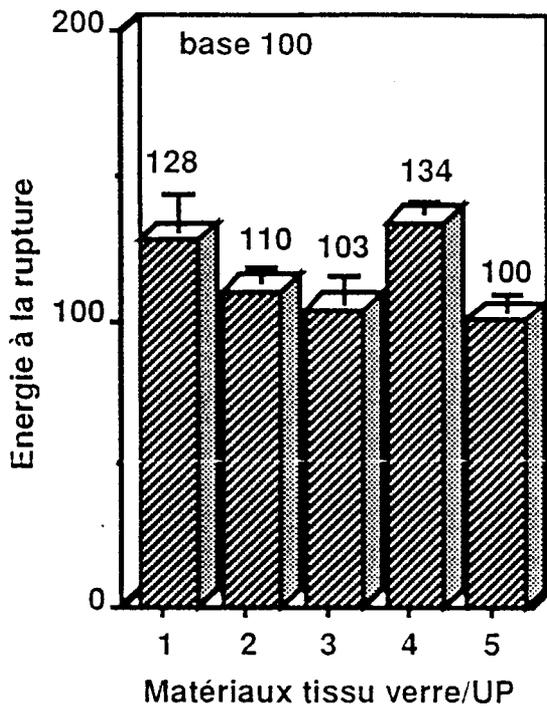


Fig.110 et 111: Energie à la rupture et module en traction

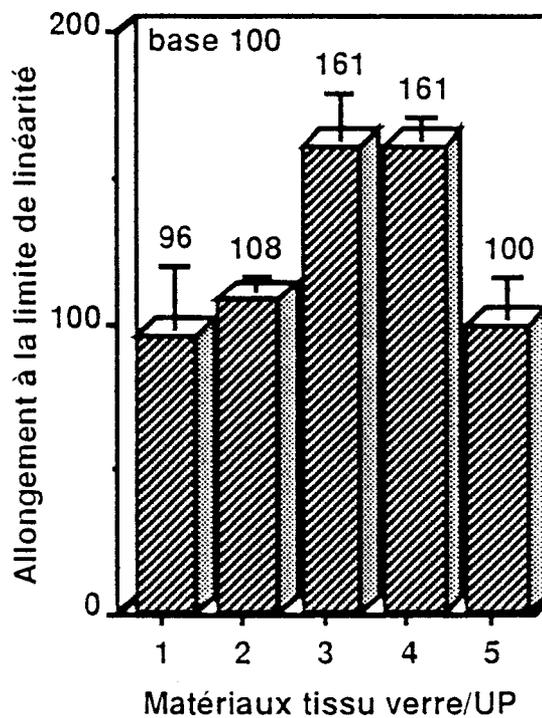


Fig.112: Allongement à la limite de linéarité en traction

Si l'on retient comme seuil de premier endommagement la fin de linéarité des courbes contrainte-allongement, les variations relevées entre les différents matériaux entrent dans le champ des dispersions ou restent faibles, et ne permettent pas de discriminer des interfaces de qualités différentes de manière significative (fig.112).

En revanche, une technique plus fine d'analyse des endommagements, telle que l'émission acoustique, permet de différencier les comportements, en retenant par exemple comme critère d'endommagement le décollement de la courbe donnant le nombre de coups cumulés d'émission acoustique en fonction de l'allongement (fig.113 et 114). Sur la base de ce critère acoustique, les variations maximales observées peuvent atteindre 110% sur l'allongement au premier endommagement et 370% sur l'énergie de premier endommagement (entre les matériaux 3 et 5 par exemple). On notera par ailleurs avec intérêt que, conformément aux constatations de BRINTRUP /41/, l'émission acoustique est plus sensible que la simple variation de module pour déterminer les premiers endommagements (allongements "critiques" plus faibles) (fig.112).

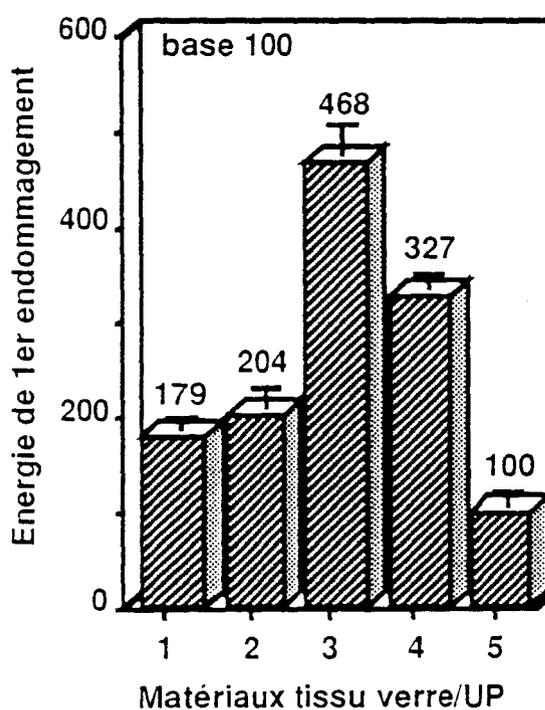
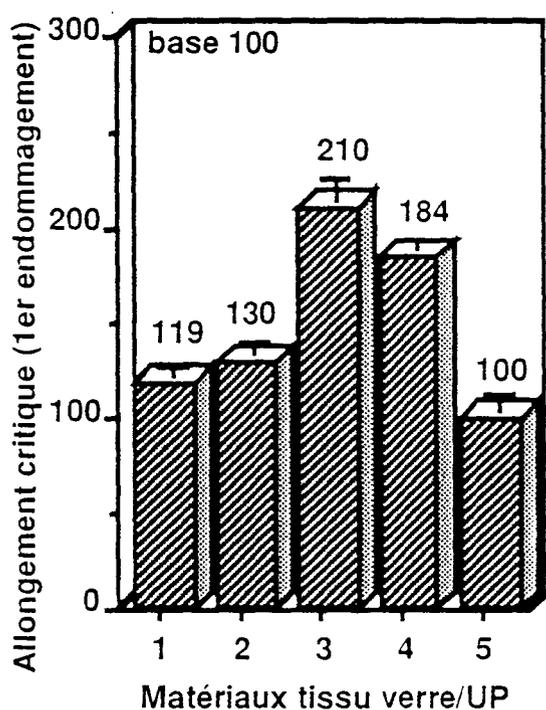


Fig.113 et 114: Allongement et énergie de premier endommagement en traction

Ces résultats confirment d'une part l'intérêt de l'émission acoustique comme méthode de détection des premières décohésions, et d'autre part, la grande sensibilité des allongements et énergies de premier endommagement aux modifications de l'interface.

4.4.5. Amorçage et propagation de fissures en mode I

Dans le cas de tissus verre/polyester, une fissuration de type fortement instable a été notée pour les 5 matériaux, la fissure se propageant brusquement par à-coups successifs de mèche de trame en mèche de trame. Sachant que la méthode de Berry ne

permet pas de construire dans ce cas de courbe R conduisant à la détermination d'une énergie de propagation, seule l'énergie d'amorçage $G_{Ic}(init)$ a été calculée et est représentée figure 115.

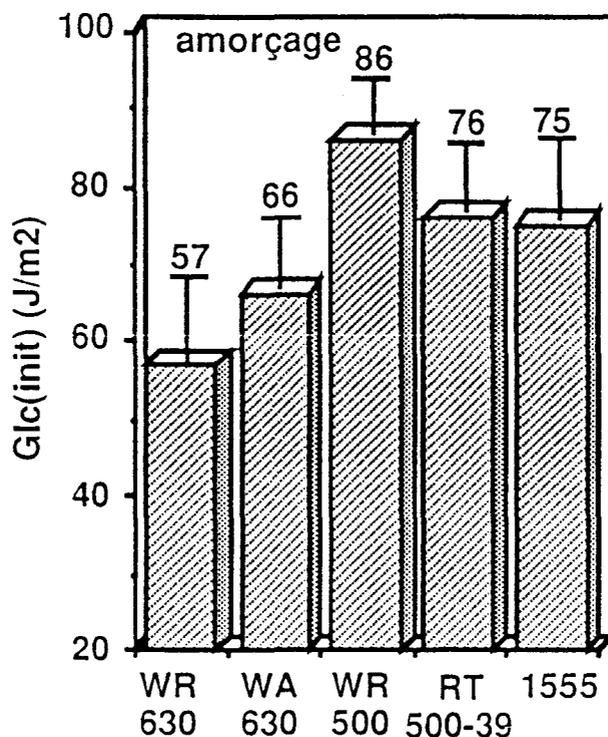


Fig.115: Energies d'amorçage $G_{Ic}(init)$ des matériaux tissu de verre / polyester insaturé

Si certaines tendances restent observables, on notera qu'il est beaucoup plus difficile ici de discriminer les différentes qualités d'interfaces que dans le cas de composites unidirectionnels verre/époxy. La relative complexité géométrique du renfort (effet de discontinuité dû au tissage) joue ici un rôle perturbateur prépondérant, qui gouverne les phénomènes d'amorçage et de propagation de fissures en masquant les effets d'ensimage et d'interface fibre/matrice.

4.4.6. Conclusion

Il apparaît que les méthodes de caractérisation de l'interface n'ayant pas fait leurs preuves précédemment sur les composites à renforts unidirectionnels, ne sont pas à même d'être utilisées dans le cas de matériaux à renforts croisés $0^\circ/90^\circ$: Ni les essais de cisaillement interlaminaire ni l'analyse fractographique des éprouvettes rompues (en cisaillement ou en traction) n'a permis de mettre en évidence de différences entre les matériaux. L'analyse du comportement viscoélastique n'a pas permis non plus de dégager de tendances nettes concernant la structure de l'interphase, la raison probable étant les différences de grammages existant entre les renforts des différents matériaux.

Pour ce qui est des méthodes recommandées dans le cas des matériaux unidirectionnels, la relative complexité géométrique du renfort dans le cas des tissus (effet de discontinuité dû au tissage) joue un rôle perturbateur prépondérant, qui gouverne les phénomènes d'amorçage et de propagation de fissures en masquant les effets d'ensimage et d'interface fibre/matrice lors des essais de mécanique de la rupture. Les essais de traction avec émission acoustique sont les seuls qui ont permis ici de discriminer de manière très nette les différentes qualités d'interfaces.

Il faut savoir néanmoins que sur ce type d'ensimage, rien n'a été démontré quant à la qualité intrinsèque relative du couplage fibre/matrice, notamment avec des renforts unidirectionnels.

4.5. Application au cas industriel des tubes bobinés sous pression

L'étude précédente, sur composites à renforts unidirectionnels en particulier, a montré tout l'intérêt de la mécanique de la rupture en mode I pour expliciter la contribution de l'interface fibre/matrice à la cohésion du matériau et sa participation dans les mécanismes d'endommagement des composites (notamment en séparant amorçage et propagation de fissures).

Dans ce chapitre on cherchera à voir dans quelle mesure des essais de mécanique de la rupture en mode I sur éprouvettes plates peuvent permettre d'expliquer - voire de prévoir - le comportement à court terme et à long terme de structures tubulaires industrielles sous diverses sollicitations biaxiales faisant intervenir différentes lois de chargement, en terme de mécanismes d'endommagement, en séparant influence de l'interface fibre/matrice et influence de facteurs autres (par exemple, matrice, gel-coat ...).

4.5.1. Caractéristiques des matériaux, structures et lois de sollicitation

Trois types de canalisations verre/résine réalisées par enroulement filamentaire ont été utilisées ici. Elles présentent un diamètre de 100 mm, une longueur de 1200 mm, une épaisseur de 3 à 4 mm, un angle de bobinage de $\pm 55^\circ$ et un gel-coat intérieur de 0,3 à 0,5 mm d'épaisseur renforcé par un voile de verre à 30% en masse. Les tubes de type I sont constitués d'une résine vinylester à 35% en masse, ceux de type II d'une résine époxy DGEBA à 28% en masse avec un durcisseur amine cycloaliphatique et ceux de type III d'une résine époxy DGEBA à 28% en masse avec un durcisseur MDA.

Trois lois de pression en fonction du temps appliquées au moyen des installations du Département Technologie des Polymères et Composites de l'Ecole des Mines de Douai /93/ ont permis de mettre en évidence l'influence de l'interface fibre/matrice sur les déformations et durées de vie résultantes :

- pression croissante proportionnelle au temps,
- pression alternée à amplitude constante (fatigue dynamique),
- pression alternée à amplitude croissante (UEWS).

4.5.2. Pression croissante proportionnelle au temps

Lorsque l'on applique une pression interne croissante à des tubes en matériaux composites, il apparaît quasi instantanément, à un certain niveau de pression, des gouttes d'eau uniformément réparties à la surface du tube. C'est le phénomène de perlage, habituellement utilisé dans l'industrie comme critère de rupture. Une poursuite de l'essai à pression croissante ne fait qu'accroître le débit d'eau à travers la paroi, mais sans rupture par éclatement.

La mesure des quatre déformations suivant les deux axes de symétrie du tube et des nappes à renforcement unidirectionnel montre qu'en fait le premier endommagement apparaît bien avant le perlage. Les courbes pression-déformations (fig.116) s'écartent en effet de la linéarité à une pression voisine de 50% de la pression de perlage, et on peut noter en outre que:

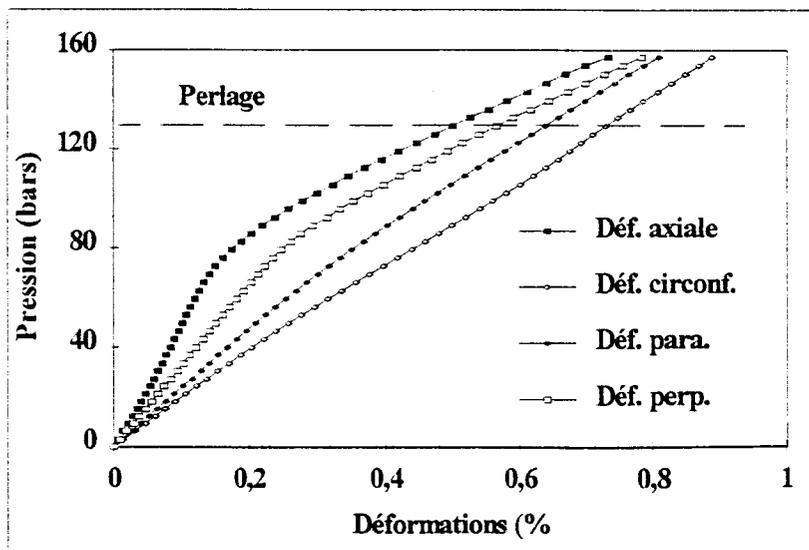


Fig.116: Lois de comportement instantanées à 23°C - Tubes verre/époxy II

- La direction la plus sensible à l'endommagement est la direction axiale du tube et à un degré moindre la direction perpendiculaire aux fibres; les deux autres directions sont beaucoup moins affectées.
- L'endommagement qui s'amorce instantanément se traduit par un coude et donne lieu à un second état linéaire, correspondant à la propagation des fissures précédemment amorcées. Dans cette zone endommagée, les courbes présentent un certain parallélisme.
- Aucune discontinuité n'apparaît à la pression de perlage.

Le phénomène se conserve avec un autre type de résine et l'utilisation d'un détecteur d'émission acoustique montre d'une part que la limite de linéarité correspond effectivement à l'amorce des premières fissures, et d'autre part que l'endommagement se poursuit après le coude (fig.117).

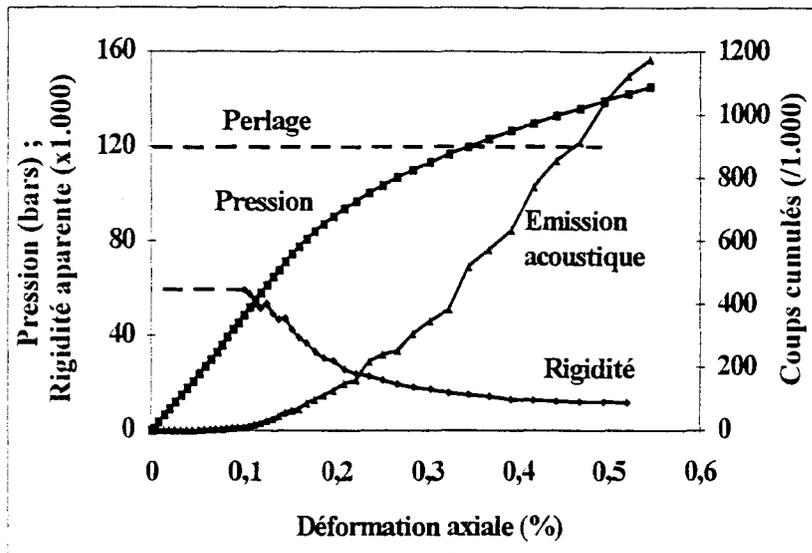


Fig.117: Loi de comportement instantanée axiale, rigidité apparente et émission acoustique à 23°C - Tubes verre/époxy I

Pour mettre en évidence l'influence de l'adhérence fibre/matrice, trois séries de tubes verre-époxy du type III, différant seulement par la nature de l'ensimage ont été étudiées. Deux références A et B avec des ensimages spécifiques époxy de 2 fournisseurs différents, une référence C avec un ensimage polyvalent. Les résultats (fig.118) montrent l'influence de la liaison fibre-matrice sur les deux seuils d'endommagement: la pression d'amorçage des fissures à la limite de linéarité est accrue de 45 à 75% grâce à l'utilisation d'agents de couplage spécifiques, donc grâce à un renforcement de l'adhérence fibre-matrice. La pression de perlage en revanche est un peu moins influencée, avec un écart maximal ne dépassant pas 20%.

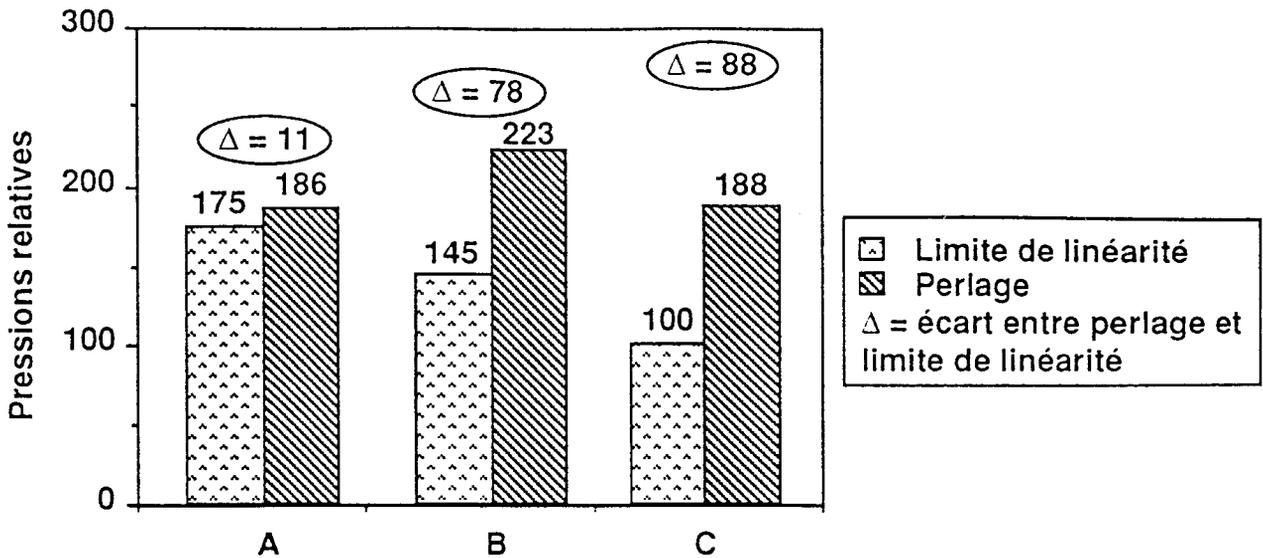


Fig.118: Essais instantanés: Pression relatives en fonction de l'interface à 23°C - Tubes verre/époxy III

Afin d'interpréter ces résultats et justifier l'incidence moindre de l'interface sur ce niveau d'endommagement, on a cherché à préciser un paramètre d'influence complémentaire susceptible de gouverner le perlage. Les essais ont donc été répétés à température plus élevée, de manière à mettre en évidence l'influence de la seule déformabilité de la matrice sur les niveaux d'endommagement. La figure 119 présente les deux lois de comportement longitudinal à 23°C et 110°C avec leur dérivée pour un tube epoxy-verre du type II.

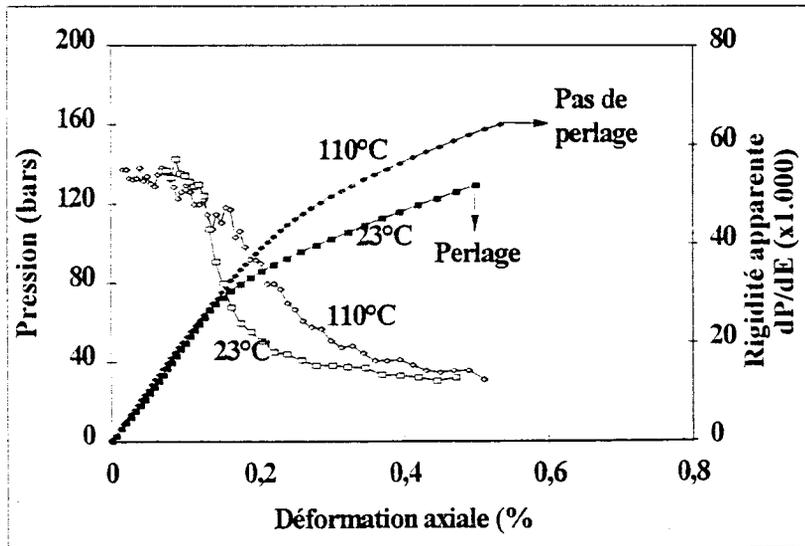


Fig.119: Lois de comportement instantanées et rigidités apparentes à 23°C et 110°C - Tubes verre/époxy II

On remarque alors qu'à 110°C:

- On n'obtient pas de perlage, même à des pressions et des déformations supérieures à celles obtenues pour le perlage à 23°C. Des problèmes de fermeture des extrémités du tube sous haute pression ne permettent pas de mener l'essai jusqu'à éclatement.
- Il existe néanmoins un seuil de non linéarité, mais la transition vers le second état linéaire est plus progressive.
- Les rigidités apparentes initiales et finales (dérivées de la courbe pression / déformation) sont identiques à celles obtenues à 23°C, montrant que la rigidité de la matrice a un poids négligeable sur la rigidité du composite et que la progression de l'endommagement est la même, exception faite du perlage.

Compte-tenu de ces observations, il est possible de cerner les mécanismes gouvernant l'endommagement instantané: La rupture d'étanchéité qu'est le perlage résulte de la création de chemins de diffusion liés à des microfissures dont l'amorçage, la propagation et la coalescence dépendent des particularités de structure qui assurent la cohésion du composite.

Ces microfissures s'amorcent dès le coude (fig.117), parallèlement aux fibres de renforcement comme on peut l'observer souvent à la surface du composite, et résultent de l'effet des contraintes perpendiculaires aux fibres. En effet la résistance mécanique des nappes unidirectionnelles constitutives de tels composites est la plus faible dans la direction perpendiculaire aux fibres, et on peut calculer que la répartition des contraintes induites par un champ de pression interne conduit effectivement d'abord à une rupture dans cette direction. L'amorçage s'effectue à l'interface fibre-matrice (fig.120) et la propagation conduit plus ou moins rapidement suivant la déformabilité de la matrice et de la résistance interfaciale, à l'endommagement du coeur du stratifié par coalescence des multiples fissures unitaires.



Fig.120: Décohésion à l'interface fibre/matrice - Tube verre/époxy III

Les mécanismes d'apparition du perlage sont moins évidents. En effet, suivant la température, le perlage apparaît ou n'apparaît pas, alors que les tubes présentent la même initiation et la même progression de l'endommagement. Il semble raisonnable d'introduire l'effet du gel-coat, qui assure l'étanchéité de la paroi du tube tant qu'il n'est pas fissuré, même si le coeur du composite est endommagé. Or ce gel-coat a des déformations à la rupture - directement proportionnelles à la déformation à la rupture de la résine pure - très supérieures à la déformation transversale maximale d'une nappe unidirectionnelle (0,2% environ), et d'autant plus grandes que la température est élevée. Ceci explique qu'à une température supérieure le tube puisse supporter des pressions supérieures à la pression de perlage à 23°C (fig.119).

En conclusion, sachant que l'endommagement des tubes - caractérisé par l'apparition d'un coude sur les lois de comportement pression-déformation - résulte d'une rupture à l'interface fibre/matrice dans la direction perpendiculaire aux fibres, on peut donc penser que la déformation à la rupture perpendiculaire aux fibres ou encore une notion de déformation au coude sont des critères caractéristiques de l'interface.

Le perlage est, quant à lui, l'aboutissement d'un endommagement progressif correspondant à la propagation des fissures amorcées au coude, allant du seuil de premier endommagement (amorçage) jusqu'à la rupture ultime du gel-coat qui dépend, quant à elle, de la déformabilité de la résine pure. En conséquence, l'apparition du perlage est gouverné à la fois par la qualité de l'interface fibre/matrice et par les propriétés de la résine.

4.5.3. Pression alternée à amplitude constante

Le comportement en fatigue des tubes du type III-B est représenté par la courbe de Wöhler, donnant l'amplitude de la pression appliquée en fonction du nombre de cycles mesuré lors de l'apparition du perlage (fig.121).

Les niveaux de pression appliqués étant inférieurs au premier seuil instantané d'endommagement, on peut conclure que des décohésions s'amorcent et se propagent systématiquement, sans que l'on puisse d'ailleurs séparer les endommagements du coeur du composite et du gel-coat. L'enregistrement de l'amplitude des déformations en fonction du nombre de cycles montre une augmentation de l'amplitude après un certain nombre de cycles, traduisant ainsi l'amorce et la propagation de fissures jusqu'à perlage.

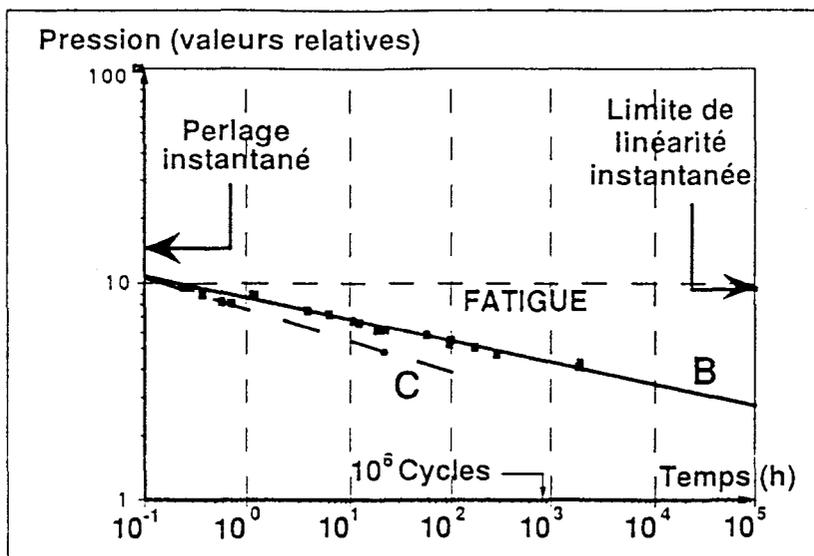


Fig.121: Comportement en fatigue dynamique - Tubes verre/époxy III

L'interface influence le temps d'initiation des fissures ainsi que la cinétique de propagation. La figure 122 présente ce phénomène en terme de rigidité apparente pour les deux tubes A et B du type III sous un même niveau de pression égal à moins de 50% de la limite de linéarité instantanée. Les courbes donnent les temps d'induction et les cinétiques de développement de l'endommagement, caractéristiques des deux types d'ensimage A et B. La densité de décohésion s'accroît proportionnellement au temps (ensimage B), voire plus rapidement (ensimage A).

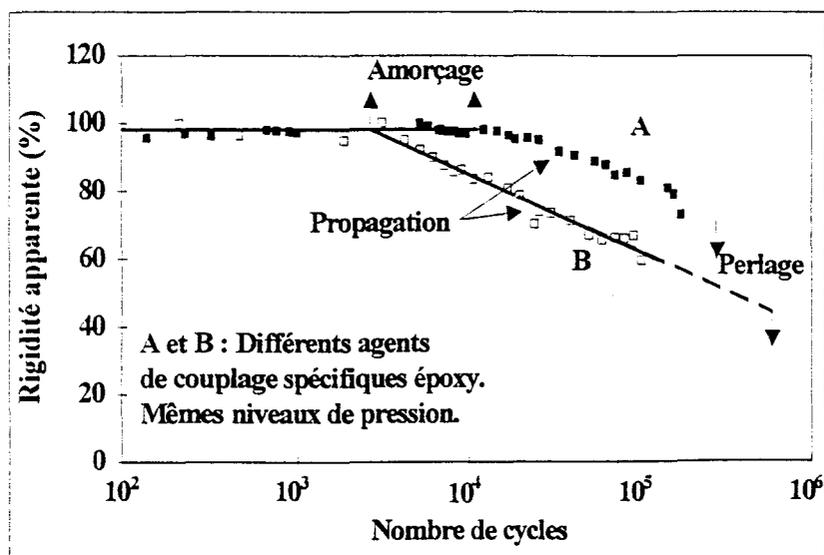


Fig.122: Rigidités apparentes en fatigue dynamique - Tubes verre/époxy III

On notera également que la pente des courbes de durée de vie en fatigue est très forte pour le matériau C (fig.121), ce qui confirme l'influence de la liaison fibre/matrice

sur les mécanismes d'amorçage et de propagation de fissures, et au-delà, sur la durée de vie du matériau qui peut être multipliée par un facteur 30 par choix d'un ensimage approprié.

4.5.4. Pression alternée à amplitude croissante (UEWS)

Il peut être intéressant de comparer les résultats obtenus lors des essais instantanés et des essais à long terme à ceux issus d'une sollicitation sous chargements répétés progressifs. Ce type d'essai constitue en effet un compromis entre chargement monotone et fatigue. Il consiste à charger et décharger la structure à des niveaux de pression croissants pour un même temps de chargement, et permet de préciser la transition linéaire - non linéaire du matériau. A chaque cycle sont enregistrées les valeurs des pressions et des déformations, et cette procédure est poursuivie jusqu'à ce que la déformation au dixième cycle ne soit plus égale à celle du premier cycle. A ce point, la courbe $P=f(\epsilon)$ n'est plus linéaire et la contrainte élastique ultime de paroi (Ultimate Elastic Wall Stress U.E.W.S.) est atteinte.

Les résultats obtenus pour les 3 tubes A, B et C présentant des qualités d'interfaces différentes sont reportés figure 123 en valeurs relatives. La hiérarchie des matériaux est la même que celle observée pour les essais instantanés avec un critère de fin de linéarité, les mécanismes d'endommagement par amorçage de fissure étant les mêmes dans les deux cas.

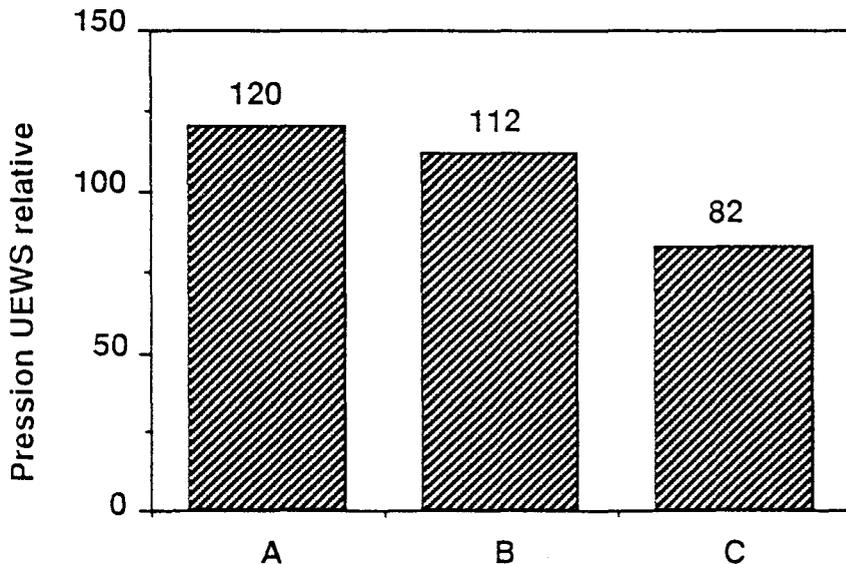


Fig.123: Essais UEWS: Pressions relatives en fonction de l'interface à 23°C - Tubes verre/époxy III

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- /1/ PABIOT J., Le problème de la qualité de l'interface verre / résine et de son influence sur le comportement des composites industriels, Journée Collage et Adhésion - Pôle Polymères et Composites du Nord-Pas-de-Calais, Lille (30 nov. 1988)
- /2/ CHRETIEN G., Matériaux composites à matrice organique, Tech. et Doc. Lavoisier, 1986
- /3/ ERICKSON P.W., PLUEDDEMANN E.P., Composite materials, Vol.6: Interfaces in polymer matrix composites, Ch.1: The surface chemistry of moisture-induced composite failure, Ed. Broutman, Krock & Plueddemann, Academic Press Inc. (1974) p 1-29
- /4/ BASCOM W.D., Composite materials, Vol.6: Interfaces in polymer matrix composites, Ch.3: Historical background of the interface - Studies and theories, Ed. Broutman, Krock & Plueddemann, Academic Press Inc. (1974) p 79-108
- /5/ DROWN E.K., DRZAL L.T., Characterization of the sizing interphase and its influence on the behavior of glass-fiber reinforced epoxy composites, ANTEC'92 Conference proceedings, Society of Plastics Engineers (SPE), DETROIT, USA (3-7 may 1992) pp 239-241
- /6/ ABOUDI J., Mechanics of composite materials: A unified micromechanical approach, Ch. 9 - Imperfect bonding in composites, Studies in Applied Mechanics 29, Elsevier publishers (1991)
- /7/ HERRERA-FRANCO P.J., DRZAL L.T., Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites, Composites, Vol. 23, N°1 (jan. 1992) pp.2-27
- /8/ FAVRE J.-P., Caractéristiques physiques et hygrométriques des composites, Etude de l'interface, 8ème Ecole d'hiver: Matériaux et structures composites - Méthodes de calcul et caractérisation (Tome 2), Université de Bordeaux I - CODEMAC, Caunterets (27 jan - 2 fév 1990)
- /9/ GUIGON M., Phénomènes interfaciaux dans un composite carbone/époxy - Etude par microscopie électronique par transmission, Compte-rendus des Sixièmes Journées Nationales sur les Composites (JNC6), Paris, AMAC, Publ. J.-P. Favre & D. Valentin (11-13 oct. 1988) pp. 131-145
- /10/ JEANNETAUD P., KRAWCZAK P., BEQUIGNAT R., PABIOT J., LEMASCON A., BORD C., VANCON M., BARD M., Atlas de fractographie de composites, Colloque "La Construction Navale en Composites", Actes de Colloque n°15, IFREMER, Paris (7-9 déc. 1992) communication n°35, pp 365-374
- /11/ CASTLE J.E., WATTS J.F., Surface analytical techniques for studying interfacial phenomena in composite materials, Proceedings of Interfacial Phenomena in Composite Materials (IPCM'89), Ed. F.R. Jones, Butterworth Publ., Sheffield UK (sept. 1989) pp 3-6

- /12/ THOMASON J.L., Characterisation of fibre surfaces and the interphase in fibre-reinforced polymer composites, Proceedings of Interfacial Phenomena in Composite Materials (IPCM'89), Ed. F.R. Jones, Butterworth Publ., Sheffield UK (sept. 1989) pp 171-180
- /13/ CHAMIS C.C., Composite materials, Vol.6: Interfaces in polymer matrix composites, Ch.2: Mechanics of load transfer at the interface, Ed. Broutman, Krock & Plueddemann, Academic Press Inc. (1974) p 31-77
- /14/ PABIOT J., Plastiques renforcés: Propriétés mécaniques - Calcul, Techniques de l'Ingénieur, A 3246 pp 1-23
- /15/ SCOLA D.A., Composite materials, Vol.6: Interfaces in polymer matrix composites, Ch.7: High-modulus fibers and the fiber-resin interface in resin composites, Ed. Broutman, Krock & Plueddemann, Academic Press Inc. (1974) p 217-284
- /16/ VAUGHAN D.J., Mc PHERSON E.L., The effects of adverse environmental conditions on the resin-glass interface of epoxy composites, 27th Annual Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, The Society of the Plastics Industry (SPI) (1972) Session 21-C
- /17/ VAUGHAN D.J., PEEK R.C., Why silanes? An SEM investigation of the effects of finishes on the incursion of liquids into glass reinforced composites, 30th Anniversary Technical Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, The Society of the Plastics Industry (SPI) (1975) Session 22-B
- /18/ KRAWCZAK P., PABIOT J., Short-term and long-term behaviour of glass-fibre/matrix composite materials under monoaxial and biaxial loading as a function of the interface quality, Advanced Composites'93, Wollongong, Australie (15-19 feb. 1993)
- /19/ FAVRE J.-P., Review of test methods and testing for assessment of fibre/matrix adhesion, Proceedings of Interfacial Phenomena in Composite Materials (IPCM'89), Ed. F.R. Jones, Butterworth Publ., Sheffield UK (sept. 1989) pp 7-12
- /20/ MOONEY R.D., Mc GARRY F.J., 14th Annual Technical Conference Reinforced Plastics Div., The Society of the Plastics Industry (SPI) (1959) Session 12-E
- /21/ BROUTMAN L.J., Measurement of the fiber-polymer matrix interfacial strength, in "Interfaces in composites", ASTM STP 452, ASTM, Philadelphia (1969) pp 27-41
- /22/ PIGGOTT M.R., CHUA P.S., ANDISON D., The interface between glass and carbon fibres thermosetting polymers, Polymer Composites, Vol.6, N°4 (oct.1985) pp 242-248
- /23/ MILLER B., MURI P., REBENFELD L., A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface, Composite Science and Technology, 28 (1987) pp 17-32

/24/ KELLY A., TYSON W.R., Tensile properties of fiber-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum, *Journal of Mechanical Physics and Solids*, 13 (1965) pp 329-350

/25/ FRASER W.A., ANCKER F.H., Di BENEDETTO A.T., 30th Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of the Plastics Industry (SPI) (1975) Session 22-A

/26/ FRASER W.A., ANCKER F.H., Di BENEDETTO A.T., ELBIRLI B., Evaluation of surface treatment for fibers in composite materials, *Polymer Composites*, Vol.4, N°4 (oct.1983) pp 238-248

/27/ FEILLARD P., DESARMOT G., DALLIES E., Analyse critique du test de fragmentation appliqué aux systèmes verre/époxy, *Compte-Rendus des 8èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC8)*, Palaiseau, 16-18 nov. 1992, AMAC, Paris (1992) pp 339-351

/28/ MANDEL J.F., CHEM J.H., Mc GARRY F.J., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol.1, N°1 (1980) pp 40-44

/29/ CALDWELL D.L., BABINGTON D.A., JOHNSON C.F., Interfacial bond strength determination in manufactured composites, *Proceedings of Interfacial Phenomena in Composite Materials (IPCM'89)*, Ed. F.R. Jones, Butterworth Publ., Sheffield UK (sept. 1989) pp 44-52

/30/ FAVRE J.P., JACQUES D., Stress transfer by shear in carbon fibre model composites - Part 1: Results of single-fibre fragmentation tests with thermosetting resins, *Journal of Materials Science*, 25 (1990) pp 1373-1380

/31/ DRZAL L.T., RICH M.J., RAGLAND W., Adhesion between fiber and matrix - Its effect on composite test results, 42nd Annual Conference, Composite Institute, The Society of the Plastics Industry (SPI) (febr. 2-6 1987) pp 1-4

/32/ JONES F.R., CHENG T.H., YUMITORI S., The role of sizing resin structure on the micromechanics of single filament composites, *Proceedings of the Ninth International Conference on Composite Materials (ICCM/9)*, Volume II: Ceramic matrix composites and other systems, Ed. A.Miravete, Woodhead Publ., Madrid (12-16 july 1993) pp 599-606

/33/ Di BENEDETTO A.T., Measurement of the thermomechanical stability of interphases by the embedded single fiber test, *Composite Science and Technology*, 42 (1991) pp 103-123

/34/ DESAEGER M., WEVERS M., VERPOEST I., Failure mechanisms related to the fibre, the interface and the matrix properties during the fragmentation test, Unpublished results

presented at the Ninth International Conference on Composite Materials (ICCM/9), Madrid (12-16 July 1993)

/35/ PITKETHLY M.J., FAVRE J.P., GAUR U., JAKUBOWSKI J., MUDRICH S.F., CALDWELL D.L., DRZAL L.T., NARDIN M., WAGNER H.D., Di LANDRO L., HAMPE A., ARMISTEAD J.P., DESAEGER M., VERPOEST I., A round-robin programme on interfacial test methods, *Composites Science and Technology*, 48 (1993) p 205-214

/36/ MADHUKAR M.S., DRZAL L.T., Fiber-matrix adhesion and its effect on composite mechanical properties: I. Inplane and interlaminar shear behavior of graphite/epoxy composites, *Journal of Composite Materials*, Vol. 25, N°8 (August 1991) p 932-957 . II. Longitudinal (0°) and transverse (90°) tensile and flexure behavior of graphite/epoxy composites, *Journal of Composite Materials*, Vol. 25, N°8 (August 1991) p 958-991 . III. Longitudinal (0°) compressive properties of graphite/epoxy composites, *Journal of Composite Materials*, Vol. 26, N°3 (1992) p 310-333 . IV. Mode I and mode II fracture toughness of graphite/epoxy composites, *Journal of Composite Materials*, Vol. 26, N°7 (1992) p 936-968

/37/ PIGGOTT M.R., Micromechanics of fiber-polymer interfaces, *Proceedings of Interfacial Phenomena in Composite Materials (IPCM'91)*, Leuven, Belgique (17-19 sept. 1991) pp 3-8

/38/ NORITA T., MATSUI J., MATSUDA H.S., Effect of Surface Treatment of Carbon Fiber on Mechanical Properties of CFRP, *Composite Interfaces. Proceedings of the First International Conference on Composite Interfaces*, Cleveland, OH (May 27-30 1986) p 123-132

/39/ LEMASCON A., Contrôle des matériaux composites par émission acoustique, *Etude bibliographique*, CETIM Nantes, Etude 100930 (1985)

/40/ KIMPARA J., TAKEHANA M., Analysis of acoustic emission from internal failure of glass fiber reinforced plastics composites, *Second acoustic emission symposium*, Tokyo, Japan (sept. 2-4, 1974) p 2-20

/41/ BRINTRUP H., Beitrag zum zeitabhängigen Verformungsverhalten und zur Rießbildung orthotrop glasfaserverstärkter ungesättigter Polyesterharze unter ebener normal Beanspruchung, *Dissertation*, IKV Aachen, RWTH (1975)

/42/ FLITCROFT J.E., ADAMS R.D., A study of shear crack propagation in glass and carbone fibre reinforced plastics using acoustic emission monitoring, *Journal Physic D: Applied physic*, Vol. 15, N°6 (1982) pp 991-1005

/43/ BUHMANN K.P., Frühschadenanalyse glasfaserverstärkter Kunststoff-Wickelrohre, *Gummi Asbest Kunststoffe*, Vol. 30, N°6 (1977) pp 385-390

- /44/ DUFRESNE A., LACABANNE C., Etude de la microstructure de composites modèles polyépoxy-verre, Revue des composites et des matériaux avancés, Volume 3, N°1 (1993) pp 85-113
- /45/ THOMASON J.L., Investigation of composite interphase using dynamic mechanical analysis: Artifacts and reality, Polymer Composites, Vol.11, N°2 (1990) pp 105-113
- /46/ PERRET P., GERARD J.-F., CHABERT B., DARTUS A., HOGNAT J., Matériaux composites unidirectionnels matrice polyépoxyde/fibre de carbone: Etude des zones interfaciales par mesures viscoélastiques, JNC6, Compte-rendu des sixièmes journées nationales sur les composites, PARIS (11-13 oct. 1988) AMAC, Publ. J.-P. Favre & D. Valentin, p.103-114
- /47/ CHUA P.S., Characterization of the interfacial adhesion using tan delta, 42nd Annual Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, The Society of the Plastics Industry (SPI) (febr. 2-6 1987) Session 21-A
- /48/ CINQUIN J., CHABERT B., CHAUCHARD J., MOREL E., TROTIGNON J.-P., Characterization of a thermoplastic (polyamide 66) reinforced with unidirectional glass fibres. Matrix additives and fibres surface treatment influence on the mechanical and viscoelastic properties, Composites, Vol. 21, N°2 (march 1990) p.141-147
- /49/ CHUA P.S., Dynamic Mechanical Analysis studies of the interphase, Polymer composites, Vol.8, N°5 (october 1987) pp. 308-313
- /50/ CHAUCHARD J., CHABERT B., JEANNE P., NEMOZ G., Interface solide-solide "Mise en évidence par études viscoélastiques du rôle des agents interfaciaux dans un composite verre-époxyde", Journal de chimie physique, Vol. 84, N°2 (1987) pp. 239-242
- /51/ ECKSTEIN Y., Role of silanes in adhesion. Part II. Dynamic mechanical properties of silane-treated glass fiber/polyester composites, Journal of adhesion science and technology, Vol.3, N°5 (1989) pp. 337-355
- /52/ LIPATOV Y.S., ROSOVITSKY V.F., BABICH B.V., KVITKA N.A. , On shift and resolution of relaxation maxima in two-phase polymeric systems, Journal of applied polymer science, Vol. 25 (1980) pp. 1029-1037
- /53/ ADAMS R.D., Damping properties analysis of composites, Engineered Materials Handbook, Vol.1 Composites, ASM International (1987) p.206-217
- /54/ ADAMS R.D., BACON D.G.C., Effect of fibre orientation and laminate geometry on the dynamic properties of CFRP, Journal of composite materials, Vol. 7 (october 1973) pp. 402-428
- /55/ NI R.G. , ADAMS R.D., The damping and dynamic moduli of symmetric laminated composite beams - Theoretical and experimental results, Journal of composite materials, Vol. 18 (march 1984) pp. 104-121

- /56/ HANSELKA H., Damping as criteria for structural configuration of dynamic loaded composites, Proceedings Verbundwerk'91, 3rd International Conference on Reinforced Materials and Composite Technologies, Wiesbaden, Germany (9-11 oct. 1991) pp D12.1-21
- /57/ AMDOUNI N., Caractérisation et rôle d'une interphase élastomère au sein de matériaux composites polyépoxy/renfort de verre (particulaire ou fibreux), Thèse, INSA de Lyon (1989)
- /58/ BOLUK M.Y., SCHREIBER H.P., Interfacial interactions and the properties of filled polymers: I- Dynamic-mechanical responses, Polymer Composites, Vol.7, N°5 (1986) pp 295-301
- /59/ NIELSEN L.E., Dynamic mechanical properties of filled polymers, Appl. Polym. Symp., N°12 (1969) pp 249-265
- /60/ WU E., Fracture mechanics of anisotropic plates, Composite materials, Vol.1 (1968) pp 20-43
- /61/ SIH G.C., HUANG S.L., CHEN E.P., Fracture mechanics of plastic fiber composites, ASME, 73-DE-20 (1973) pp 1-12
- /62/ BASCOM W.D., BITNER J.L., MOULTON R.J., SIEBERT A.R., The interlaminar fracture of organic-matrix woven reinforcement composites, Composites (jan. 1980) pp 9-13
- /63/ BENZEGGAGH M.L., Application de la mécanique de la rupture aux matériaux composites: Exemple de la rupture par délaminage d'un stratifié, Thèse de Docteur 3ème cycle, UT Compiègne (juin 1980)
- /64/ LAKSIMI A., Application de la mécanique de la rupture au délaminage d'un composite à tissu de fibres de verre et de résine époxy, Thèse de Docteur-ingénieur, UT Compiègne (fév. 1983)
- /65/ BETHMONT M., L'étude par émission acoustique des matériaux composites stratifiés, Thèse de Docteur 3ème cycle, UT Compiègne (juin 1977)
- /66/ DE CHARENTENAY F.X., BENZEGGAGH M.L., Fracture mechanics of mode I delamination in composite materials, International Conference on Composite Materials (ICCM 3), Paris (22-26 août 1980)
- /67/ SIH G.C., PARIS P.C., IRWIN G.R., On cracks in retilinearly anisotropic bodies, International journal of fracture mechanics, Vol.1, N°3 (1965) pp 189-203
- /68/ PARHIZGAR S., ZACHARY L.W., SUN C.T., Application of the principles of linear fracture mechanics to composite materials, International Journal of Fracture, 20 (1982) pp 3-15

- /69/ LAKSIMI A., BATHIAS C., ESNAULT R., ALIAGA D., Etude du seuil de délaminage dans un composite verre/résine, 3èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC 3), Paris (21-23 sept. 1982)
- /70/ LAKSIMI A., CHERFAOUI M., Endommagement et rupture par délaminage dans un composite verre-époxy sous sollicitations monotones et cycliques, Matériaux et Techniques (juin 1988) pp23-30
- /71/ DE CHARENTENAY F.X., HARRY J.M., PREL Y.J., BENZEGGAGH M.L., Characterizing the effect of delamination defect by mode I delamination test, Effect of defects in composite materials ASTM STP 836, American Society for Testing and Materials (1984) pp 84-103
- /72/ LEE S.M., Influence of fiber/matrix interfacial adhesion on composite fracture behaviour, Composite Science and Technology, 43 (1992) pp 317-327
- /73/ HERBEAUX-MOURIN M., Etude de l'influence de l'interface sur le comportement mécanique à long terme de tubes en composites verre/époxy soumis à une pression interne, Thèse de Docteur 3ème cycle, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois (novembre 1990)
- /74/ PIPES R.B., BLAKE R.A., GILLESPIE J.W., CARLSSON L.A., Delaware Composites Design Encyclopedia - Volume 6: Test methods, Section 6.3, Technomic Publ. (1990)
- /75/ GRIFFITH A.A., The phenomena of rupture and flow in solids, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Serie A, 221 (1921) pp 163-198
- /76/ WILLIAMS J.G., Fracture mechanics of polymers, Publ. Ellis Horwood Ltd. (1987) pp 22-39
- /77/ FRIEDRICH K., Application of fracture mechanics to composite materials - Chapter 11: Fractographic analysis of polymer composites, Ed. K. Friedrich, Elsevier Science Publ. (1989) pp 425-487
- /78/ MARAIS C., SIGETY P., Ténacité des composites unidirectionnels en mode I, Composites, N°3 (mai-juin 1987) pp 57-66
- /79/ HWANG W., HAN K.S., Interlaminar fracture behavior and fiber bridging of glass-epoxy composite under mode I static and cyclic loadings, Journal of Composite Materials, Vol.23 (avril 1989) pp 396-426
- /80/ DAVIES P., BENZEGGAGH M.L., Application of fracture mechanics to composite materials - Chapter 3: Interlaminar mode-I fracture testing, Ed. K. Friedrich, Elsevier Science Publ. (1989) pp 81-112
- /81/ NESA D., ABISROR A., BUNSELL A.R., TURCHETTI A., Etude de la fissuration dans un composite verre-résine unidirectionnel, 5èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC5), Paris (9-11 sept. 1986) pp 607-623

- /82/ DAVIES P., RANNOU F., CANTWELL W.J., POMIES F., CARLSSON L.A., Durability of composite materials in a marine environment, Proceedings of the Ninth International Conference on Composite Materials (ICCM/9), Volume VI: Composite properties and applications, Ed. A.Miravete, Woodhead Publ., Madrid (12-16 July 1993) pp 308-315
- /83/ SELZER R., FRIEDRICH K., Effects of water up-take on interlaminar fracture properties of various carbon fiber/epoxy composites, Proceedings of the Ninth International Conference on Composite Materials (ICCM/9), Volume V: Composites behaviour, Ed. A.Miravete, Woodhead Publ., Madrid (12-16 July 1993) pp 875-881
- /84/ LUCAS J.P., ZHOU J., Moisture absorption effects on delamination fracture mechanisms of carbon fiber polymeric matrix composites, Proceedings of the Ninth International Conference on Composite Materials (ICCM/9), Volume V: Composites behaviour, Ed. A.Miravete, Woodhead Publ., Madrid (12-16 July 1993) pp 633-641
- /85/ MANDELL J.F., Origin of moisture effects on crack propagation in composites, 33rd Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, The Society of the Plastics Industry (SPI) (1978) Session 22-F
- /86/ BRADLEY W.L., Application of fracture mechanics to composite materials - Chapter 5: Matrix toughness and interlaminar fracture toughness, Ed. K. Friedrich, Elsevier Science Publ. (1989) pp 159-187
- /87/ BERRY J.P., Determination of fracture surface energies by the cleavage technique, Journal of applied physics, 34 (1963) pp 62-68
- /88/ DAVIES P., A protocol for interlaminar fracture testing, EGF (European Group on Fracture) task group on polymers and composites (November 1988 - 2nd revision June 1989)
- /89/ WANG S.S., SUEMASU H., ZAHLAN N.M., Interlaminar fracture of random short-fiber SMC Composite, Journal of Composite Materials, Vol.18 (nov. 1984) pp 574-595
- /90/ DE CHARENTENAY F.X., BETHMONT M., BENZEGGAGH M.L., CHRETIEN J.F., Delamination of glass-fiber reinforced polyester, an acoustic emission study, ICM 3, Volume 3, Cambridge, England (August 1979) pp 241-251
- /91/ HALARY J.L., CUKIERMAN S., MONNERIE L., Influence de la prise d'humidité sur les propriétés dynamiques mécaniques de réseaux époxy modèles, Journée "Composites à matrice polymère et humidité", Annales des Composites, AMAC (02 juin 1992) pp103-112
- /92/ VETROTEX INTERNATIONAL, Résultats non publiés, 1993
- /93/ KRAWCZAK P., PABIOT J., Einfluß der Qualität der Glasfaser/Matrix Haftung auf die mechanischen Eigenschaften von Verbund-Platten und -Rohren unter einachsiger und zweiachsiger Belastung, Verbundwerk'92, Wiesbaden, Allemagne (1-3 Juli 1992) pp D13.1-18

TABLE DES ILLUSTRATIONS

- Fig.1: Caractéristiques de l'interphase fibre/matrice dans un matériau composite
- Fig.2: Fractographies au microscope électronique à balayage de composites verre/époxy avec différents ensimages (doc. CLARK-SCHWEBEL)
- Fig.3: Transmission des efforts à l'interface
- Fig.4: Modes de rupture d'un composite unidirectionnel sollicité en traction hors axe
- Fig.5: Résistances des tubes sous pression interne en fonction de la qualité de l'interface
- Fig.6: Schémas de principe des tests de mesure de la résistance interfaciale
- Fig.7: Influence du traitement des fibres sur la résistance interfaciale au cisaillement de composites monofilamentaires carbone / époxy (fragmentation)
- Fig.8: Influence de l'ensimage sur la résistance interfaciale au cisaillement de composites monofilamentaires carbone/époxy (fragmentation)
- Fig.9: Influence du type d'ensimage silane sur la résistance interfaciale au cisaillement de composites monofilamentaires verre/époxy (fragmentation)
- Fig.10: Analyse comparative des essais sur monofilaments en termes de résistance interfaciale (a) et de sensibilité à l'interface (b)
- Fig.11: Influence de l'adhésion interfaciale sur les propriétés mécaniques en traction longitudinale et transverse
- Fig.12: Influence de l'adhésion interfaciale sur les propriétés mécaniques en flexion longitudinale et transverse
- Fig.13: Influence de l'adhésion interfaciale sur les propriétés mécaniques en compression longitudinale
- Fig.14: Influence de l'adhésion interfaciale sur les propriétés mécaniques en cisaillement plan et en cisaillement interlaminaire
- Fig.15: Influence de la qualité de l'interface sur les propriétés mécaniques macroscopiques de composites unidirectionnels verre/époxy
- Fig.16: Détection du premier endommagement (fissuration transverse) par différentes méthodes
- Fig.18: Effet de la porosité de volume sur le comportement en traction d'un composite carbone/époxy
- Fig.19: Principe de la spectroscopie par fluage thermostimulé
- Fig.20: Evolution de la température de transition vitreuse d'une résine époxy en fonction du taux massique d'ensimage silane
- Fig.21: Relation entre $\tan\delta_{T_g}$ longitudinal et la résistance au cisaillement interlaminaire, et entre $\tan\delta_{T_g}$ transversal et la résistance en flexion transverse de composites unidirectionnels verre/polyester insaturé
- Fig.22: Température T_g et étendue ΔT_g de la zone de transition vitreuse, température T_α , amplitude I_α et largeur à mi-hauteur L_α des modes α
- Fig.23 et 24 : Influence de l'angle θ de sollicitation sur les variations de E' et de $\tan\delta$ en fonction de la température pour des composites unidirectionnels verre R / époxy
- Fig.25: Influence de l'orientation des renforts sur l'amortissement et le module de flexion d'un composite carbone/époxy à 25°C
- Fig.26: Position du (des) maximum(s) de $\tan\delta$ en fonction du type de renfort
- Fig.27: Estimation par de l'épaisseur de l'interphase de composites à base de renfort verre non ensimé ou ensimé silane

- Fig.28: Essai d'ouverture en mode I / Essai de cisaillement en mode II
- Fig.29: Courbe R
- Fig.30: Schéma des micromécanismes impliqués dans l'absorption d'énergie lors d'un essai de mode I sur éprouvette DCB
- Fig.31: Phénomènes de ponts de fibres (à gauche) et d'enchevêtrement (à droite)
- Fig.32: Influence d'un vieillissement en eau bouillante sur l'énergie d'amorçage en mode I de composites carbone/époxy
- Fig.33: Influence d'un vieillissement en eau bouillante sur l'énergie d'amorçage en mode II de composites carbone/époxy
- Fig.34: Energies d'amorçage
- Fig.35: Energies de propagation
- Fig.36: Courbes R de matériaux (0°/90°) carbone/époxy (mode I): Traités à l'agent démoulant (#1 et #2), non traités à l'agent démoulant (#1 et #2)
- Fig.37: Energies de rupture en mode I et en mode II d'un matériau unidirectionnel graphite / époxy
- Fig.38: Caractéristiques des matériaux unidirectionnels verre/époxy
- Fig.39: Dispositif de flexion utilisé en spectroscopie mécanique
- Fig.4: Evolution du module dynamique et de l'amortissement de composites verre/résine: Définition des paramètres caractéristiques
- Fig.41: Caractéristiques viscoélastiques des matériaux unidirectionnels verre/époxy (fibres orientées à 30°)
- Fig.42: Caractérisation de l'interface de composites unidirectionnels verre/époxy par spectroscopie mécanique (matériaux OCF)
- Fig.43: Caractérisation de l'interface de composites unidirectionnels verre/époxy par spectroscopie mécanique (matériaux VETROTEX)
- Fig.44: Essai de flexion trois points sur appuis rapprochés
- Fig.45: Résistances au cisaillement interlaminaire des matériaux unidirectionnels verre/époxy
- Fig.46: Influence de l'interface sur la résistance au cisaillement interlaminaire des matériaux unidirectionnels verre/époxy
- Fig.47 : Géométrie des éprouvettes de traction
- Fig.48: Résistance transverse en traction des matériaux OCF
- Fig.49: Allongement transverse à la rupture en traction des matériaux OCF
- Fig.50: Energie à la rupture en traction des matériaux OCF
- Fig.51: Module transverse de traction des matériaux OCF
- Fig.52: Courbe d'émission acoustique cumulée de types A (a) et B (b) de matériaux unidirectionnels sollicités en traction transverse
- Fig.53 Définition des seuils conventionnels d'endommagement
- Fig.54: Allongement à la limite de linéarité (traction sur unidirectionnels)
- Fig.55: Allongement au seuil conventionnel de 60 coups (traction sur unidirectionnels)
- Fig.56: Allongement au seuil conventionnel de 120 coups (traction sur unidirectionnels)
- Fig.57 Allongement au seuil conventionnel de la sécante (traction sur unidirectionnels)
- Fig.58: Allongement transverse au premier endommagement en traction des matériaux OCF
- Fig.59: Energie au premier endommagement en traction transverse des matériaux OCF
- Fig.60: Schéma de découpe des éprouvettes de mode I
- Fig.61: Eprouvette DCB (mode I) - Dimensions

- Fig.62: Collage des charnières métalliques
- Fig.63: Courbe expérimentale type sur éprouvette DCB
- Fig.64: Courbe de calibration (ou de compliance) du matériau
- Fig.65: Détermination des paramètres n et h
- Fig.66: Courbes charge/déplacement linéaire et non-linéaire
- Fig.67: Dimensions des charnières
- Fig.68: Courbes R du matériau OCF ZB6958
- Fig. 69: Courbe R du matériau OCF non ensimé
- Fig.70: Faisceaux de courbes R des matériaux OCF ZB6958 et non ensimé
- Fig.71: Courbes R moyennes en valeurs absolues des matériaux OCF 346, 107B, ZB6958 et non ensimé
- Fig.72: Courbes R moyennes en valeurs corrigées des matériaux OCF 346, 107B, ZB6958 et non ensimé
- Fig.73: Energies d'amorçage $G_{Ic}(init)$
- Fig.74: Energies de propagation $\Delta G_{Ic}(prop)$
- Fig.75: Cinétique de fissuration des matériaux OCF pour $a_0 = 60$ mm
- Fig.76: Courbes R moyennes corrigées $\log(\Delta G_{Ic}) = f(\Delta a)$ des matériaux OCF pour $a_0 = 60$ mm
- Fig.77: Courbes d'émission acoustique cumulée des matériaux OCF pour $a_0 = 60$ mm
- Fig.78: Courbes énergie/émission acoustique cumulée des matériaux OCF pour $a_0 = 60$ mm
- Fig.79: Courbes R moyennes corrigées $\log(\Delta G_{Ic}) = f(\Delta a)$ du matériaux OCF 107B pour différents a_0
- Fig.80: Courbes d'émission acoustique cumulée du matériau OCF ZB6958 pour différents a_0
- Fig.81: Cinétique de fissuration des matériaux OCF pour $a_0 = 45$ mm
- Fig.82: Essai de mécanique de la rupture en mode II sur éprouvette ENF
- Fig.83: Courbe expérimentale type sur éprouvette ENF
- Fig.84: Energies d'amorçage G_{IIc}
- Fig.85: Synthèse des tendances relevées sur les composites unidirectionnels verre/époxy OCF 346, 107B et non ensimé
- Fig.86 Calcul de la fraction volumique d'interphase
- Fig.87: Notion de gradient de degré de réticulation
- Fig.88: Fraction massique d'eau absorbée à 60°C par les matériaux OCF
- Fig.89: Résistances au cisaillement interlaminaire et duretés Barcol avant et après vieillissement
- Fig.90: Double mécanisme de diffusion de l'eau au sein du composite
- Fig.91: Allongement transverse en traction avant et après vieillissement
- Fig.92: Energie au premier endommagement en traction avant et après vieillissement
- Fig.93: Energies d'amorçage en mode I avant et après vieillissement
- Fig.94: Energies de propagation en mode I avant et après vieillissement
- Fig.95: Effet du vieillissement sur les cinétiques de fissuration du matériau 346 pour $a_0 = 60$ mm
- Fig.96: Effet du vieillissement sur les cinétiques de fissuration du matériau non ensimé pour $a_0 = 60$ mm
- Fig. 97: Comparaison des cinétiques de fissuration des matériaux 346 et non ensimé après vieillissement pour $a_0 = 60$ mm

- Fig.98: Effet du vieillissement sur l'émission acoustique cumulée du matériau 346 pour $a_0 = 25$ mm
- Fig.99: Effet du vieillissement sur l'émission acoustique cumulée du matériau non ensimé pour $a_0 = 25$ mm
- Fig.100: Energies d'amorçages en mode II avant et après vieillissement
- Fig.101: Caractéristiques des matériaux tissu de verre/polyester insaturé
- Fig.102: Spectroscopie mécanique sur matériaux tissu de verre/polyester - Influence de l'orientation de renforts
- Fig.103: Spectroscopie mécanique sur matériaux tissu de verre/polyester orientés à $0^\circ/90^\circ$
- Fig.104: Caractérisation de l'interface de composites tissu de verre/polyester par spectroscopie mécanique
- Fig.105: Influence de l'interface sur la résistance au cisaillement interlaminaire des matériaux tissus verre/polyester
- Fig.106: Résistances au cisaillement interlaminaire des matériaux tissu de verre/polyester
- Fig.107: Courbe type de traction avec enregistrement de l'émission acoustique sur tissus - Définition du critère acoustique d'endommagement
- Fig.108: Résistance en traction
- Fig.109: Allongement à la rupture en traction
- Fig.110: Energie à la rupture en traction
- Fig.111: Module de traction
- Fig.112: Allongement à la limite de linéarité en traction
- Fig.113: Allongement de premier endommagement en traction
- Fig.114: Energie de premier endommagement en traction
- Fig.115: Energies d'amorçage $G_{Ic}(init)$ des matériaux tissu de verre / polyester insaturé
- Fig.116: Lois de comportement instantanées à 23°C - Tubes verre/époxy II
- Fig.117: Loi de comportement instantanée axiale, rigidité apparente et émission acoustique à 23°C - Tubes verre/époxy I
- Fig.118: Essais instantanés: Pression relatives en fonction de l'interface à 23°C - Tubes verre/époxy III
- Fig.119: Lois de comportement instantanées et rigidités apparentes à 23°C et 110°C - Tubes verre/époxy II
- Fig.120: Décohésion à l'interface fibre/matrice - Tube verre/époxy III
- Fig.121: Comportement en fatigue dynamique - Tubes verre/époxy III
- Fig.122: Rigidités apparentes en fatigue dynamique - Tubes verre/époxy III
- Fig.123: Essais UEWS: Pressions relatives en fonction de l'interface à 23°C - Tubes verre/époxy III
- Fig.124: Energies d'amorçage et de propagation de fissures en mode I - Matériaux verre/époxy III
- Fig.125: Mécanismes gouvernant l'engommagement instantané
- Fig.126: Mécanismes gouvernant l'engommagement en fatigue dynamique

ANNEXE A

Essais de traction avec analyse des spectres acoustiques

ESSAIS DE TRACTION TANSVERSE sur UNIDIRECTIONNELS VERRE/EPOXY

Recherche de critères d'endommagement (émission acoustique)

Matériau UD	ε (%)			évènement. EA		ε (%) lim.linéar
	60 coups	120 coups	sécante	60 cps	120 cps	
346	0,116	0,129	0,100	15	28	0,068
écart type	0,005	0,003	0,007	3,5	7,5	0,024
107B	0,082	0,108	0,058	13,5	31	0,055
écart type	0,011	0,007	0,019	1	3	0,015
ZB6958	0,063	0,077	0,048	16	30,5	0,173
écart type	0,009	0,011	0,009	3,2	7	0,009
non ensimé	0,048	0,060	0,033	17,5	27	0,072
écart type	0,014	0,019	0,010	4	6	0,007
P122	0,072	0,106	0,046	16,5	29	0,074
écart type	0,013	0,010	0,014	1,5	3,5	0,015
P139.	0,101	0,121	0,062	14	20,5	0,077
écart type	0,022	0,023	0,004	5,5	8	0,009
P139+BYK	0,082	0,118	0,044	14,5	35	0,080
écart type	0,020	0,020	0,018	4,5	2,5	0,011

Caractéristiques des matériaux non vieillis

Matériau UD	au premier endommagement			à la rupture			Module E (daN/mm ²)
	σ (daN/mm ²)	ε (%)	W (J/m ²)	σ (daN/mm ²)	ε (%)	W (J/m ²)	
346	1,712	0,116	250	2,676	0,189	648	1470
écart type	0,145	0,005	30	0,187	0,013	75	96
107B	0,929	0,082	97	2,067	0,183	476	1140
écart type	0,099	0,011	24	0,182	0,002	45	75
ZB6958	0,770	0,063	62	3,280	0,295	1242	1222
écart type	0,113	0,009	19	0,283	0,020	194	87
non ensimé	0,740	0,048	48	2,713	0,198	622	1549
écart type	0,126	0,014	28	0,103	0,014	140	70
P122	0,800	0,072	77				1059
écart type	0,087	0,013	17				15
P139	0,920	0,101	121				922
écart type	0,154	0,022	46				45
P139+BYK	0,810	0,082	86				1010
écart type	0,127	0,020	37				83

Caractéristiques des matériaux vieillis 72h H₂O 100°C

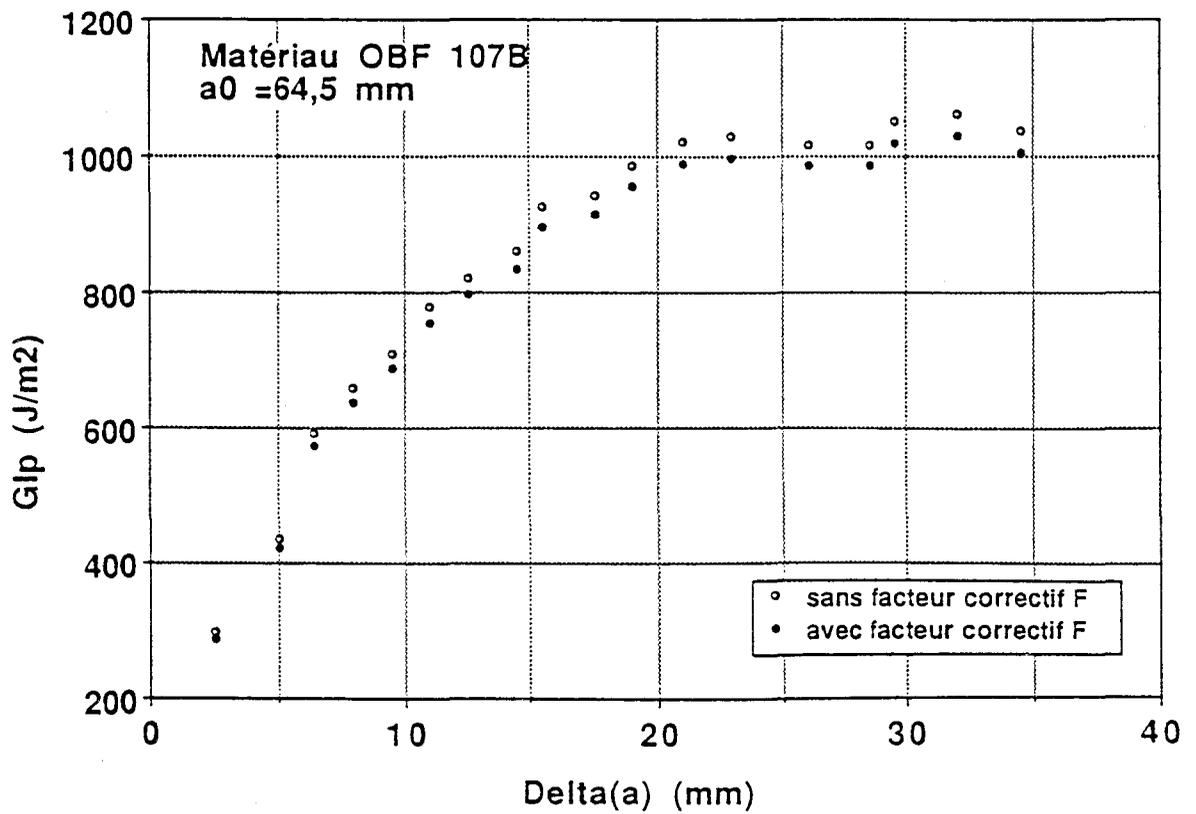
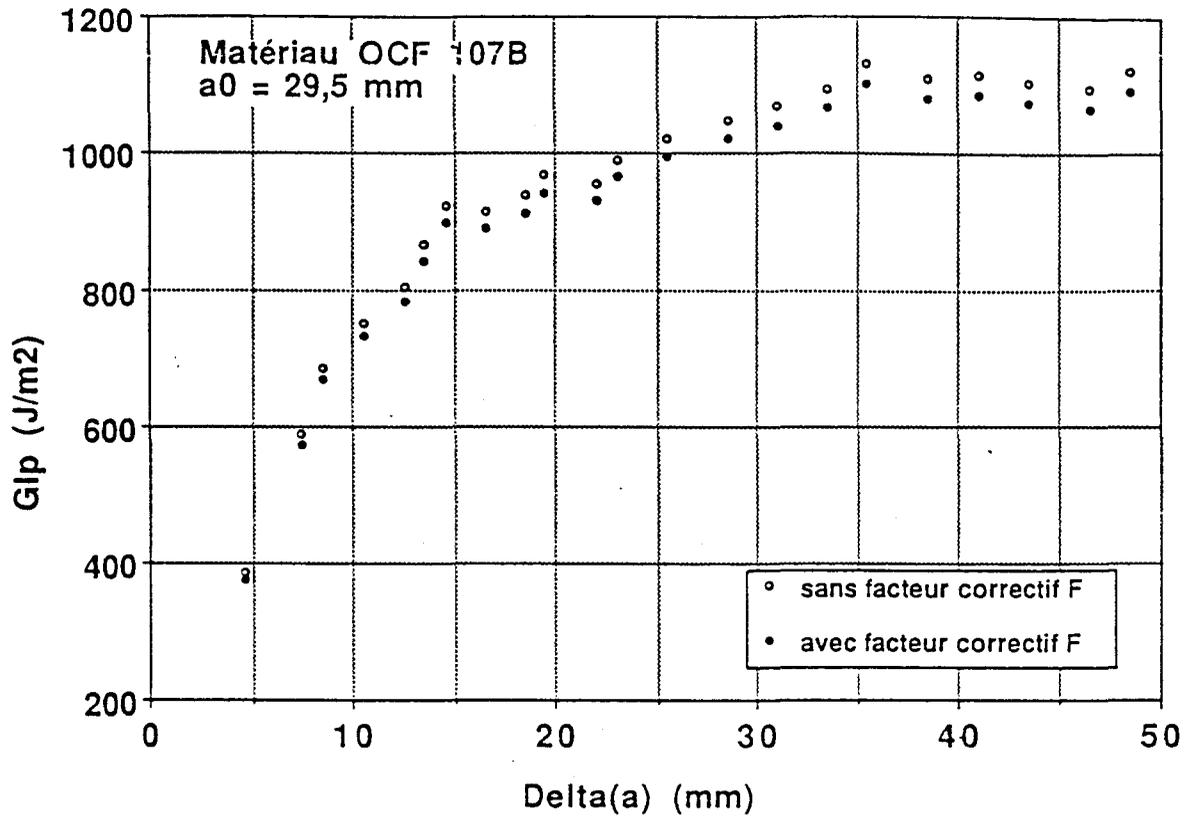
Matériau UD vieilli 72h H ₂ O 100°C	au premier endommagement			à la rupture			Module E (daN/mm ²)
	σ (daN/mm ²)	ε (%)	W (J/m ²)	σ (daN/mm ²)	ε (%)	W (J/m ²)	
346	0,970	0,087	106	1,205	0,105	159	1163
écart type	0,050	0,010	16	0,155	0,015	41	109
non ensimé	0,132	0,018	3	0,402	0,060	31	760
écart type	0,032	0,006	1	0,063	0,007	9	173

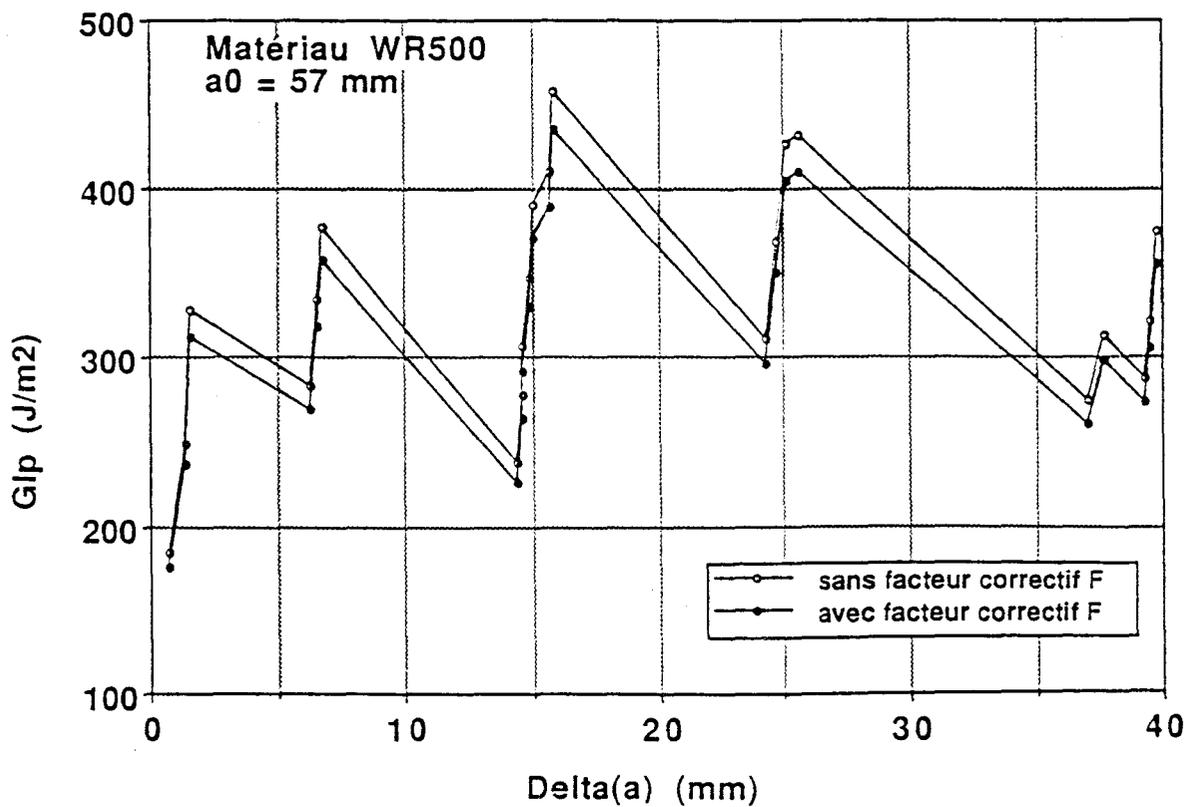
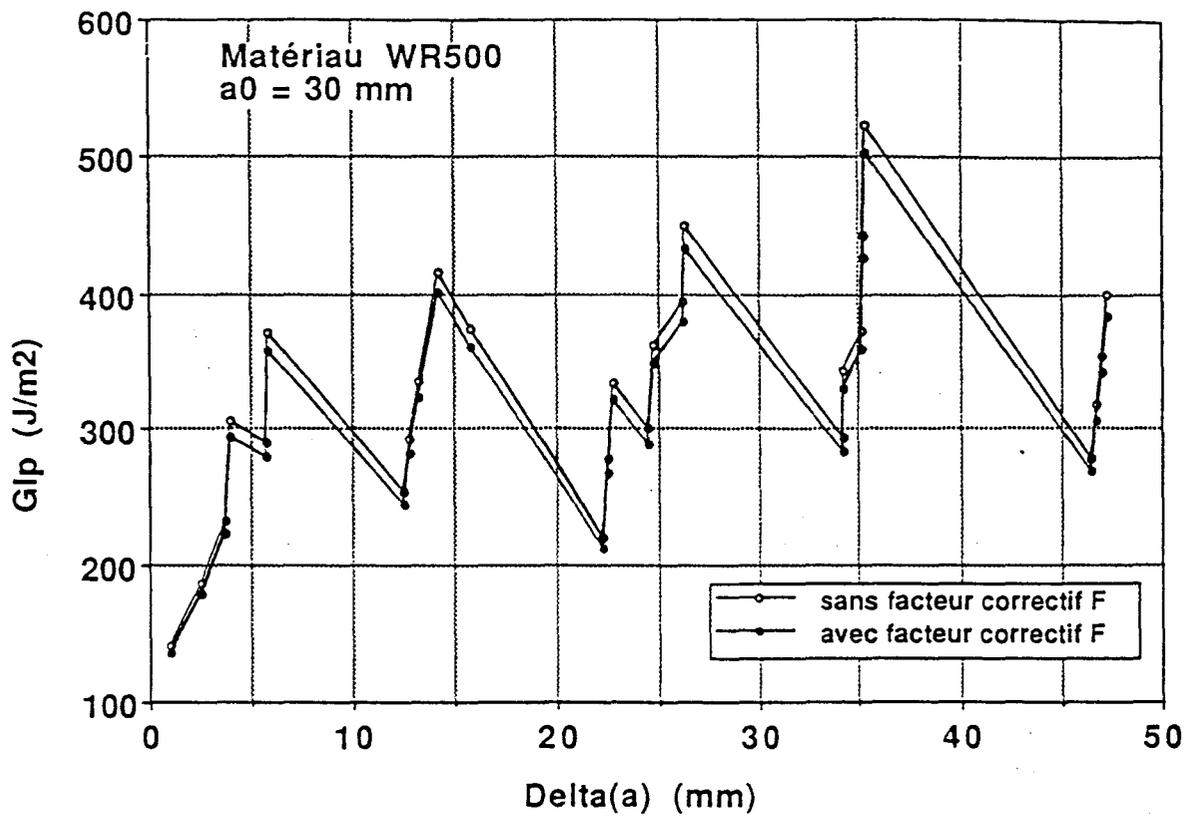
ESSAIS DE TRACTION sur TISSUS VERRE/POLYESTER

Matériau Tissu	Premier endommagement			à la rupture			Module E (daN/mm ²)	Limite de linéarité	
	σ (daN/mm ²)	ϵ (%)	W (J/m ²)	σ (daN/mm ²)	ϵ (%)	W (J/m ²)		σ (daN/mm ²)	ϵ (%)
WR630	5,73	0,198	1416	46,95	2,538	159128	2901	7,66	0,250
éc. type	0,32	0,005	99	1,14	0,195	16034	159	1,04	0,053
WA630	5,98	0,216	1618	45,03	2,336	137107	2771	7,32	0,280
éc. type	0,29	0,009	132	0,95	0,048	5429	91	0,27	0,012
WR500	8,51	0,349	3715	39,82	2,378	127791	2447	10,11	0,420
éc. type	0,18	0,019	241	1,69	0,108	11342	138	0,73	0,040
RT500	6,81	0,305	2595	45,13	2,795	165939	2236	8,92	0,420
éc. type	0,18	0,008	104	0,26	0,095	5095	79	0,42	0,019
1555	3,82	0,166	793	38,12	2,503	124113	2314	5,31	0,260
éc. type	0,18	0,015	94	0,68	0,102	6135	198	0,51	0,033

ANNEXE B

Mécanique de la rupture: Facteurs correctifs de grande ouverture





ANNEXE C

Planches fractographiques

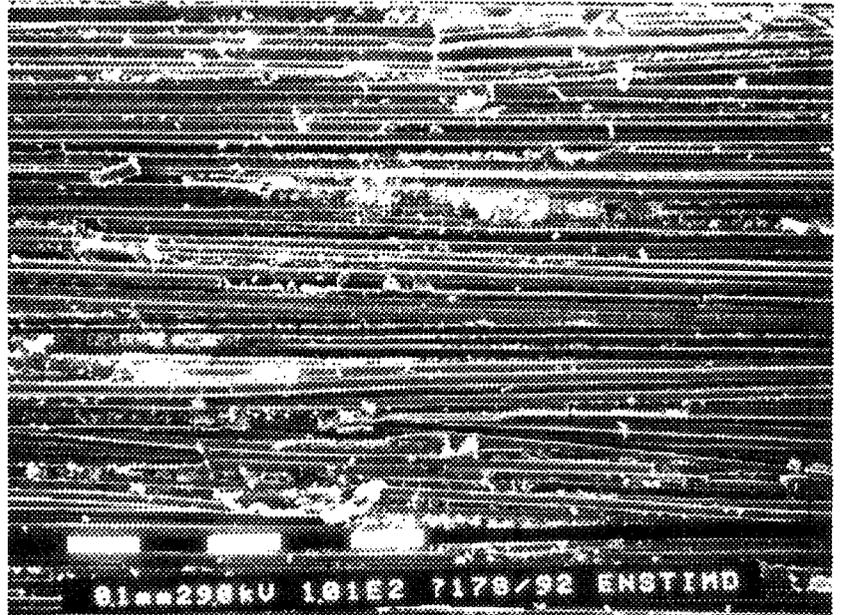
Planche 1

CISAILLEMENT
Matériaux UD verre / époxy

MATERIAU 346

Résistance au cisaillement
interlaminaire (ILSS):

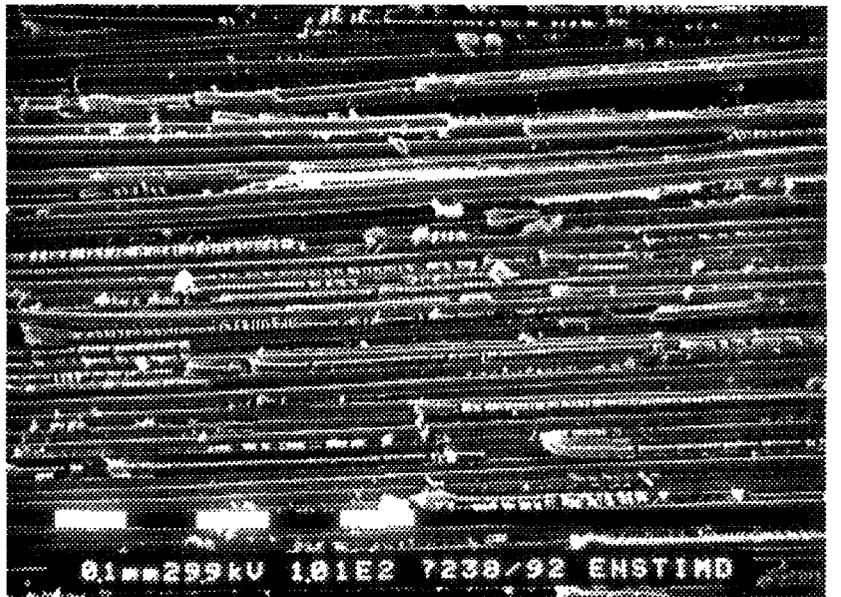
$$\tau = 5,73 \text{ daN} / \text{mm}^2 (0,18)$$



MATERIAU 107 B

Résistance au cisaillement
interlaminaire (ILSS):

$$\tau = 5,59 \text{ daN} / \text{mm}^2 (0,21)$$



MATERIAU non ensimé

Résistance au cisaillement
interlaminaire (ILSS) :

$$\tau > 7,07 \text{ daN} / \text{mm}^2 (0,13)$$

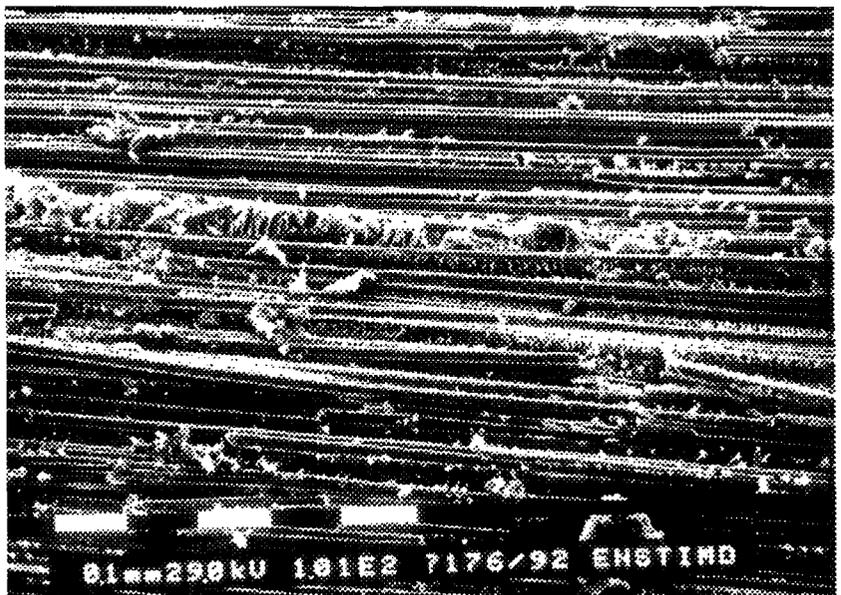


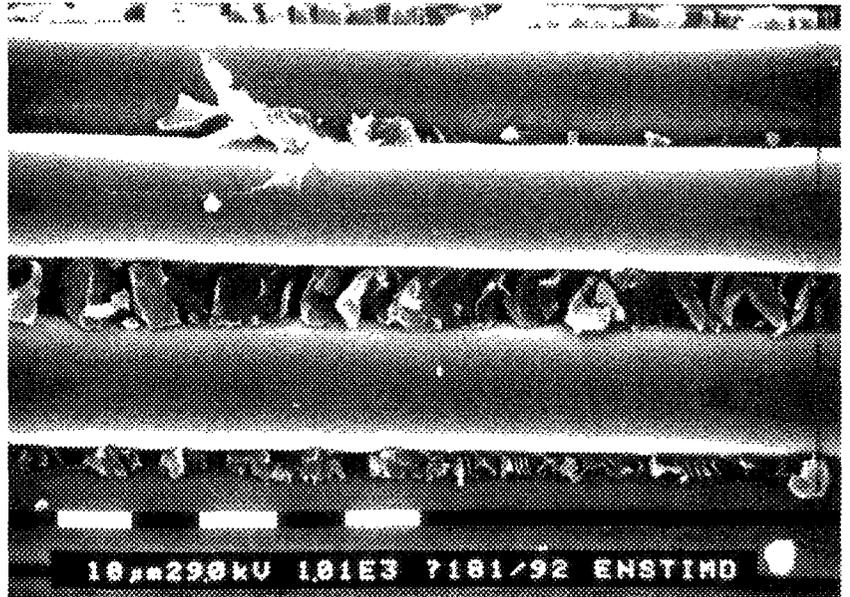
Planche 2

CISAILLEMENT
Matériaux UD verre / époxy

MATERIAU 346

Résistance au cisaillement
interlaminaire (ILSS):

$$\tau = 5,73 \text{ daN / mm}^2 (0,18)$$



MATERIAU 107 B

Résistance au cisaillement
interlaminaire (ILSS):

$$\tau = 5,59 \text{ daN / mm}^2 (0,21)$$



MATERIAU non ensimé

Résistance au cisaillement
interlaminaire (ILSS):

$$\tau > 7,07 \text{ daN / mm}^2 (0,13)$$

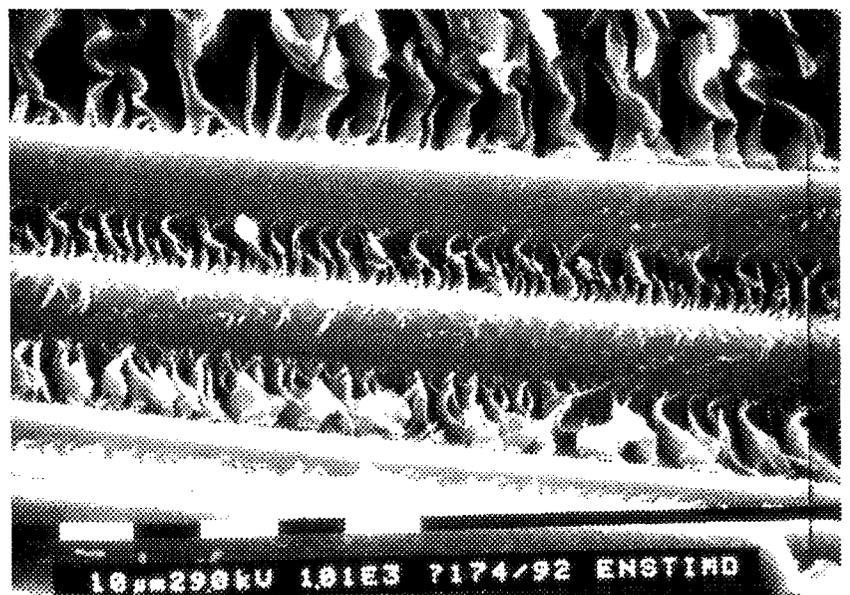


Planche 3

TRACTION TRANSVERSE Matériaux UD verre / époxy

MATERIAU 346

Allongement critique (déterminé
par émission acoustique):

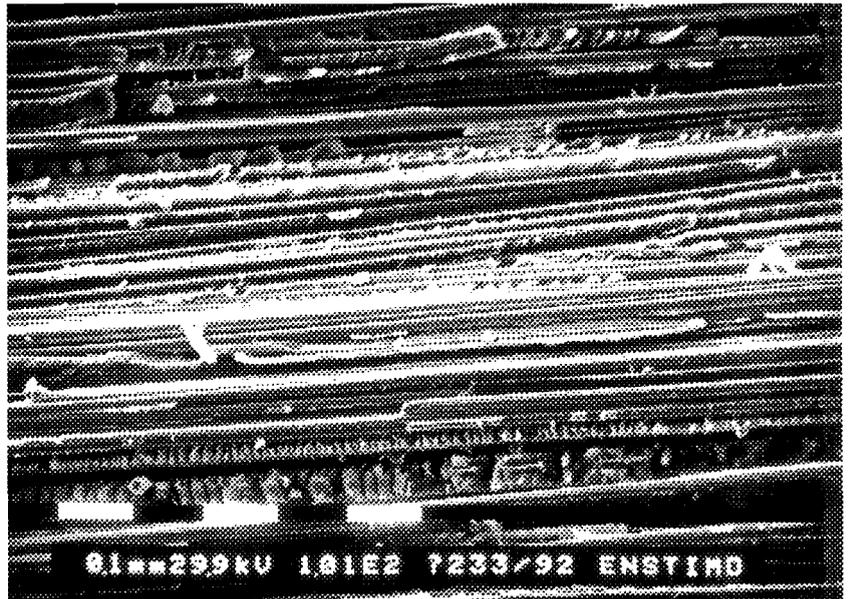
$$\epsilon = 0,116 \% (0,005)$$



MATERIAU 107 B

Allongement critique (déterminé
par émission acoustique):

$$\epsilon = 0,082 \% (0,011)$$



MATERIAU non ensimé

Allongement critique (déterminé
par émission acoustique):

$$\epsilon = 0,048 \% (0,014)$$

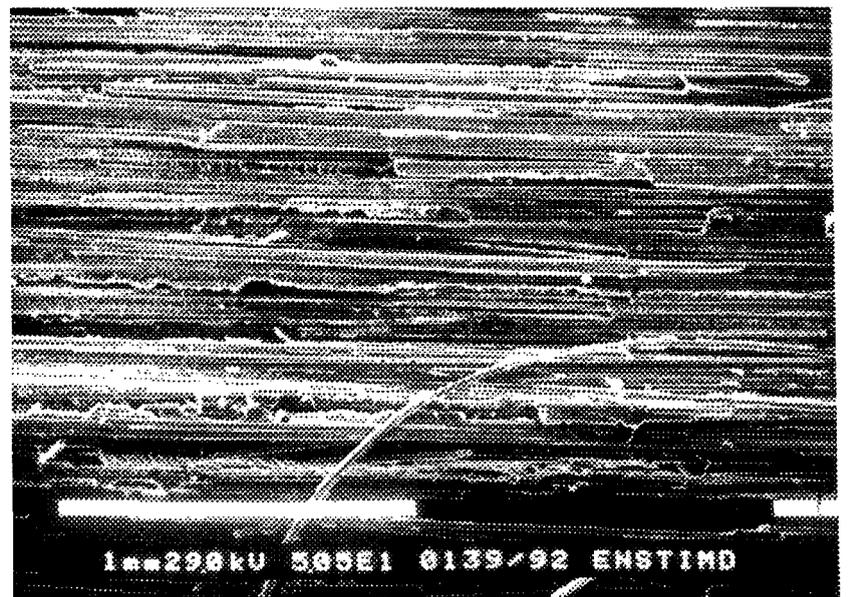


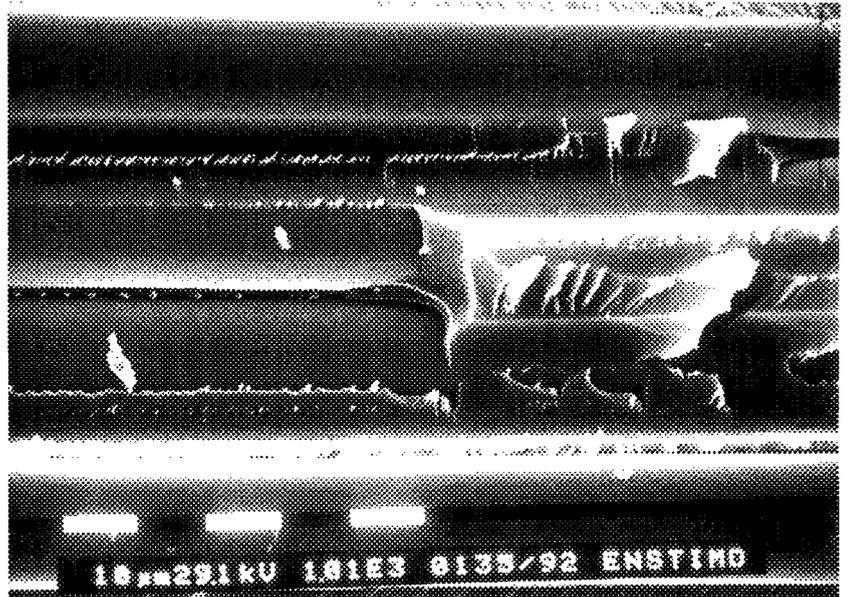
Planche 4

TRACTION TRANSVERSE Matériaux UD verre / époxy

MATERIAU 346

Allongement critique (déterminé
par émission acoustique):

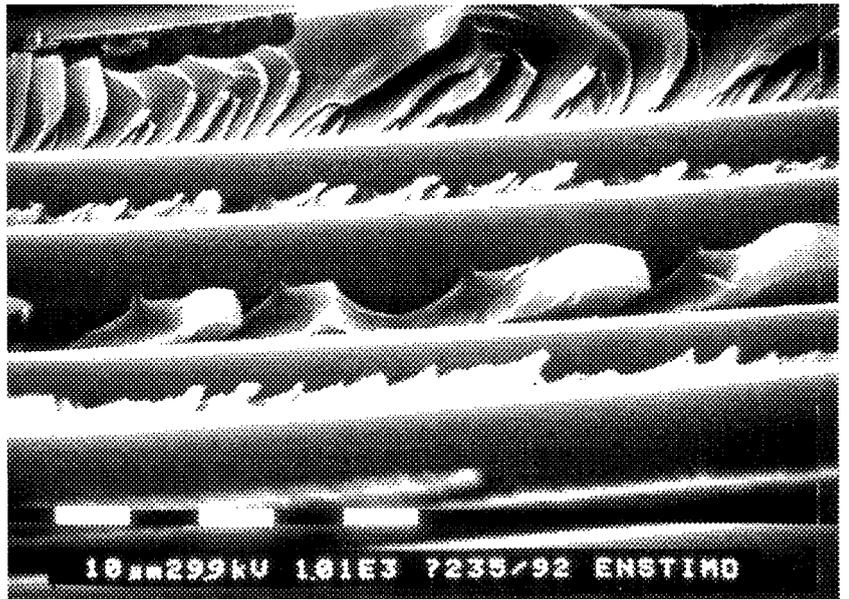
$\epsilon = 0,116 \% (0,005)$



MATERIAU 107 B

Allongement critique (déterminé
par émission acoustique):

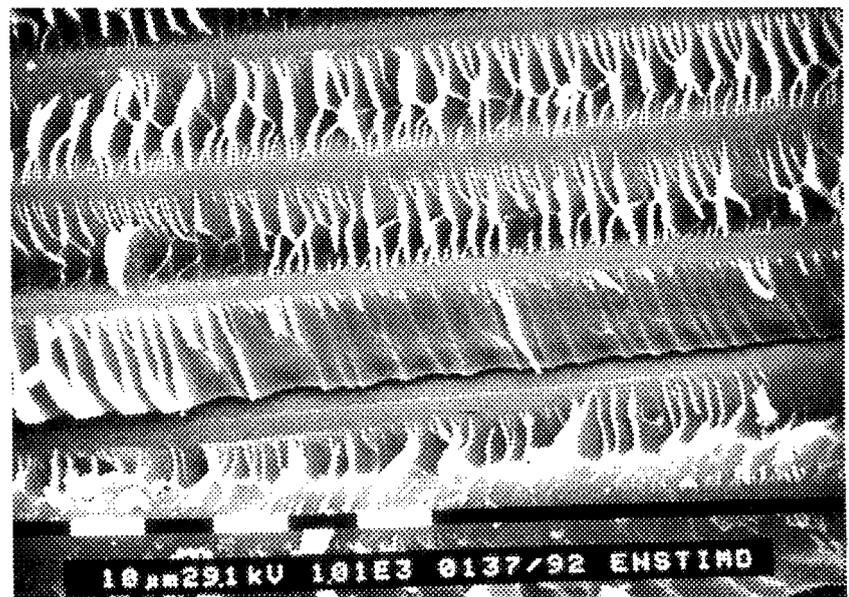
$\epsilon = 0,082 \% (0,011)$



MATERIAU non ensimé

Allongement critique (déterminé
par émission acoustique):

$\epsilon = 0,048 \% (0,014)$

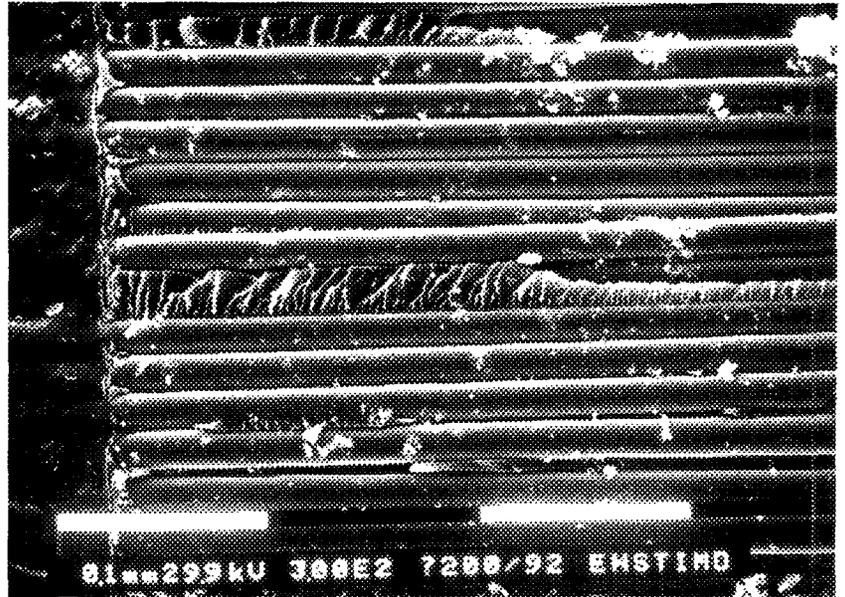


MODE I
Matériau UD verre / époxy

MATERIAU 346

Energie d'amorçage:
 $G_{IC} (init) = 87 \text{ J / m}^2 (14)$

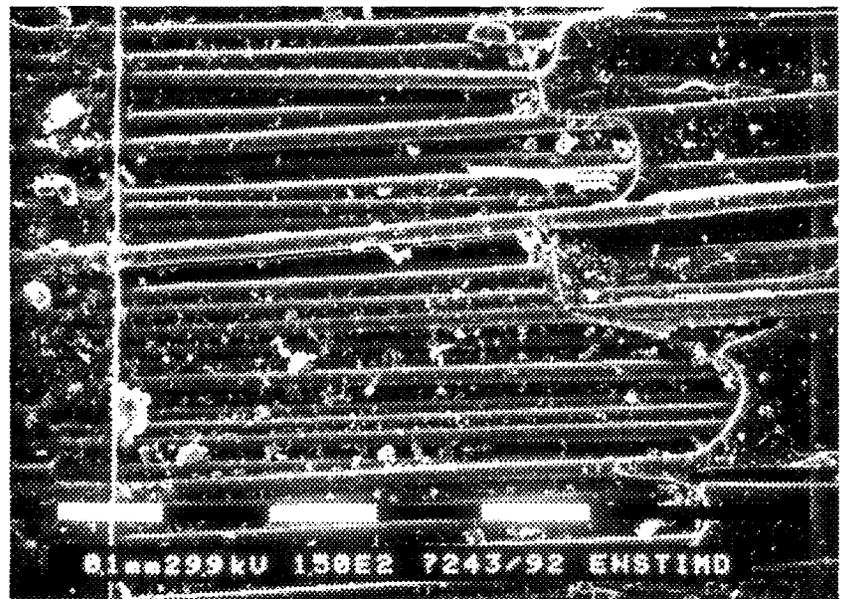
Energie de propagation :
 $\Delta G_{IC} (prop) = 438 \text{ J / m}^2 (27)$



MATERIAU 107 B

Energie d'amorçage:
 $G_{IC} (init) = 120 \text{ J / m}^2 (23)$

Energie de propagation :
 $\Delta G_{IC} (prop) = 804 \text{ J / m}^2 (81)$



MATERIAU non ensimé

Energie d'amorçage:
 $G_{IC} (init) = 224 \text{ J / m}^2 (32)$

Energie de propagation :
 $\Delta G_{IC} (prop) = 185 \text{ J / m}^2 (28)$

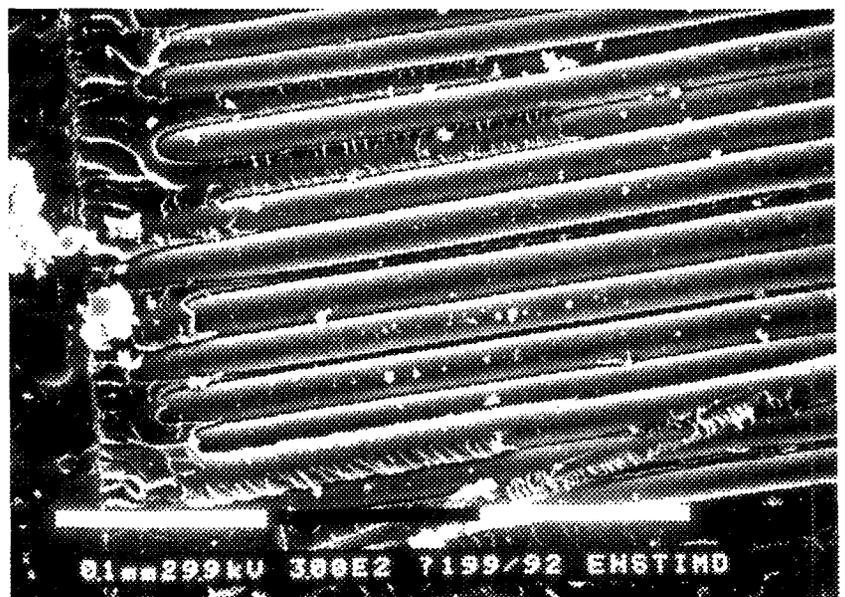


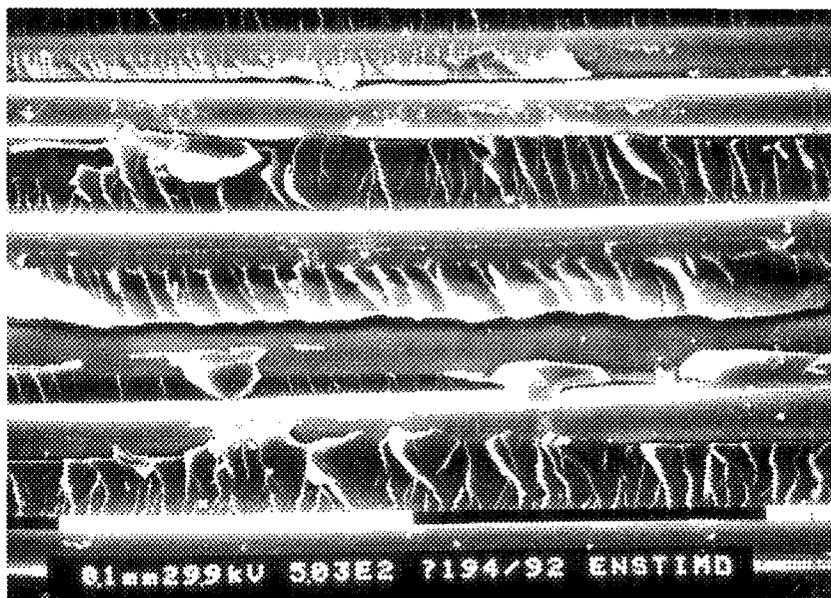
Planche 6

MODE I
Matériau UD verre / époxy

MATERIAU 346

Energie d'amorçage:
 $G_{IC}(\text{init}) = 87 \text{ J / m}^2$ (14)

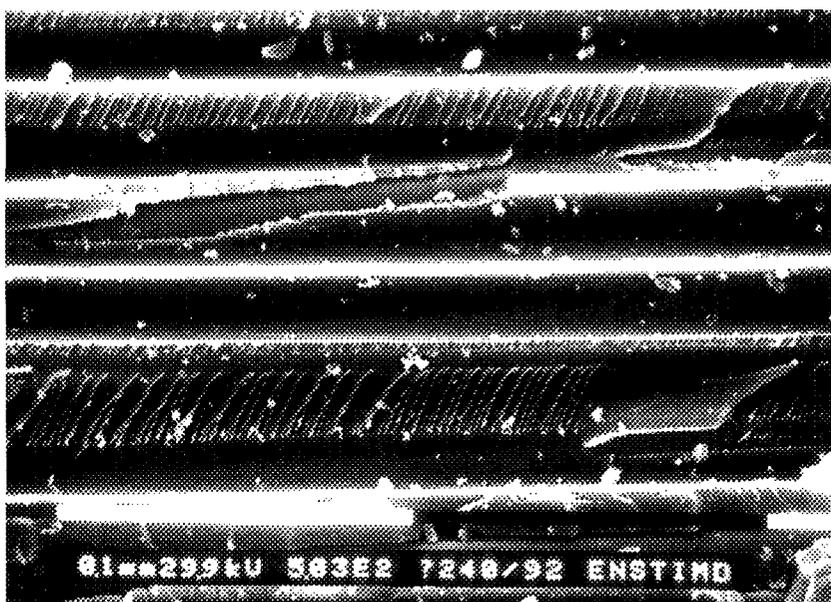
Energie de propagation :
 $\Delta G_{IC}(\text{prop}) = 438 \text{ J / m}^2$ (27)



MATERIAU 107 B

Energie d'amorçage:
 $G_{IC}(\text{init}) = 120 \text{ J / m}^2$ (23)

Energie de propagation :
 $\Delta G_{IC}(\text{prop}) = 804 \text{ J / m}^2$ (81)



MATERIAU non ensimé

Energie d'amorçage:
 $G_{IC}(\text{init}) = 224 \text{ J / m}^2$ (32)

Energie de propagation :
 $\Delta G_{IC}(\text{prop}) = 185 \text{ J / m}^2$ (28)

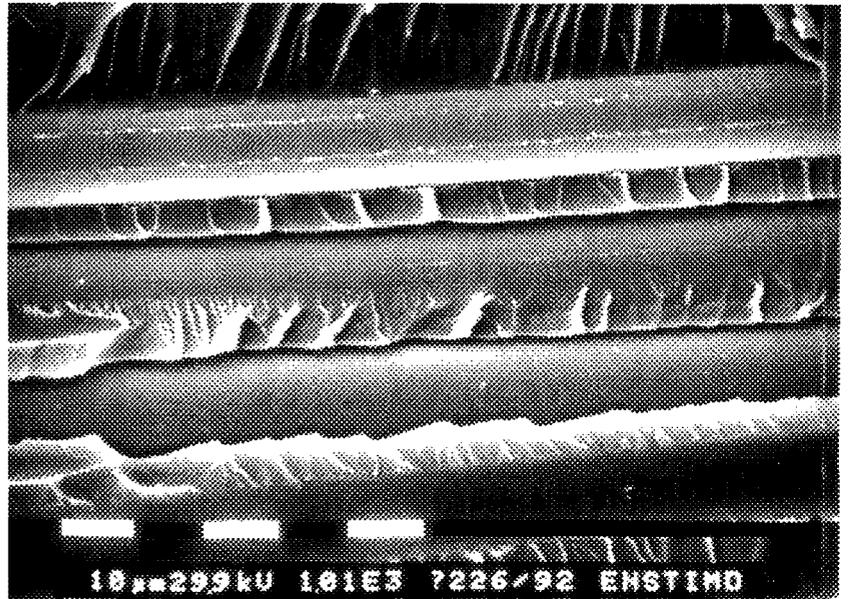


MODE I
Matériau UD verre / époxy

MATERIAU 346

Energie d'amorçage:
 $G_{IC}(\text{init}) = 87 \text{ J/m}^2$ (14)

Energie de propagation :
 $\Delta G_{IC}(\text{prop}) = 438 \text{ J/m}^2$ (27)



MATERIAU 107 B

Energie d'amorçage:
 $G_{IC}(\text{init}) = 120 \text{ J/m}^2$ (23)

Energie de propagation :
 $\Delta G_{IC}(\text{prop}) = 804 \text{ J/m}^2$ (81)



MATERIAU non ensimé

Energie d'amorçage:
 $G_{IC}(\text{init}) = 224 \text{ J/m}^2$ (32)

Energie de propagation :
 $\Delta G_{IC}(\text{prop}) = 185 \text{ J/m}^2$ (28)

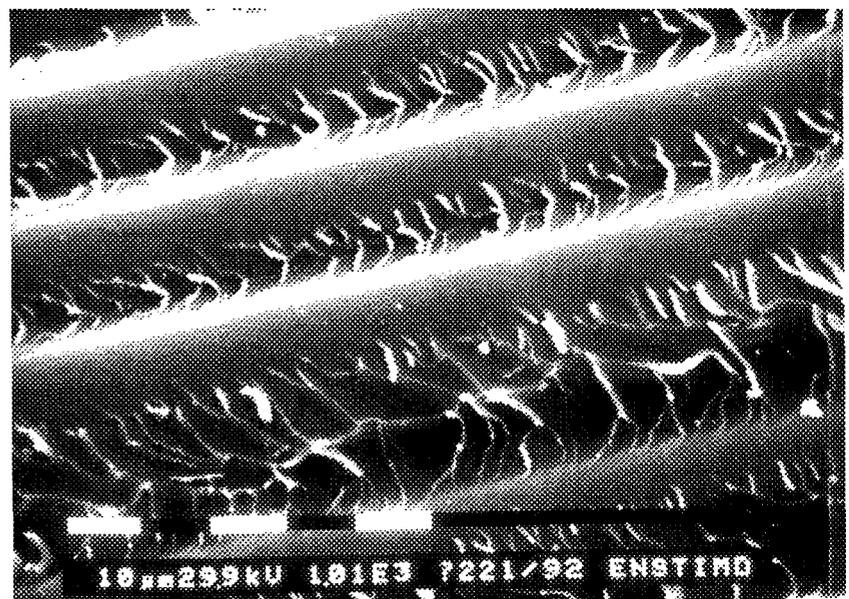
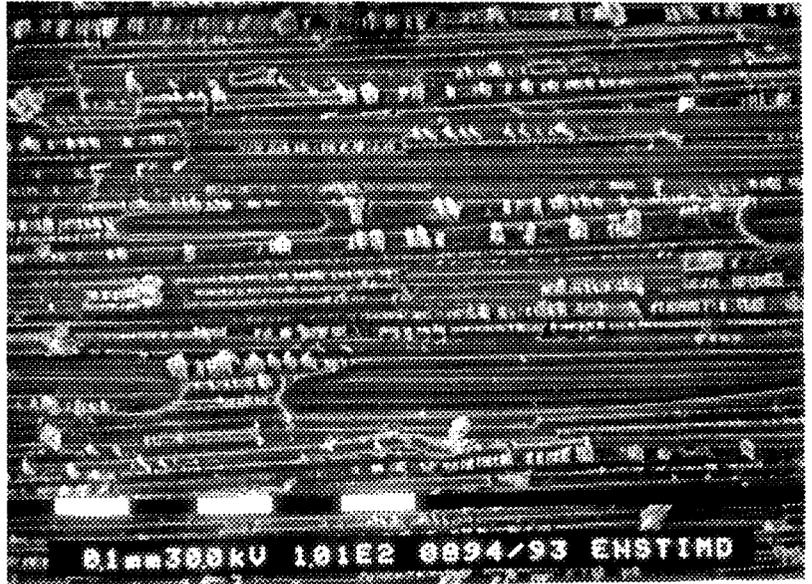


Planche 8

MODE II
Matériau UD verre / époxy

MATERIAU 346

Energie d'amorçage:
 $G_{IIC} \text{ (init)} = 1152 \text{ J / m}^2 \text{ (137)}$



MATERIAU non ensimé

Energie d'amorçage:
 $G_{IIC} \text{ (init)} = 2484 \text{ J / m}^2 \text{ (300)}$

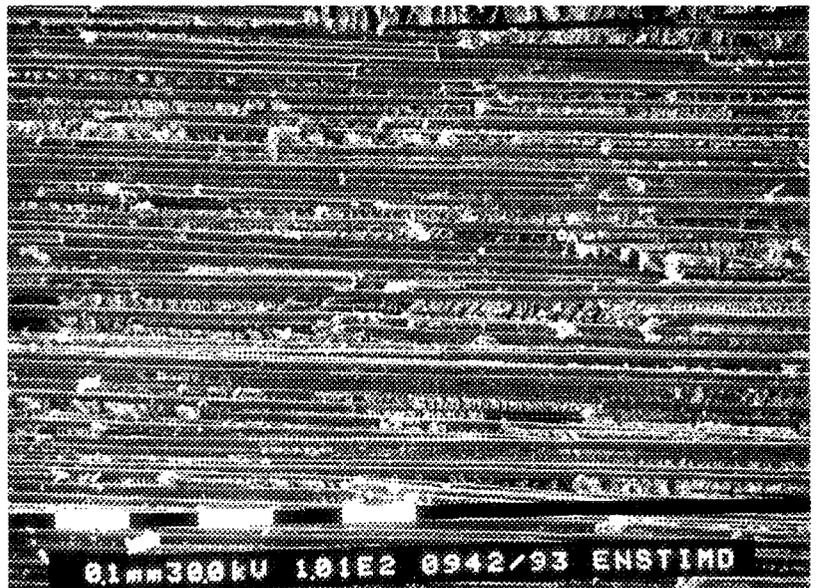


Planche 9

MODE II
Matériau UD verre / époxy

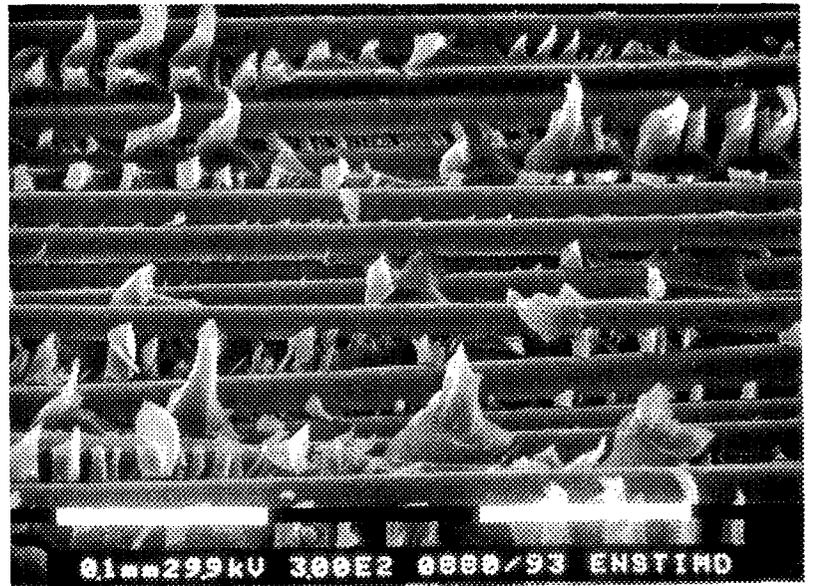
MATERIAU 346

Energie d'amorçage:
 $G_{IIC} \text{ (init)} = 1152 \text{ J / m}^2 \text{ (137)}$



MATERIAU non ensimé

Energie d'amorçage:
 $G_{IIC} \text{ (init)} = 2484 \text{ J / m}^2 \text{ (300)}$

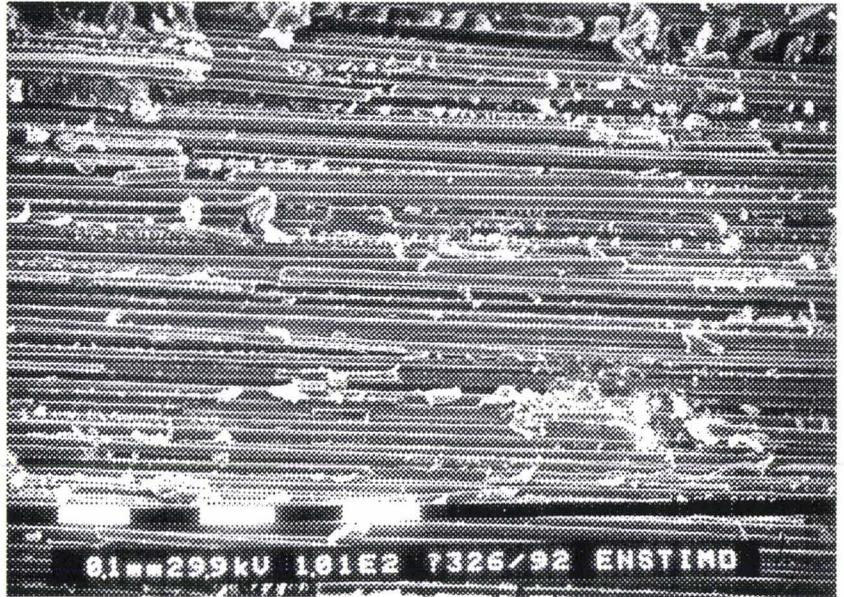


CISAILLEMENT
Matériaux UD verre / époxy

MATERIAU P122

Résistance au cisaillement
interlaminaire (ILSS):

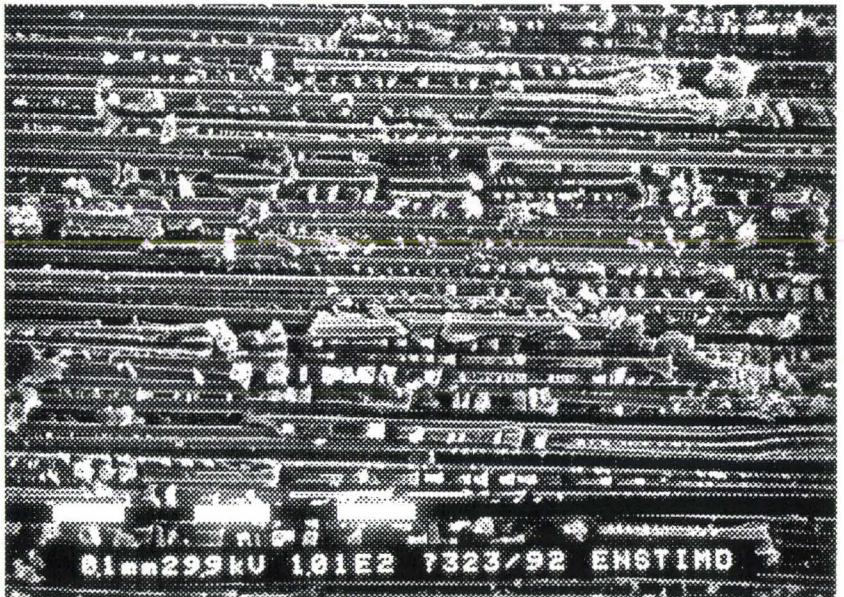
$$\tau > 7,54 \text{ daN} / \text{mm}^2 (0,13)$$



MATERIAU P139

Résistance au cisaillement
interlaminaire (ILSS):

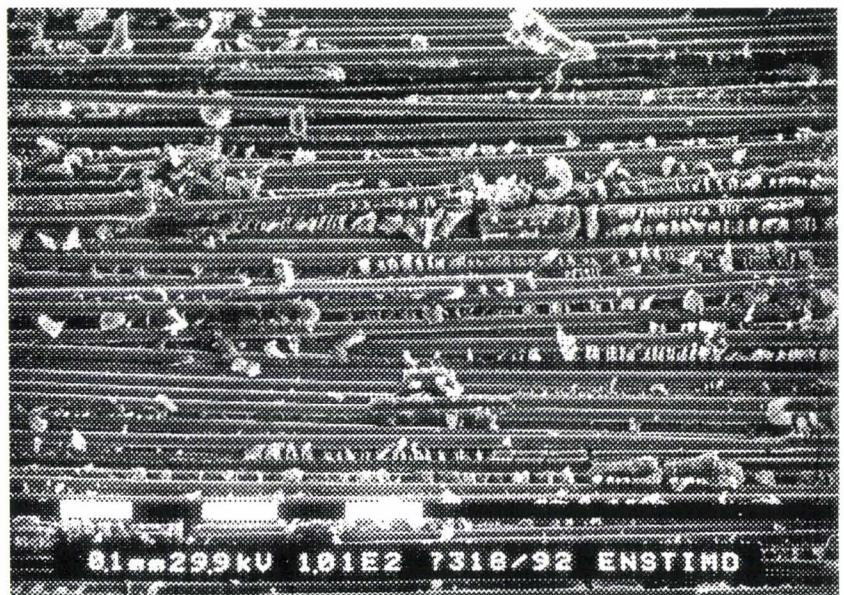
$$\tau > 7,87 \text{ daN} / \text{mm}^2 (0,07)$$



MATERIAU P139 + BYK

Résistance au cisaillement
interlaminaire (ILSS):

$$\tau > 7,87 \text{ daN} / \text{mm}^2 (0,06)$$

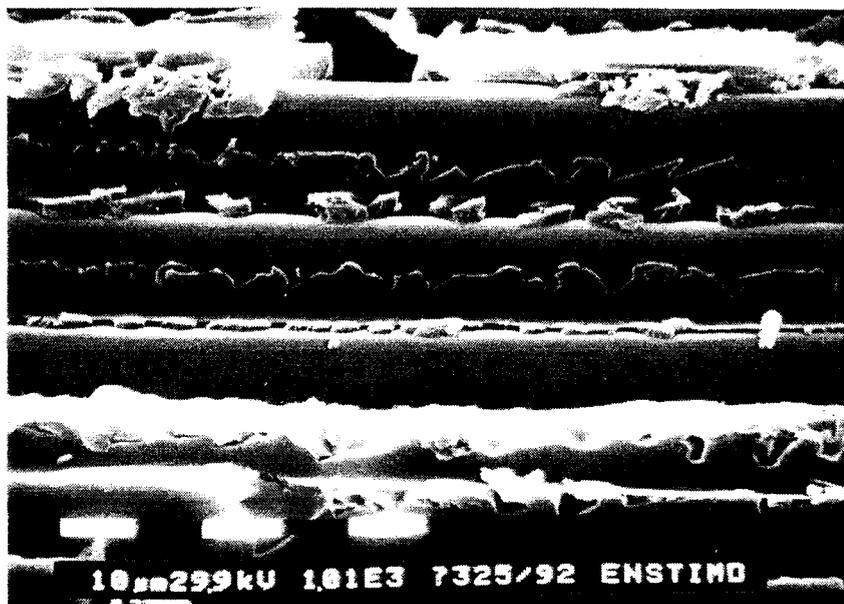


CISAILLEMENT
Matériaux UD verre / époxy

MATERIAU P122

Résistance au cisaillement
interlaminaire (ILSS):

$\tau > 7,54 \text{ daN} / \text{mm}^2 (0,13)$



MATERIAU P139

Résistance au cisaillement
interlaminaire (ILSS):

$\tau > 7,87 \text{ daN} / \text{mm}^2 (0,07)$



MATERIAU P139 + BYK

Résistance au cisaillement
interlaminaire (ILSS) :

$\tau > 7,87 \text{ daN} / \text{mm}^2 (0,06)$

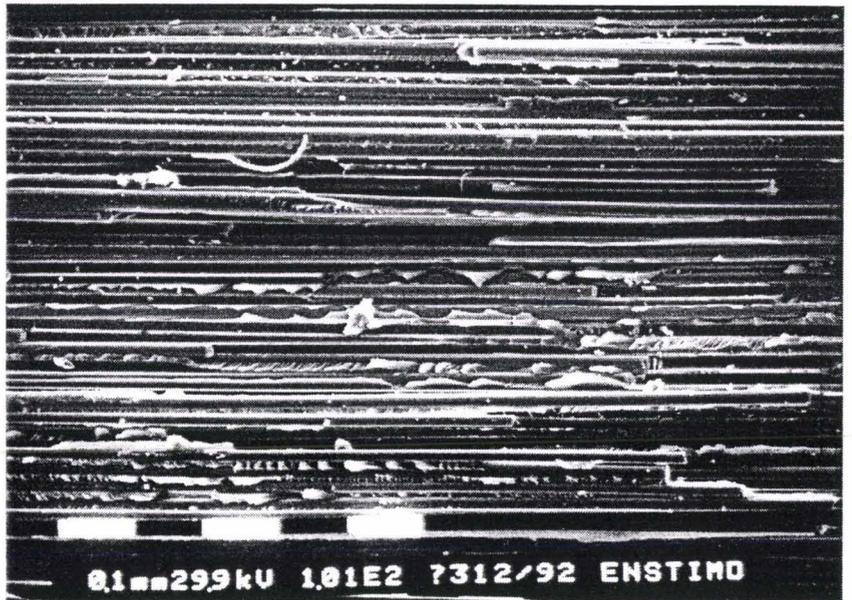


REACTION TRANSVERSE
Matériaux UD verre / époxy

MATERIAU P122

Allongement critique (déterminé
par émission acoustique):

= 0,072 % (0,018)



MATERIAU P139

Allongement critique (déterminé
par émission acoustique):

= 0,101 % (0,022)



MATERIAU P139 + BYK

Allongement critique (déterminé
par émission acoustique):

= 0,082 % (0,020)

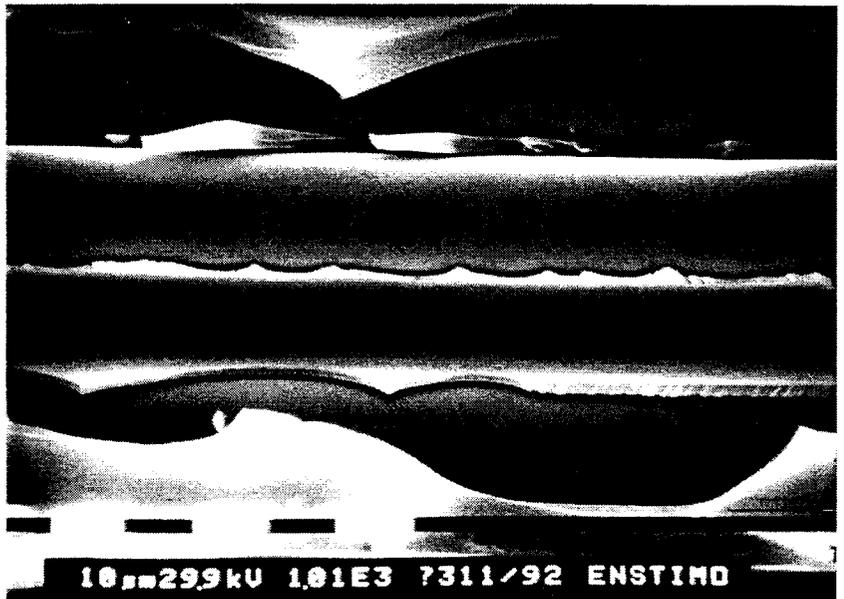


REACTION TRANSVERSE
Matériaux UD verre / époxy

MATERIAU P122

Allongement critique (déterminé
par émission acoustique):

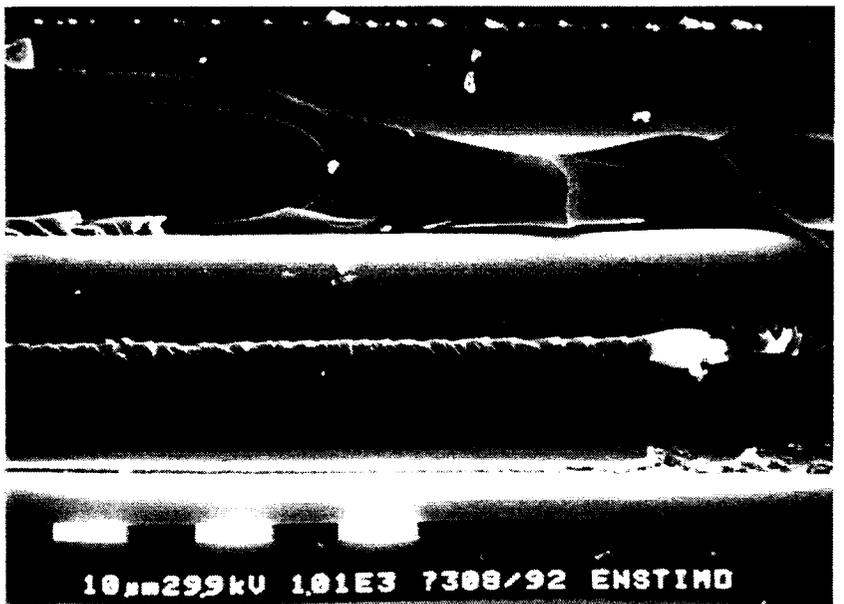
= 0,072 % (0,018)



MATERIAU P139

Allongement critique (déterminé
par émission acoustique):

= 0,101 % (0,022)



MATERIAU P139 + BYK

Allongement critique (déterminé
par émission acoustique):

= 0,082 % (0,020)

