

50376  
1995  
35  
N° d'ordre: 1441

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE**

spécialité "Science des Matériaux"

par

**Sylvie FEHERVARI**

**PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES  
D'UNE RÉSINE POLYESTER, INFLUENCE  
D'UNE PRESSION DE CONFINEMENT, APPLICATION  
À UN COMPOSITE POLYÉTHYLÈNE-POLYESTER**

Soutenance le 20 Janvier 1995 devant la commission d'examen

J.M. Lefebvre  
J. L. Gacougnolle  
J.F. Gérard  
A. Crespi  
R. A. Duckett  
B. Escaig  
P. François  
C. Wrotecki

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examinateur  
Examinateur  
Directeur de thèse  
Examinateur  
Examinateur



## Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES) dans le cadre d'un contrat BRITE EURAM (N° 3565) en collaboration avec le laboratoire du Professeur Ward (IRC in Polymer Science and Technology, Leeds).*

*Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont encouragées lors de ce travail et que j'ai eu le plaisir de rencontrer lors de mes déplacements.*

*Je remercie en premier lieu le professeur B. Escaig qui m'a donné l'occasion d'effectuer ce travail, ainsi que pour les discussions qui ont permis la rédaction de ce mémoire.*

*Je remercie A. Crespi (Ecole des mines d'Alès) et R. A. Duckett (IRC in Polymer Science and Technology, Leeds) qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse, ainsi que J. F. Gérard (INSA, Lyon) et J. L. Gacougnolle (ENSMA, Poitiers) qui ont accepté la charge d'être rapporteurs.*

*Je remercie également C. Wrotecki (Cray Valley, Drocourt) et J. M. Lefebvre qui m'ont suivie lors de mon stage de maîtrise et que j'ai été heureuse de compter parmi les membres de mon jury de thèse.*

*Je remercie P. François que j'ai côtoyé pendant quatre années et qui m'a énormément apporté par ses compétences dans les domaines technique et mécanique. Je le remercie d'avoir encadré cette étude et d'avoir fait partie de mon jury.*

*Je suis très reconnaissante envers le Professeur R. A. Duckett qui m'a chaleureusement accueilli dans son laboratoire et envers Keith et Don, techniciens à l'IRC-Leeds, qui ont permis l'avancement de mon travail dans les meilleures conditions.*

*Je tiens également à remercier J. F. Gérard pour avoir facilité la réalisation de composites à l'INSA de Lyon ainsi que T. Tamet, technicien à l'INSA, pour son aide précieuse.*

*Je tiens à exprimer à l'ensemble des personnes de ces deux laboratoires ma profonde reconnaissance et je leur transmets mes amitiés.*

*Je terminerai cette longue série de remerciements en y associant l'ensemble du laboratoire LSPES et plus particulièrement, B. Hue et J. F. Dhénin m'ont souvent apporté leur aide au cours de ce travail qui comporte une partie expérimentale très importante.*

*Je remercie Franck Béclin qui m'a, en de nombreuses occasions, éclairée sur les mécanismes de fluage et qui a supporté durant quatre ans mes nombreuses questions.*

*Je remercie enfin Yolande Odou qui m'a dépannée en maintes occasions lors de problèmes administratifs, je la remercie également pour sa disponibilité à toute épreuve et son sourire permanent.*

<b>SOMMAIRE</b>	<b>p 1</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>p 5</b>
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES</b>	
<b>I. Généralités sur les polyesters</b>	<b>p 9</b>
I.1 Les polyesters insaturés	p 9
I.2 Mise en oeuvre sous forme de plaques	p 12
I.3 Effet et optimisation de la post-cuisson	p 13
I.4 Comportement mécanique dynamique des polyesters	p 16
<b>II. Techniques expérimentales</b>	<b>p 25</b>
II.1 Essais de compression	p 25
II.2 Essais de traction	p 26
II.3 Essais de fluage	p 28
II.4 Essais de compression sous pression hydrostatique	p 31
<b>Bibliographie</b>	<b>p 33</b>

<b>CHAPITRE II</b>	
<b>ÉTUDE DE LA DÉFORMATION NON ÉLASTIQUE DE LA RÉSINE POLYESTER À PRESSION ATMOSPHÉRIQUE</b>	
<b>A- ÉTUDE DU COMPORTEMENT DU POLYESTER EN VITESSE CONSTANTE</b>	<b>p 38</b>
<b>I. Étude du comportement en compression à vitesse constante</b>	<b>p 38</b>
I.1 analyse thermodynamique	p 38
I.2 résultats	p 41
<b>II. Étude du comportement en traction à vitesse constante</b>	<b>p 53</b>
<b>III. Comparaison des comportements en traction et en compression à vitesse constante</b>	<b>p 57</b>
III.1 Détermination de la hauteur de la barrière d'énergie $\Delta G_0$	p 58
III.2 Lien entre différence des volumes d'activation apparents et contraintes au seuil d'écoulement	p 60

<b>B- ÉTUDE DU COMPORTEMENT DU POLYESTER EN FLUAGE</b>	<b>p 64</b>
<b>I. Étude du comportement du polyester en fluage</b>	<b>p64</b>
I.1 Compression	p 64
I.2 Traction	p 77
<b>II. Discussion</b>	<b>p 83</b>
II.1 Rôles des mobilités $\alpha$ et $\beta$	p 85
II.2 Vieillissement physique	p 87
<b>III. Conclusions</b>	<b>p 89</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>p 90</b>

### CHAPITRE III

#### INFLUENCE DE LA PRESSION SUR L'APPARITION DE LA PLASTICITÉ

<b>I. Les critères de plasticité</b>	<b>p 92</b>
I.1 Introduction	p 92
I.2 Les critères de plasticité	p 92
I.3 Choix d'un critère de plasticité	p 96
<b>II. Résultats</b>	<b>p 97</b>
II.1 Prévisions	p 98
II.2 Résultats expérimentaux	p 100
II.3 Comparaison des différents critères	p 103
II.4 Évolution des paramètres $S$ et $\mu$ du critère de Coulomb avec la température	p 106
<b>III. Plasticité et activation thermique</b>	<b>p 108</b>
III.1 Modélisation	p 108
III.2 Résultats expérimentaux	p 111
<b>IV. Conclusions</b>	<b>p 118</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>p 120</b>

**CHAPITRE IV**

**APPLICATION À UN COMPOSITE POLYÉTHYLÈNE-POLYESTER**

<b>I. Matériaux</b>	<b>p 124</b>
I.1 Matrice :	p 124
I.2 Fibres :	p 124
<b>II. Techniques de mise en œuvre</b>	<b>p 130</b>
II.1 Technique du moule "ouvert"	p 130
II.2 Enroulement filamentaire	p 131
II.3 Comparaison des techniques de mise en œuvre	p 133
II.4 Comportement des différentes fibres à la mise en œuvre	p 134
<b>III. Analyse Mécanique Dynamique</b>	<b>p 134</b>
<b>IV. Essais de déformation à vitesse déformation constante</b>	<b>p 137</b>
IV.1 Résultats préliminaires	p 137
IV.2 Compression	p 139
<b>IV. Fluage en compression</b>	<b>p 141</b>
IV.1 Effet du traitement des fibres	p 141
IV.2 Effet de la température	p 143
IV.3 Effet de la déformation	p 145
IV.4 Effet du vieillissement de la matrice	p 147
IV.5 Effet de la charge	p 149
IV.6 Discussion	p 151
<b>V. Conclusions</b>	<b>p 156</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>p 157</b>

**CONCLUSIONS GÉNÉRALES** **p 158**

**ANNEXES** **p 161**

Annexe 1 : Système d'extensométrie optique p 161

Annexe 2 : Compression sous pression de confinement p 166

Annexe 3 : Critères de plasticité à deux paramètres p 178

Annexe 4 : Évolution de la contrainte axiale avec la pression à différentes températures p 188

Annexe 5 : Sauts de vitesse et de pression à différentes températures p 189

Annexe 6 : Spectres élastiques dynamiques du composite polyester-polyéthylène p 192

Annexe 7 : Courbes de fluage du composite p 201

## ***INTRODUCTION***

L'apparition sur la marché des fibres de polyéthylène a permis le développement de nouveaux matériaux composites à matrice thermodurcissable (polyester, époxyde). Ces fibres offrent pour une densité réduite (0,96), un module élevé (50-120 GPa) et une ductilité importante susceptible d'améliorer la tenue au choc.

Dans ce contexte, la compréhension de la réponse mécanique de composites à matrice polyester insaturé et renfort de fibres de polyéthylène nécessite d'identifier les contributions respectives de ces constituants, ainsi que les effets spécifiques d'interface.

Le présent travail, réalisé dans le cadre d'un contrat Brite Euram associant l'UST Lille et l'Université de Leeds, se propose d'analyser le comportement plastique de la matrice polyester dans différents modes de sollicitation, ainsi que la réponse du composite en fonction de la nature des interactions entre réseau polyester et surface des fibres.

Notre étude se divise en quatre parties.

La première partie est consacrée à la description de la résine polyester insaturé. Dans un premier temps, une définition complète de la résine y est donnée, en précisant système catalytique, durée et température de post-cuisson, ainsi que les résultats de spectroscopie mécanique dynamique. Dans un second temps, une présentation des différents appareillages de caractérisation mécanique est effectuée.

La deuxième partie de cette étude a pour objet les essais mécaniques réalisés sur le polyester dans le but de mieux connaître ses propriétés en vue de l'étude du composite. Ces essais sont d'une part, des essais à vitesse de déformation constante en traction et en compression, d'autre part, des essais de fluage dans ces deux modes de sollicitation. Les résultats, concernant la plasticité du polyester, y sont analysés grâce à une approche thermodynamique et en évaluant le rôle des mobilités moléculaires.

La troisième partie vient compléter l'étude du polyester et montre l'effet de la contrainte normale sur le comportement plastique du polyester, à l'aide d'essais de compression sous pression de confinement. Un critère de plasticité est ainsi proposé pour ce réseau polyester en tenant compte de cet effet.



La quatrième partie, concerne l'application de la résine polyester précédemment étudiée, comme matrice d'un matériau composite renforcé de fibres de polyéthylène ayant subies différents traitements (plasma, irradiation). L'efficacité du traitement des fibres ainsi que l'influence des propriétés de la matrice sont mises en évidence dans l'interprétation d'essais de fluage en compression.

# *Chapitre I*

**MATÉRIAUX ET TECHNIQUES  
EXPÉRIMENTALES**

## I. GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYESTERS

### I.1 Les polyesters insaturés

I.1-a Composition chimique

I.1-b Formation du réseau tridimensionnel

### I.2 Mise en oeuvre sous forme de plaques

### I.3 Effet et optimisation de la post-cuisson

### I.4 Comportement mécanique dynamique des polyesters

I.4-a Les transitions secondaires

I.4-b Appareillage

I.4-c Mobilités moléculaires dans les polyesters insaturés

I.4-d Résultats : Spectres élastiques dynamiques

## II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

### II.1 Essais de compression

### II.2 Essais de traction

### II.3 Essais de fluage

II.3-a Essais de fluage en compression

II.3-b Essais de fluage en traction

### II.4 Essais de compression sous pression hydrostatique

II.4-a Dispositifs expérimentaux

II.4-b Conditions d'essai

Ce chapitre est constitué de deux parties.

La première est consacrée au matériau polyester étudié.

Après quelques généralités sur les polyesters, nous donnons une définition complète de notre polyester insaturé en précisant sa structure chimique, son système catalytique, sa température de post-cuisson ainsi que la façon d'ajuster la durée de celle-ci à partir d'essais mécaniques. Nous donnons également dans cette partie les résultats obtenus en analyse mécanique dynamique pour différentes fréquences.

Dans la seconde partie, nous présentons les différentes techniques expérimentales auxquelles nous avons eu recours tout au long de cette étude.

## I. GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYESTERS

Les polyesters sont des polymères de condensation résultant de l'action d'un ou plusieurs diacides sur un ou plusieurs dialcools. Ils sont nommés respectivement saturés ou insaturés suivant l'absence ou la présence de doubles liaisons réactives dans leurs squelettes.

Les polyesters **saturés** appartiennent à la catégorie des thermoplastiques, ils sont obtenus par réaction d'un diacide **saturé** sur un dialcool (typiquement acide ou anhydride ortho ou isophtalique sur un propylène ou diéthylène glycol). On obtient ainsi de longues chaînes polyester qui ne peuvent former de réseaux tridimensionnels [1].

Les polyesters **insaturés** appartiennent à la catégorie des thermodurcissables, ils sont obtenus par réaction d'un diacide **insaturé** sur un dialcool (typiquement anhydride maléique sur un propylène glycol). Les chaînes polyester ainsi obtenues peuvent alors former, sous certaines conditions (dont nous parlerons par la suite), un réseau tridimensionnel par l'intermédiaire des doubles liaisons réactives présentes dans le squelette carboné de la chaîne polyester [2,3,4].

C'est ce type de polyester que nous étudierons dans ce mémoire.

### I.1 LES POLYESTERS INSATURÉS

Leur synthèse se fait en trois étapes :

- Formation du polyester linéaire par estérification-condensation
- Dilution du polyester dans un monomère vinylique par exemple le styrène. On obtient alors le "polyester insaturé"
- Polymérisation ou formation du réseau tridimensionnel

Nous avons délibérément choisi d'être très succincts et de ne pas nous étendre notamment sur l'obtention du "polyester insaturé". Les références [4] et [5] fournissent une présentation plus approfondie de cet aspect du matériau.

**I.1-a Composition chimique**

La résine polyester étudiée est fournie par la société Cray Valley (groupe Total) sous la référence M7110I. Le prépolymère est composé principalement d'anhydride maléique (MAA), de propylène glycol (PG), de diéthylène glycol (DEG) et d'acide isophtalique (ISO).

Le polyester, tel qu'il nous est fourni, est dilué à 40 % en masse dans le styrène.

Le tableau suivant rend compte des principales caractéristiques de la résine polyester étudiée où R représente le rapport entre le nombre de moles de styrène et le nombre de doubles liaisons maléate.

R	2
$\Sigma$ alcools/ $\Sigma$ acides (en moles)	1,03
ISO/MAA (en moles)	0,4/0,6
PG/DEG (en moles)	54/45
viscosité à 25 °C	10,5 Po
Mn	2145
Mw	8072

Tableau I-1

La résine polyester est susceptible de copolymériser sous l'action de la chaleur ou des radicaux libres, c'est pourquoi elle a été stabilisée en y ajoutant des inhibiteurs : l'hydroquinone et la parabenzoquinone.

Pour la réalisation des composites unidirectionnels par enroulement filamentaire, nous avons ajouté à cette résine 300 ppm de parabenzoquinone. En effet, sans l'ajout de l'inhibiteur nous ne disposons que de 15 mn avant la gélification de la résine alors que la durée d'enroulement nécessaire à la fabrication des composites est de 1 heure. L'ajout de l'inhibiteur nous permet de disposer d'un temps de 2 heures, suffisamment long, avant la gélification.

I.1-b Formation du réseau tridimensionnel

La copolymérisation est obtenue par polyaddition du monomère styrène et du prépolymère polyester insaturé.

Cette réaction est effectuée à température ambiante grâce à l'ajout du système catalytique suivant : 0,2 % en masse d'octoate de cobalt dilué à 5 % dans le xylène et 1,6 % en masse de peroxyde de méthyl-éthyl-cétone.

Des mesures de calorimétrie différentielle (DSC) ont permis d'ajuster ces deux paramètres de façon à limiter l'exothermie de la réaction : la résine polyester étudiée doit par la suite servir de matrice à un matériau composite renforcé de fibres de polyéthylène (PE) dont la température de fusion est de 130 °C. Il s'avère donc nécessaire de limiter l'exothermie de la réaction qui provoquerait une dégradation des fibres de PE.

L'ajout du système catalytique à la résine conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel.

Nous avons représenté, sur la figure 1, une projection du réseau moléculaire dans un plan.

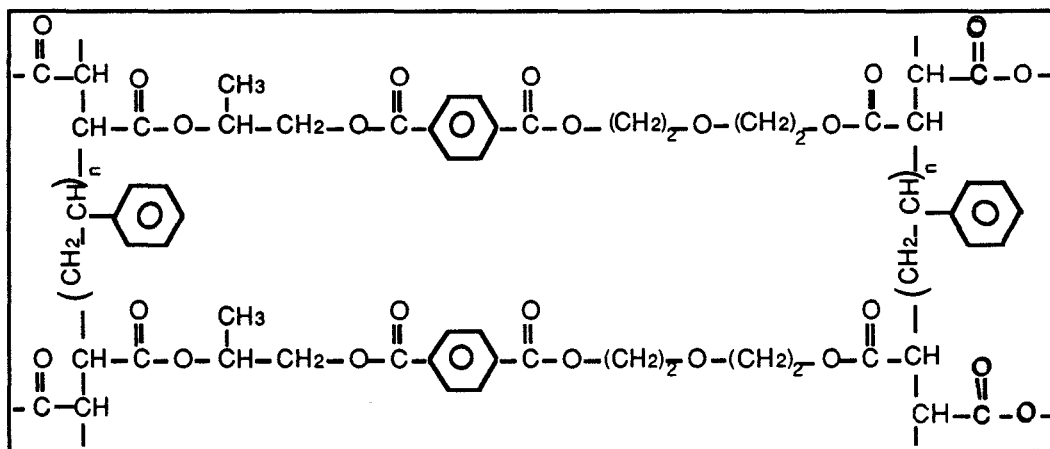


figure 1 : Représentation d'une projection dans un plan du réseau moléculaire tridimensionnel MAA-PG-ISO-DEG dans lequel n=2 en moyenne

I.2 MISE EN ŒUVRE SOUS FORME DE PLAQUES

Le mélange de résine de catalyseur et d'amorceur est versé dans un moule constitué de deux plaques de verre (150×200 mm<sup>2</sup>) recouvertes de Cellophane (pour faciliter le démoulage) et séparées par un intercalaire de PVC de 10 mm d'épaisseur. Lors de cette étape de la préparation, la résine est versée très lentement dans le moule afin d'éviter la formation de bulles dans la plaque. La température de la plaque s'élève de 100 degrés au bout d'environ 150 minutes du fait de la réaction de polymérisation (figure 2).

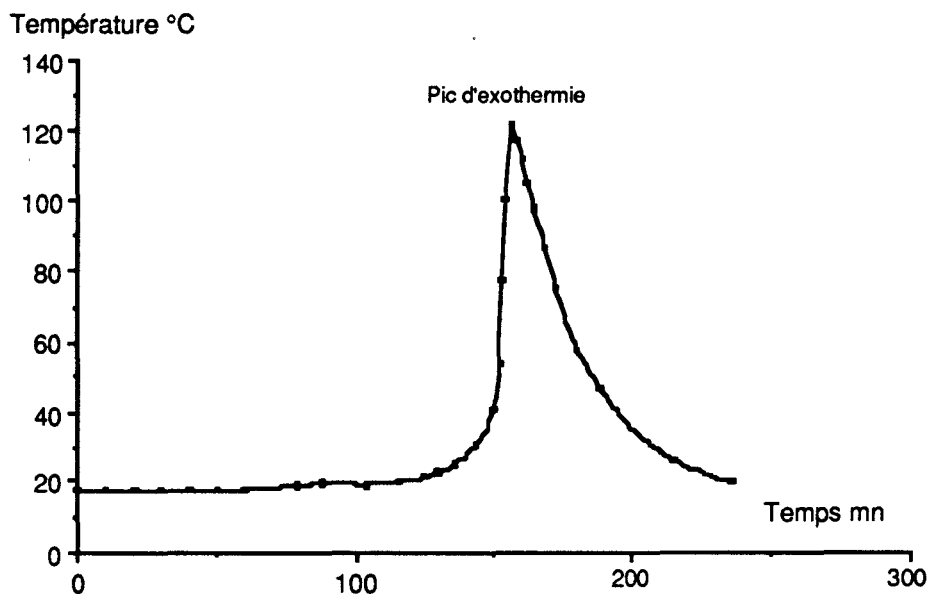


figure 2: Évolution de la température de la résine obtenue lors de la polymérisation, sous air, à T=25°C, par association de 0,2% d'octoate de cobalt et de 1,6% de peroxyde.

Toujours dans le but d'élaborer un composite contenant des fibres de PE, et de ne pas détériorer celles-ci par une élévation trop forte de température de la résine, nous avons placé les moules contenant la résine dans l'eau pendant toute la durée de l'exothermie. Ceci assure un refroidissement efficace et évite la fissuration des plaques de résine.

La plaque peut ensuite être démoulée pour subir sa post-cuisson.



### 1.3 EFFET ET OPTIMISATION DE LA POST-CUISSON

Le réseau polyester obtenu n'est, à cause du refroidissement imposé, pas complètement réticulé. Une post-cuisson est donc nécessaire pour augmenter la densité de réticulation du réseau.

Selon Bergmark [6,7], qui a étudié la densité de réticulation d'une résine formée d'acides adipique et fumarique et de propylène glycol par RMN  $^{13}\text{C}$  (Résonance Magnétique Nucléaire) du solide, il existe une température (80-90°C) pour laquelle la densité du réseau est maximum.

Y. S. Yang [8] a proposé un modèle de gélification basé sur l'existence de microgels dans les résines de type polyester insaturé.

La formation de microgels intervient lorsque les radicaux libres sont capables de réagir avec les deux comonomères styrène et prépolymère. Les radicaux libres provoquent alors des réactions inter et intramoléculaires.

Les réactions intramoléculaires étant prépondérantes au début de la réaction, la chaîne de prépolymère adopte une configuration sphérique : c'est la particule de microgel.

Lors de la formation de la particule de microgel, des doubles liaisons n'ayant pas réagi peuvent être emprisonnées au cœur de celle-ci.

Cependant, la diffusion d'unités styrène au cœur de la particule de microgel peut faire réagir ces doubles liaisons. Il en résulte une augmentation de la densité de réticulation de la particule ainsi qu'une diminution de sa taille. La particule de microgel devenant de plus en plus compacte rend de plus en plus difficile la diffusion du styrène vers le cœur de la particule. Des doubles liaisons n'ayant pas réagi se trouvent alors piégées à l'intérieur de la particule.

Les unités styrène résiduelles réagissent avec les groupements vinyliques proches de la surface du microgel. Il en résulte une croissance des particules de microgel et la formation de liaisons entre-elles.

La post-cuisson des résines amène donc une homogénéisation du réseau entre les microgels par une reprise de réticulation.

R. P. Eustache [9] a étudié l'évolution de la structure chimique d'une résine polyester par RMN du  $^{13}\text{C}$  et a noté une légère diminution des doubles liaisons réactives résiduelles dans un réseau ayant subi une post-cuisson de 2 heures à  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  par rapport à un réseau n'en ayant pas subi.

Dans notre cas, la durée de la post cuisson a été optimisée grâce au suivi de l'évolution du taux de consolidation plastique [10]. En effet le suivi de la post-cuisson de résines therm durcissables a montré que le taux de consolidation plastique, mesuré dans le stade préplastique, est une sonde structurale sensible. Ce dernier augmente lorsque la densité de réticulation augmente et il atteint une valeur seuil. Nous supposons que cette valeur est obtenue lorsque plus aucune réorganisation chimique ou physique n'intervient [11].

La RMN du solide a permis de montrer que le taux de consolidation plastique  $K$  est relié au taux de liaisons CH présentes dans le réseau et donc qu'il reflète l'évolution du taux de réticulation du réseau [12].

Ce choix d'approche micromécanique pour la détermination de la température et de la durée de post-cuisson, nous a été suggéré par des travaux antérieurs réalisés au laboratoire [5,12]. Dans son étude des réseaux polyester, D. Melot [5] a montré à l'aide de cette méthode qu'il n'y avait plus d'évolution sensible de la structure et plus particulièrement de la densité de réticulation au delà d'un traitement de 1 heure à  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Dans le but de réaliser un composite contenant des fibres de PE et de ne pas les endommager, nous avons choisi d'effectuer une post-cuisson à une température relativement basse de  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Plusieurs plaques de polyester ont donc été réalisées et ont subi les traitements thermiques suivants : 2 h, 6 h et 13 h à  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous air et pression atmosphérique, et nous avons comparé ces traitements avec un traitement thermique de 2 heures à  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  qui assure, selon Melot [5], une réticulation supposée maximale du polyester.

L'essai de compression nécessaire à la mesure du taux de consolidation plastique fournit également la contrainte au seuil d'écoulement. En combinant ces deux informations (figures 2 et 3), nous avons déterminé qu'une post cuisson de 6 heures à  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  est suffisante pour atteindre une valeur de  $K'$  maximale.

Par mesure de précaution, une post-cuisson de 13 heures à 70 °C sera effectuée sur nos échantillons.

Remarque :

Sur la figure 3, nous avons représenté l'évolution du taux de consolidation  $K'$ , directement accessible expérimentalement.  $K'$  est lié au taux de consolidation  $K$  [10] par la formule :

$$K = \left[ K' - \left( \frac{AkT}{V_{\text{exp}}} \right) \right] / \left[ 1 + \left( \frac{AkT}{MV_{\text{exp}}} \right) \right]$$

où  $V_{\text{exp}}$  est le volume d'activation expérimental,  $M$  le module élastique,  $k$  la constante de Boltzman et où  $A$  est relié à la déformation plastique par l'expression :

$$A = \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \epsilon_p} \right)_{\dot{\epsilon}_t}$$

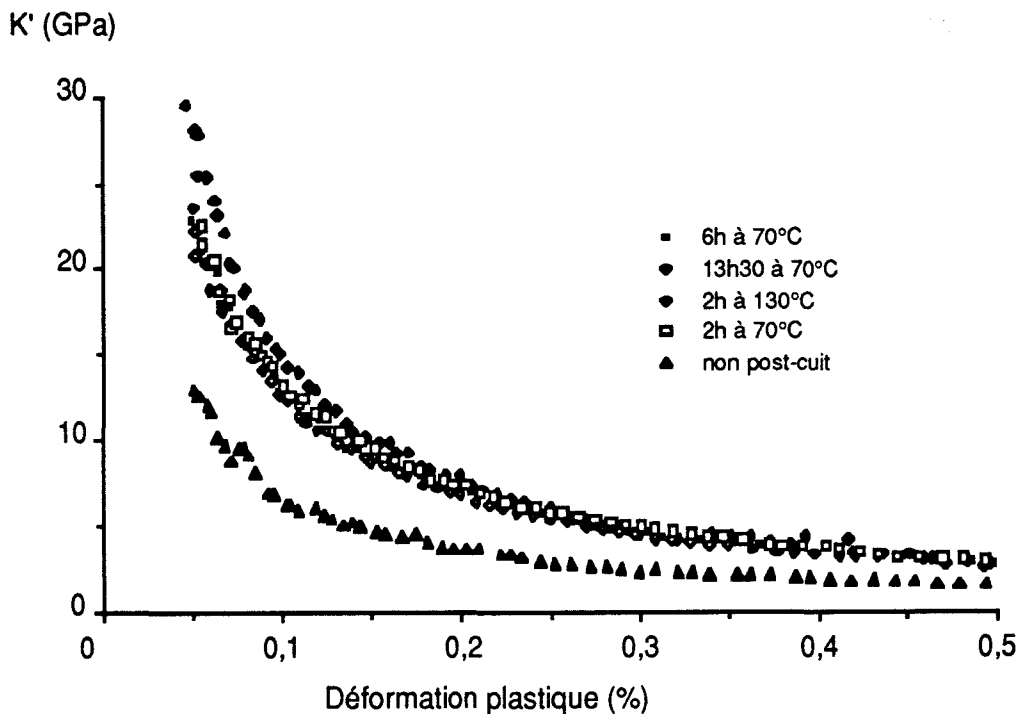


Figure 3: Évolution du taux de consolidation plastique  $K'$  en fonction de la durée de post-cuisson, à  $T=25^\circ\text{C}$ , à vitesse de compression constante  $=3,10^{-5}\text{s}^{-1}$

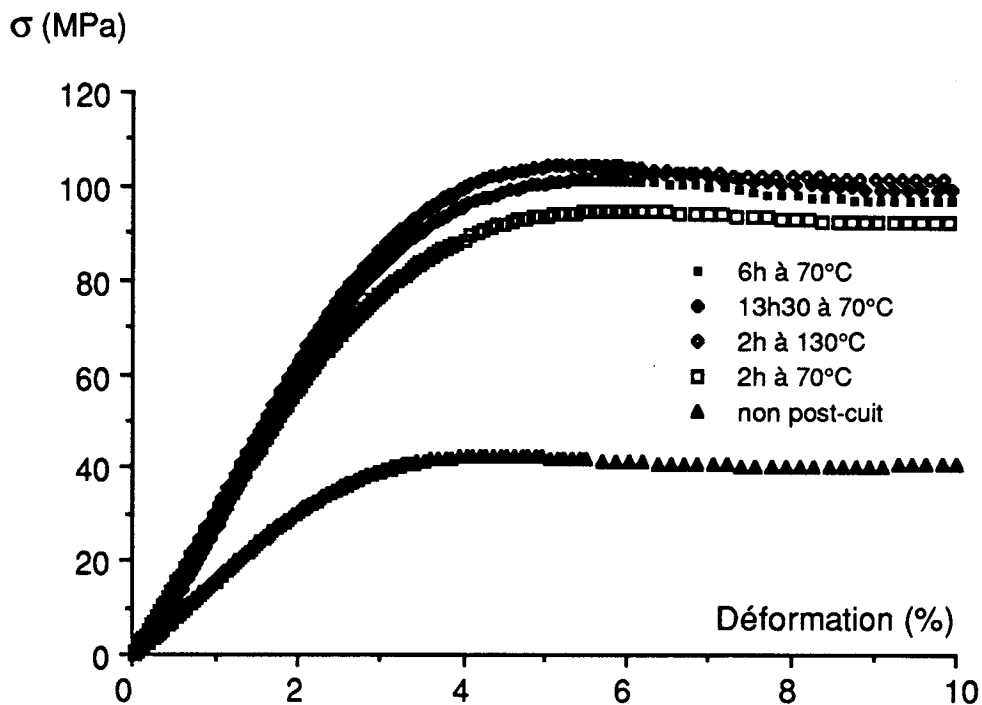


figure 4 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour différentes post-cuisson, à  $T=25^{\circ}\text{C}$ , à vitesse de compression constante  $=3,10^{-5}\text{ s}^{-1}$

#### I.4 COMPORTEMENT MÉCANIQUE DYNAMIQUE DES POLYESTERS

##### I.4-a Les transitions secondaires

La transition vitreuse dans les polymères correspond à des mouvements coordonnés et de grande amplitude des chaînes macromoléculaires et se traduit macroscopiquement pour le matériau par le passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique (chute du module élastique de plusieurs ordres de grandeur, augmentation importante du module de perte).

Il existe, cependant, en deçà de la température de transition vitreuse, d'autres transitions dites secondaires (par rapport à la transition vitreuse) qui concernent l'activation thermique de mouvements plus localisés (pouvant donc avoir lieu alors que le volume libre disponible dans le réseau est plus réduit) [13].

Ces transitions secondaires, bien que se traduisant par des chutes plus modérées du module élastique (d'un facteur deux au maximum), peuvent avoir une influence notable sur d'autres propriétés d'usage telles que, par exemple, le vieillissement physique [14,15].

Pour un matériau donné, plusieurs transitions secondaires peuvent être identifiées à l'état vitreux. Celles-ci sont alors répertoriées des plus hautes aux plus basses températures avec les lettres successives de l'alphabet Grec  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ... , la transition vitreuse étant nommée  $\alpha$ .

Pour une fréquence donnée, on détermine l'évolution, en fonction de la température, du déphasage (ou angle de perte) entre sollicitation et réponse (entre contrainte et déformation dans l'essai élastique dynamique).

L'augmentation de la fréquence de sollicitation entraîne un décalage vers les hautes températures de la position des différentes transitions. D'une manière générale, ce décalage suit une loi d'Arrhénius de type  $v=v_0 \exp(\Delta H_a/kT)$  pour les transitions secondaires, et la loi de Williams-Landel-Ferry pour la transition vitreuse. Ceci a plusieurs conséquences :

- Le décalage de température avec la fréquence est plus marqué pour les transitions secondaires. Ainsi, à haute fréquence, ces dernières peuvent n'être plus qu'un simple épaulement du pic de transition vitreuse.
- La connaissance de la position en température de ces transitions à différentes fréquences permet la détermination de leurs énergies d'activation (pente de la droite  $\ln(v)=f(1/T)$ ).

Cette cartographie sera exploitée au chapitre II pour examiner le rôle des mobilités moléculaires locales dans l'évolution des mécanismes de plasticité.

#### I.4-b Appareillage

Les mesures en sollicitation dynamiques du polyester étudié ont été réalisées au laboratoire dans une large gamme de fréquence; ce qui a nécessité l'utilisation de plusieurs appareils couvrant chacun une certaine gamme de fréquence.

• Rheométrie RSAII

Les fréquences étudiées avec cet appareil sont : 10<sup>-2</sup>, 10<sup>-1</sup>, 1, et 10 Hz. La gamme de température balayée s'étend de -130 °C à 130 °C.

Une sollicitation cyclique en flexion trois points ainsi qu'en flexion encastrée est imposée à des échantillons rectangulaires d'épaisseur 2 mm, de largeur 10 mm et de longueur 51 mm. Les dimensions de l'échantillon sont à déterminer de façon à respecter le domaine d'utilisation de l'appareil.

Cet appareil permet d'accéder aux valeurs du module E, du module de perte E\* et à la tangente de l'angle de perte tgδ.

• le viscoélasticimètre Métravib

Les fréquences étudiées avec cet appareil sont : 7,8 Hz et 500 Hz. Une sollicitation cyclique de traction-compression est appliquée au matériau.

L'identification de la position en température des transitions est moins fine sur cet appareil. En revanche, la détermination de l'évolution du module élastique est très précise.

• les mesures ultrasonores

Afin de pouvoir obtenir des valeurs du module de cisaillement à des fréquences de l'ordre du mégahertz, un appareil développé au laboratoire a été utilisé. Il permet la détermination des modules et des atténuations pour des fréquences variant de 1 MHz à 10 MHz dans un domaine de température de -150 °C à +100 °C environ suivant la nature de la résine [16].

Des mesures de module de cisaillement  $\mu$  ont été réalisées en fonction de la température (-140 ,+50 °C) à 1,5 MHz grâce à cet appareil.

Fonctionnant selon une méthode "pulse-écho", il permet la détermination directe de  $\mu$  en utilisant un transducteur piézo-électrique émettant des ondes transverses. On obtient  $\mu = \rho V_T^2$ , où  $\rho$  est la densité du matériau et  $V_T$  est la vitesse de propagation de l'onde transverse.

#### 1.4-c Mobilités moléculaires dans les polyesters insaturés

Il existe, en général, trois transitions principales dans les polyesters insaturés notées  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  par ordre de décroissance avec la température. A fréquence donnée, la relaxation  $\beta$  apparaît toujours comme un épaulement dans la transition  $\alpha$ . La transition  $\gamma$  se situe beaucoup plus bas en température.

Plusieurs études ont été menées de façon à donner une origine à ces différentes transitions moléculaires.

Tanaka [17] observe que seule la transition  $\alpha$  est affectée par une variation de la concentration en styrène du polyester considéré et suggère que la relaxation  $\beta$  est due à la mise en mouvement d'unités de la chaîne polyester éloignées des points de réticulation, tandis que la relaxation  $\alpha$  met en jeu le tout le réseau polyester.

Les travaux les plus importants et les plus complets concernant les propriétés dynamiques des polyesters insaturés sont ceux réalisés par W. D. Cook et O. Delatycki [18-19-20-21-22]. Pour des résines préparées à partir de 1-2-Propylène Fumarate, leurs travaux mettent en évidence quatre transitions  $\gamma$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ , et  $\alpha$  pour des températures croissantes.

Ces auteurs [19] confirment que la transition  $\beta$  correspond bien à des effets de relaxation de groupements moléculaires entre les points de réticulation.

En faisant varier le pourcentage de styrène de leur résine de 15 à 70 %, ils montrent que la transition  $\alpha$  se déplace vers les hautes températures.

Ils montrent également que la transition  $\beta$  n'est visible qu'à partir d'un pourcentage en styrène de la résine de 23 %, que sa position en température n'est pas affectée par une augmentation du taux de styrène dans la résine mais que son intensité diminue.

Quant à la transition de basse température  $T_\gamma$ , les mêmes auteurs concluent qu'elle n'est pas affectée par le nombre de groupements terminaux dans le réseau, que sa position en température varie peu avec le pourcentage de styrène de la résine (variation de position de 10 °C lorsque ce pourcentage varie de 25 % à 90 %) et que son énergie d'activation varie

très peu quelque soit le type de résine étudiée (énergie d'activation  $\Delta H$  comprise entre 40 et 50 KJ/mol).

Les travaux plus récents de Melot et al [23] ont permis, en couplant des mesures dynamiques avec les informations de RMN du solide, d'identifier les transitions secondaires dans les polyesters et de leur assigner des mobilités de groupements chimiques bien définies.

Ces auteurs montrent que :

- la transition  $\gamma$ , qui apparaît aux alentours de  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  à 1 Hz, correspond aux mouvements rotationnels des groupements phényle du polystyrène impliqués dans les pontages.
- La transition  $\alpha$  correspond au mouvement d'ensemble du réseau.
- La transition  $\beta$ , qui apparaît comme un épaulement de la transition  $\alpha$ , reflète des mouvements locaux dans la chaîne principale. Ils associent cette transition à des défauts de réticulation.

#### I.4-d Résultats : Spectres élastiques dynamiques

Les spectres dynamiques de notre réseau obtenus à 10<sup>-1</sup>, 1 et 10 Hz sont présentés sur les figures, 5 à 7, suivantes.

Ces spectres font apparaître trois transitions principales notées  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  par ordre d'apparition avec la température croissante.

La transition  $\beta$  se présentant comme un épaulement dans la transition  $\alpha$ , il est difficile d'en donner la position exacte. Nous avons toutefois estimé celle-ci bien que cette valeur soit entachée d'une erreur importante ( $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Les températures des maxima des différentes transitions à 1 Hz pour notre réseau sont regroupées dans le tableau I-2.

Dans ce tableau nous avons joint les résultats obtenus par D. Melot [5] pour des réseaux de type MAA-PG et MAA-PG-DEG (ce dernier ne différant de notre polyester que par l'absence de l'acide isophtalique).



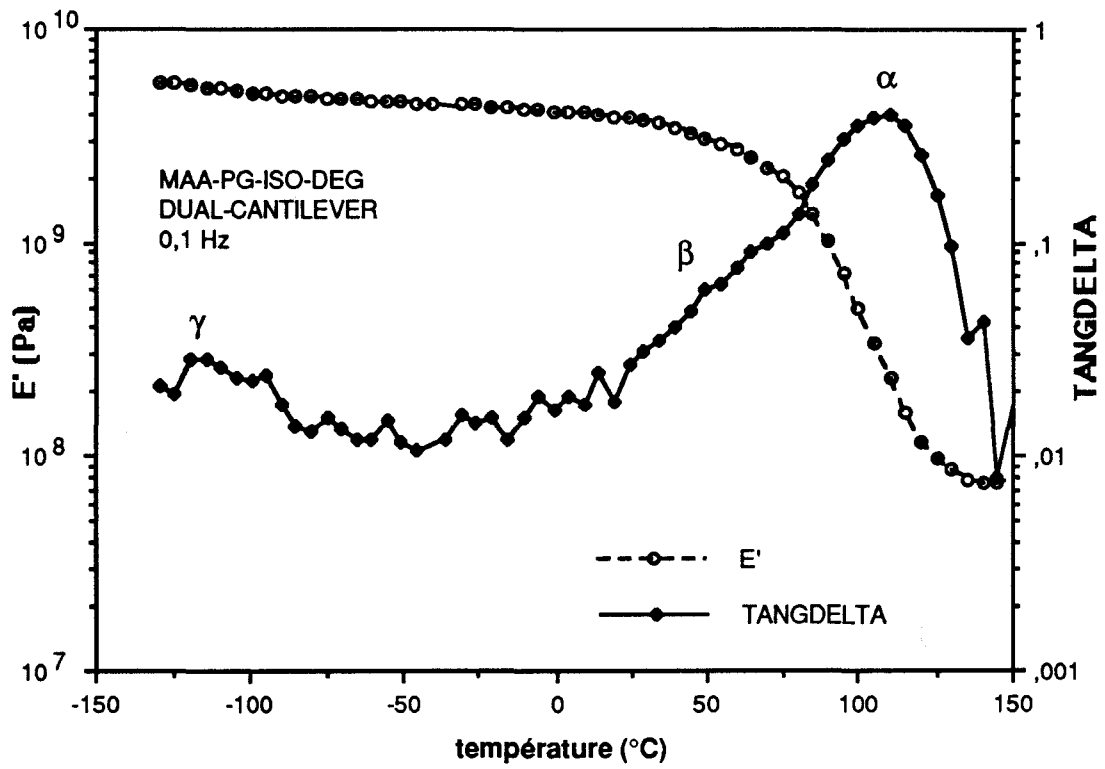


Figure 5 : Spectre viscoélastique dynamique du polyester obtenu en fonction de la température à 0.1 Hz

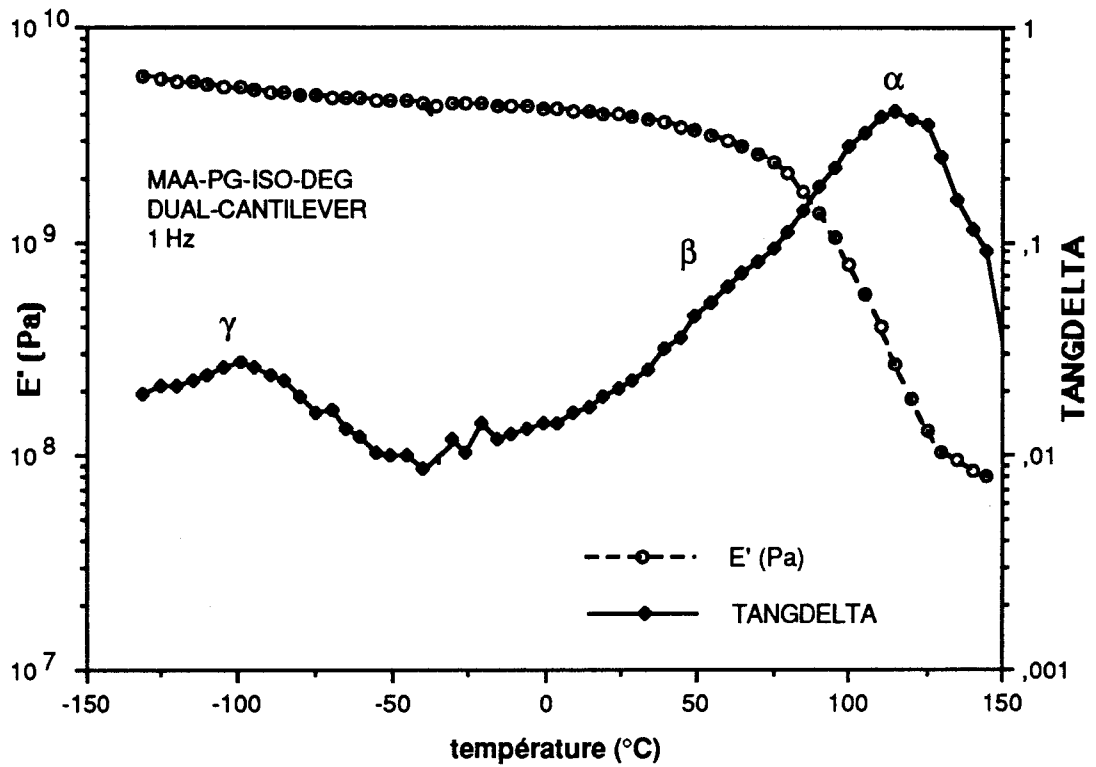


Figure 6 : Spectre viscoélastique dynamique du polyester obtenu en fonction de la température à 1 Hz

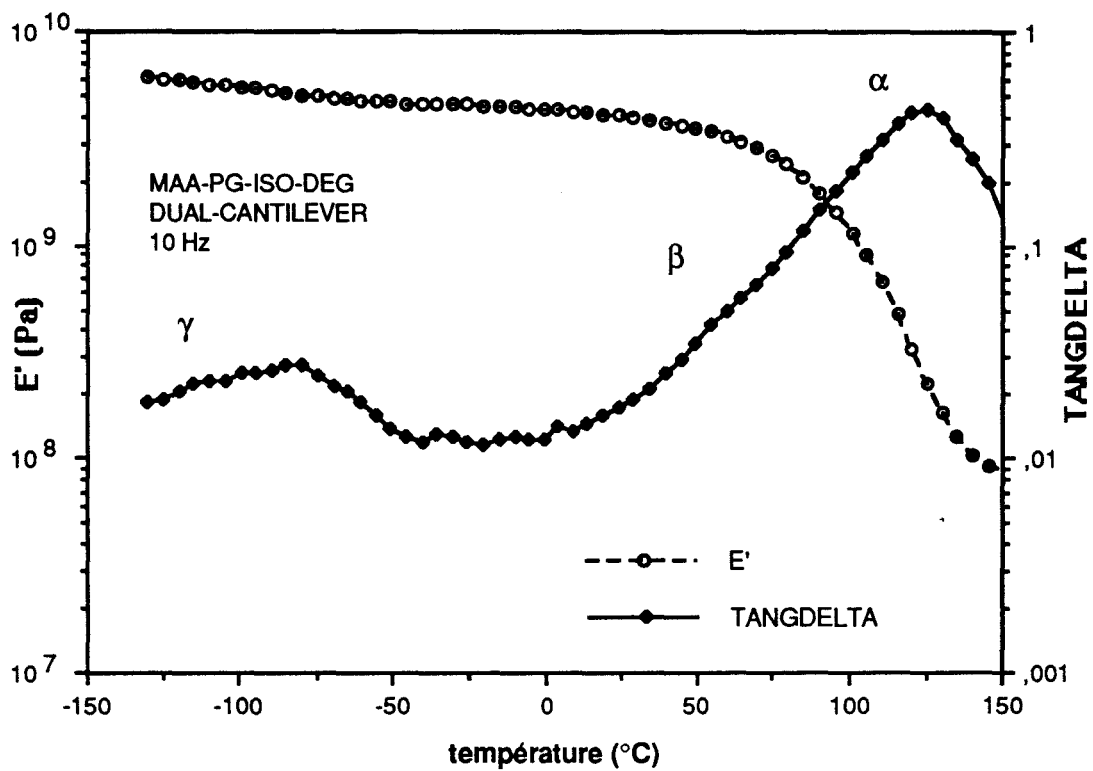


Figure 7 : Spectre viscoélastique dynamique du polyester obtenu en fonction de la température à 10 Hz

La comparaison de nos résultats avec ceux de D. Melot montre que les positions des transitions  $\gamma$  et  $\beta$  ne sont pas affectées par l'ajout d'acide isophtalique au réseau polyester. Par contre la position de la transition  $\alpha$  est modifiée.

	$T_\gamma$	$T_\beta$	$T_\alpha$
MAA-PG-ISO-DEG	163	338	397
MAA-PG	163	356	473
MAA-PG-DEG	175	340	435

Tableau I-2 : Position en température des transitions à 1 Hz

Les travaux de Cook et Delatycki attribuent une augmentation de la température de la transition  $\alpha$  sans décalage de celle de la transition  $\beta$  à une augmentation du taux de réticulation. Le réseau polyester MAA-PG-ISO-DEG a donc un taux de réticulation inférieur à celui des réseaux étudiés par D. Melot et al [23].

La détermination des énergies d'activation des relaxations  $\beta$  et  $\gamma$  est illustrée sur la figure 8 dans la représentation d'Arrhénius  $\ln V = f(1/T)$ .

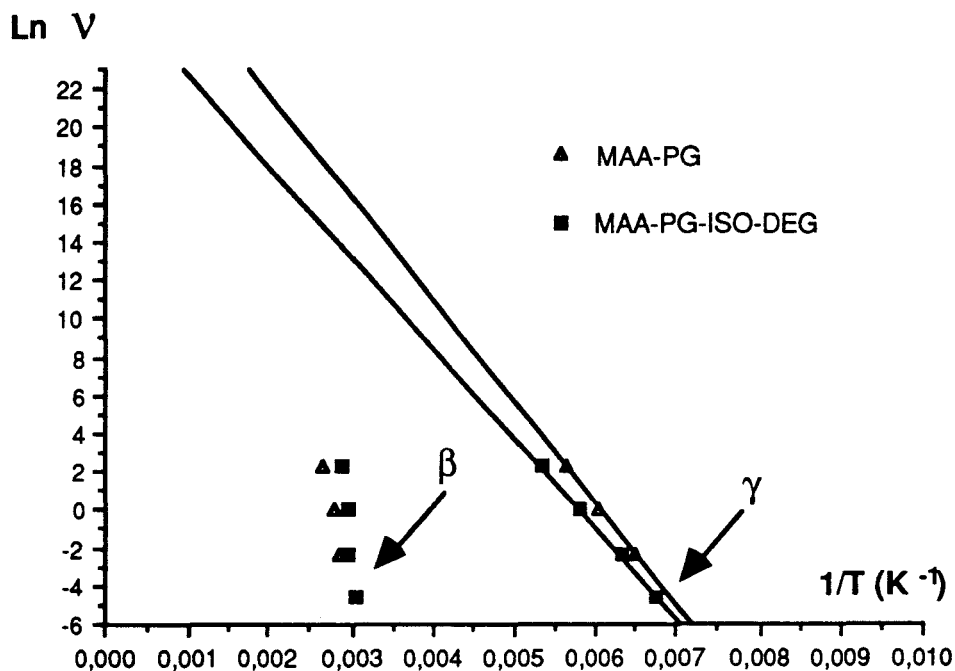


figure 8: Représentation d'Arrhénius de la position en fréquence des transitions secondaires

Bien que la gamme de fréquence exploitée reste faible, la confrontation de nos résultats avec ceux obtenus lors de travaux antérieurs est satisfaisante, en particulier pour la transition  $\gamma$ .

Cook et Delatycki donnent une énergie d'activation allant de 40 à 50 kJ/mol [20,22]. D. Melot [5-23] donne une valeur de 45 kJ/mol pour des résines de composition voisine de la notre. Ces valeurs sont en bon accord avec celle que nous trouvons qui est de  $39 \pm 4$  KJ/mol.

Pour la transition  $\beta$ , Melot et al [23] donnent une valeur d'environ 200 kJ/mol, nous estimons (toujours pour les raisons évoquées plus haut quant à l'erreur commise dans la détermination de la position de cette transition) que nous ne sommes pas en mesure de déterminer l'énergie d'activation relative à cette transition. Néanmoins, nous pouvons remarquer que nos points expérimentaux sont assez proches de ceux obtenus par Melot.

Melot et al [24] ainsi que Lefebvre et Escaig [25] ont insisté sur le rôle important joué par les mobilités moléculaires sur le comportement non élastique des polymères.

Nous verrons au chapitre II, comment les mobilités moléculaires influent sur le comportement non élastique de notre polyester, notamment sur le comportement en compression et sur les propriétés de fluage.

Après avoir donné les principales caractéristiques chimiques du matériau étudié, nous allons présenter les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées pour le caractériser mécaniquement.

## II. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

### II.1 ESSAIS DE COMPRESSION

Les essais de compression uniaxiale à vitesse de déformation constante de  $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , ont été réalisés sur une machine de déformation Instron munie d'un dispositif construit au laboratoire permettant les essais en température entre 183 K et 373 K. Pour les températures inférieures à 293 K, de l'azote gazeux, à basse température, est envoyé dans l'enceinte de température. La stabilité thermique obtenue est meilleure que  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les

essais sont entièrement pilotés par ordinateur. La contrainte et la déformation sont enregistrées en fonction du temps.

Pour les essais de compression, des échantillons ont été usinés et polis mécaniquement afin d'obtenir des cylindres de 6 mm de diamètre et de 12 mm de longueur. Une attention particulière a été apportée à la phase de polissage de façon à obtenir des faces bien parallèles.

## II.2 ESSAIS DE TRACTION

Les échantillons sont déformés en traction à vitesse constante sur une machine de déformation Instron. Un montage de déformation comprenant une enceinte de température permet la réalisation des essais dans une gamme de température comprise entre 120 K et 470 K. Les déformations de l'échantillon sont mesurées dans les trois directions principales à l'aide d'un dispositif spécial d'extensométrie optique [26] décrit en annexe 1.

### II.2-a Échantillons.

La forme des échantillons est précisée sur la figure 9.

Ces échantillons présentent en leur partie centrale un étranglement avec un rayon de courbure suffisamment grand pour éviter tout problème d'hétérogénéité de contrainte. De cette manière, lors de la mise en charge, la contrainte est maximale dans la zone centrale de l'échantillon, et la déformation démarre à cet endroit. Il est donc facile de la suivre (voir annexe 1).

Les échantillons de polyester ont été obtenus par découpe laser au Centre d'Applications des Lasers de Flandres-Artois (CALFA) et repris en polissage pour faire disparaître les bavures liées à la découpe.

En vue de l'utilisation du système d'extensométrie optique, deux des faces de l'échantillon doivent subir un marquage : la face avant et l'une de ses deux faces latérales sont recouvertes d'une peinture blanche capable de supporter la déformation imposée sans se rompre, et une cible constituée de deux traits noirs est dessinée sur la face avant (figure 10.).

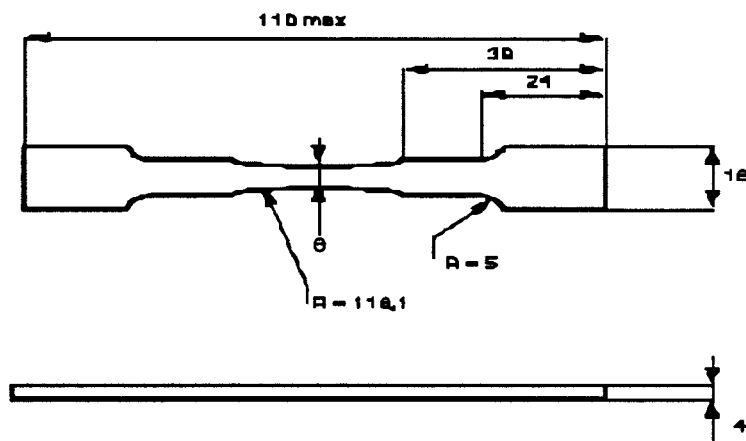


Figure 9 : Dimensions de l'échantillon.

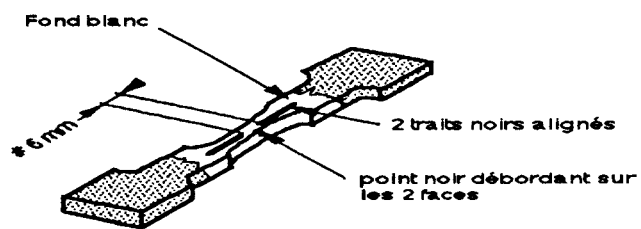


figure 10 : Définition de la cible

### II.2-b Avantage du système d'extensométrie optique

L'avantage majeur de cette technique est d'obtenir des mesures de déformation sans contact avec l'échantillon. Contrairement au cas des extensomètres inductifs ou des jauges de contraintes qui par leur contact peuvent favoriser une amorce de rupture, l'extensomètre optique ne perturbe pas la mesure des déformations transverses.

Les limitations actuelles de ce système sont liées à la résolution qui ne permet pas d'obtenir des mesures très fines pour de faibles taux de déformation.

L'extensomètre optique ne permet pas, à l'heure actuelle, de détecter des variations de volume inférieures à un pour-cent.

### II.3 ESSAIS DE FLUAGE

Les essais de fluage ont été effectués dans des conditions simples de sollicitation; l'échantillon est porté à une température T et une charge lui est appliquée. La variation de longueur  $\Delta l$  de l'échantillon est mesurée pendant toute la durée de l'essai.

#### II.3-a essais de fluage en compression

Les essais de fluage en compression ont été réalisés sur le montage de fluage représenté sur la figure 11, la déformation est mesurée à l'aide d'un capteur de déplacement de type LVDT.

La déformation vraie  $\epsilon$  à l'instant t est calculée à partir de la variation de longueur  $\Delta l$  de l'échantillon, mesurée pendant l'essai,  $\Delta l(t)$  ( $\Delta l(t) < 0$  en compression), par la relation :

$$\epsilon = \int_{l_0}^l \left( \frac{dl}{l} \right) = \ln \left( \frac{l}{l_0} \right)$$

soit



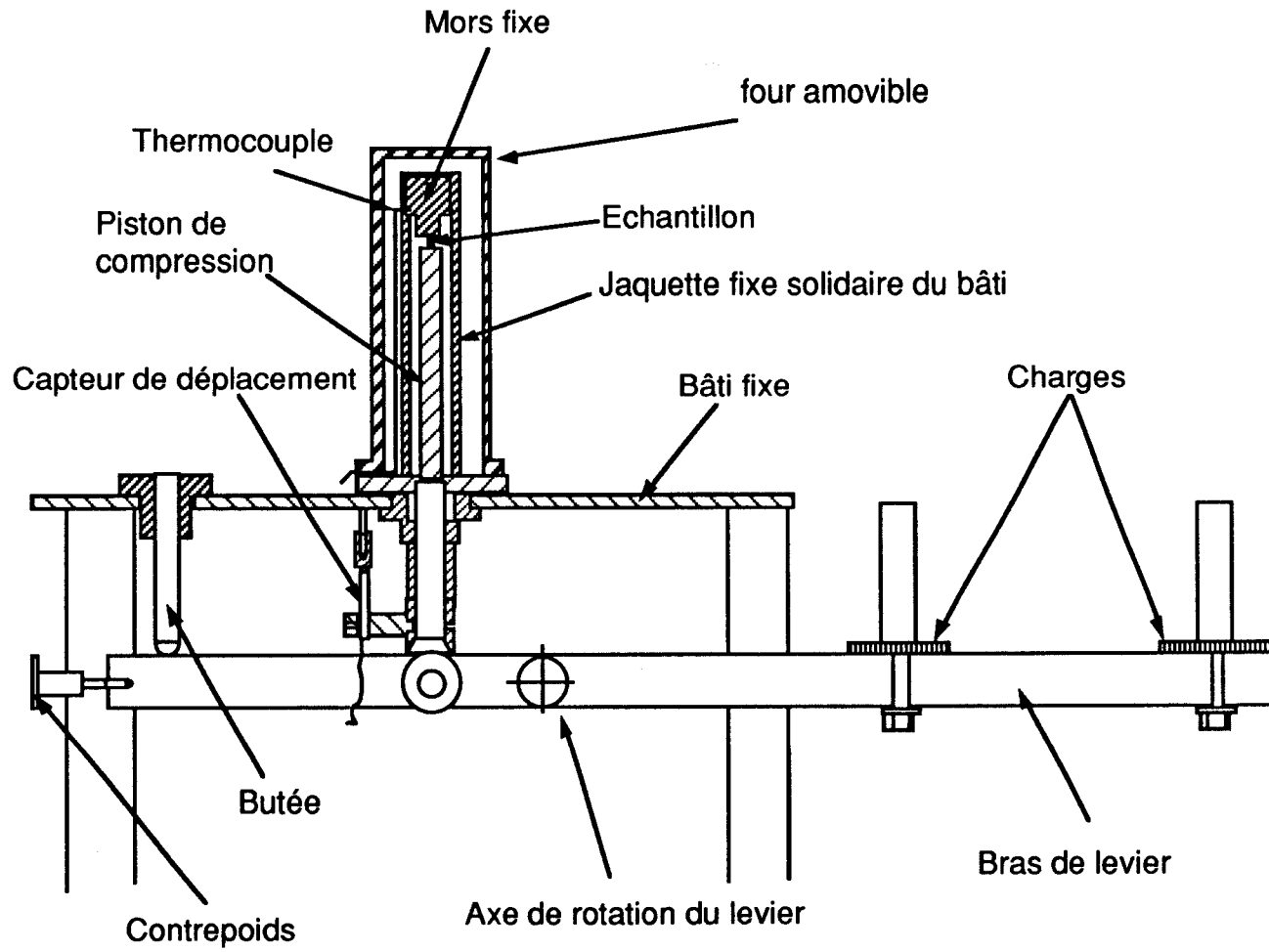


Figure 11 : Dispositif de fluage en compression

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{l_0 + \Delta l(t)}{l_0}\right) = \ln(1 + \varepsilon_0)$$

où  $l_0$  est la longueur initiale de l'échantillon,  $l$  la longueur instantanée et  $\varepsilon_0$  la déformation nominale.

La géométrie des échantillons de fluage en compression est la même que celle des échantillons de compression uniaxiale : les échantillons sont des cylindres de 6 mm de diamètre et de 12 mm de longueur.

### II.3-b essais de fluage en traction

Les essais de fluage en traction ont été réalisés sur une machine de déformation Instron sur laquelle a été adapté un montage de traction. Ce montage est équipé d'un capteur de déplacement permettant la mesure de la déformation longitudinale, les déformations transversales n'étant pas mesurées.

Le système d'extensométrie optique n'a pu être utilisé ici, les déformations enregistrées étant assez faibles.

La géométrie des éprouvettes de fluage en traction est la suivante :

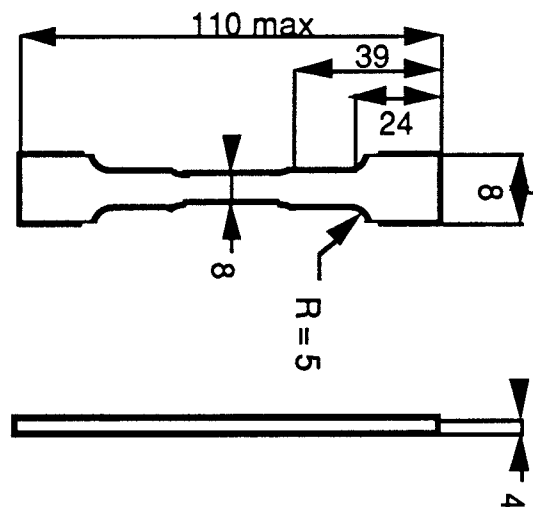


figure 12 : géométrie des éprouvettes de fluage en traction

## II.4 ESSAIS DE COMPRESSION SOUS PRESSION HYDROSTATIQUE

### II.4-a dispositifs expérimentaux

Trois montages, décrits dans l'annexe 2, ont été utilisés pour réaliser ces essais :

- le premier est dérivé de la machine de Griggs et Kennedy [27] utilisée pour la déformation des roches en compression sous pression. Ce montage a été modifié pour l'étude des matériaux fragiles [28] et pour étudier le comportement plastique de polymères en compression sous pression hydrostatique.

Le principal problème rencontré lors des essais réalisés avec ce montage, est lié à la détermination des frottements (dus aux bagues d'étanchéité ou encore au piston s'enfonçant dans le milieu de confinement). Ceci justifie l'utilisation de différents dispositifs de mise sous pression.

- le deuxième montage a été conçu et réalisé au cours de ce travail, ce montage utilise l'huile comme milieu de confinement et nous l'appellerons par la suite montage "huile".

- le troisième montage est une adaptation en compression du montage de traction sous pression [29] se trouvant à l'Université de Leeds (Interdisciplinary Research Center in Polymer Science and Technology of Leeds-Angleterre). Nous avons effectué nos essais dans le laboratoire du Professeur Ward, à Leeds, et nous appellerons ce montage : montage "Leeds"

### II.4-b conditions d'essai

Les essais ont été réalisés sur une machine de déformation Instron sur laquelle ont été adaptés les différents montages (Annexe 2). La capacité de la cellule de force utilisée est de 100 KN.

La gamme de pression explorée s'étend de 30 MPa à 300 MPa pour le montage "huile", de 200 MPa 700 MPa pour le montage "Griggs" et de 100 MPa à 500 MPa pour le montage "Leeds".

Excepté pour les essais concernant le montage "Leeds", effectués à température ambiante, nous avons réalisé les essais à différentes températures (20,40 et 60 °C).

La vitesse de déplacement de la traverse mobile a été, dans tous les cas, de 100  $\mu\text{m}/\text{mn}$ .

## BIBLIOGRAPHIE

1. I. Goodman, J. A. Rhys, Polyesters, Vol. 1, Saturated polymers, Elsevier, (1965)
2. Init. à la physico-chimie macromoléculaire, Vol. 4, Ed. GFP, p.259, (1982)
3. Les polyesters insaturés, Norsolor, Ed. Techno-Nathan, (1988)
4. H. V. Boenig, Unsaturated Polyesters, Elsevier, (1964)
5. D. Melot, Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux, Lille, (1989)
6. P. Bergmark Per Flodin, Polymer, **28**, 1657, (1987)
7. P. Bergmark Per Flodin, Polymer, **28**, 1662, (1987)
8. Y. S. Yang, L. James Lee, Polymer, **29**, 1783, (1988)
9. R. P. Eustache, Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux, ESPCI, (1990)
10. P. François, D. Melot, J. M. Lefebvre, B. Escaig, J. Mater. Sci., **27**, 2173, (1992)
11. J. M. Lefebvre, C. Bultel, B. Escaig, J. Mater. Sci., **19**, 2415, (1984)
12. G. Coulomb, X. Caux, B. Escaig, Comptes-rendus des JNC5, Paris, (1986)
13. J. Heijboer, Intern. J. Polymeric Mater. , **6**, 11, (1977)
14. Jo Perez, "physique et mécanique des polymères amorphes", Ed. Techniques et Documentations-Lavoisier, (1992), p250.
15. L. C. E. Struik, "Physical aging in amorphous polymers and other materials", Elsevier, (1978), p23.
16. Ph. François, F. Fernagut, J.M. Lefebvre, B. Escaig, Colloque Matrices et fibres polymères, Nouveaux aspects chimiques et physiques Annales des composites, 1-2 pp 197-205, (1990)
17. K. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 1702, (1960)
18. W. D. Cook, O. Delatycki, J. Polym. Sci., **12**, 1925, (1974)
19. W. D. Cook, O. Delatycki, J. Polym. Sci., **12**, 2111, (1974)
20. W. D. Cook, O. Delatycki, J. Polym. Sci., **13**, 1049, (1975)
21. W. D. Cook, O. Delatycki, J. Polym. Sci., **15**, 1953, (1977)
22. W. D. Cook, O. Delatycki, J. Polym. Sci., **15**, 1967, (1977)
23. D. Melot, B. Escaig, J. M. Lefebvre, R. P. Eustache, F. Lauprêtre, J. Polym. Sci., Polym. Phys, **32**, 249, (1994)
24. D. Melot, B. Escaig, J. M. Lefebvre, R. P. Eustache, F. Lauprêtre, J. Polym. Sci., Polym. Phys, **32**, 1805, (1994)

**BIBLIOGRAPHIE**

- 25 J. M. Lefebvre, B. Escaig, Polym., **34**, 518, (1993)
- 26 P. François, J. M. Gloagen, B. Hue, J. M. Lefebvre, J. Phys. III France, **4**, 321, (1994)
- 27 D. T. Griggs, G. C. Kennedy, Amer. J. Sci., **254**, 722, (1956)
- 28 P. François, A. Lefebvre, G. Vanderschaeve, Phys. Stat. sol., (a) **109**, 187, (1988)
- 29 J. Sweeney, R. A. Duckett, I. M. Ward, Proc. R. Soc. Lond., A **420**, 53, (1988)

# *Chapitre II*

**ÉTUDE DE LA DÉFORMATION  
NON ÉLASTIQUE DE LA RÉSINE  
POLYESTER À PRESSION ATMOSPHERIQUE**

## **A- ÉTUDE DU COMPORTEMENT DU POLYESTER EN VITESSE CONSTANTE**

### **I ÉTUDE DU COMPORTEMENT EN COMPRESSION À VITESSE CONSTANTE**

#### **I.1 analyse thermodynamique**

#### **I.2 résultats**

- I.2-a Techniques expérimentales utilisées
- I.2-b Courbes Contrainte-Déformation
- I.2-c Volume apparent et température athermique
- I.2-d Énergie d'activation
- I.2-e Discussion
- I.2-f Conclusion

### **II. ÉTUDE DU COMPORTEMENT EN TRACTION À VITESSE CONSTANTE**

### **III. COMPARAISON DES COMPORTEMENTS EN TRACTION ET EN COMPRESSION À VITESSE CONSTANTE**

#### **III.1 Détermination de la hauteur de la barrière d'énergie**

#### **III.2 Lien entre différence des volumes d'activation apparents et contraintes au seuil d'écoulement en traction et en compression**



## **B- ÉTUDE DU COMPORTEMENT DU POLYESTER EN FLUAGE**

### **I. ÉTUDE DU COMPORTEMENT EN FLUAGE**

#### **I.1 Compression**

- I.1-a Effet de la température
- I.1-b Effet de la déformation
- I.1-c Effet du vieillissement physique
- I.1-d Effet de la charge

#### **I.2 Traction**

- I.2-a Effet de la température
- I.2-b Effet de la déformation
- I.2-c Effet du vieillissement physique
- I.2-d Effet de la charge
- I.2-e Effet de la normalisation

### **II DISCUSSION**

**I.2-a rôles des transitions  $\gamma$  et  $\beta$**

**I.2-b rôle du vieillissement physique**

### **III. CONCLUSIONS**

### **BIBLIOGRAPHIE**

L'étude des propriétés mécaniques du polyester fait l'objet de ce chapitre. En effet, ces propriétés ne sont pas entièrement connues et nécessitent un travail plus complet.

Ce chapitre comporte deux grandes parties, l'une consacrée aux essais de compression et de traction à vitesse de déformation constante et l'autre traitant du comportement du polyester en fluage dans ces deux modes de sollicitation.

Dans la première partie, deux points seront développés : nous analyserons le comportement non élastique du polyester en compression uniaxiale selon une approche thermodynamique

Nous étudierons, ensuite, le comportement du polyester en traction selon la même approche et nous comparerons les comportements en traction et en compression.

La seconde partie de cette étude sera consacrée aux essais de fluage (en compression et en traction). En partant d'observations, nous donnerons une interprétation au comportement du polyester liée aux phénomènes d'activation thermique et de mobilités moléculaires.

## A- ÉTUDE DU COMPORTEMENT DU POLYESTER A VITESSE CONSTANTE

### I ÉTUDE DU COMPORTEMENT EN COMPRESSION À VITESSE CONSTANTE

La déformation non élastique en compression d'un polyester insaturé composé de propylène glycol, d'anhydride maléique et d'acide isophtalique a été étudiée dans un domaine de température compris entre 183 K et 373 K.

Nous avons analysé la déformation non élastique de ce polyester selon une approche thermodynamique [1].

L'expérience montre que l'énergie d'activation  $\Delta G_a$  est proportionnelle à la température jusque 250 K.

Le volume d'activation au seuil d'écoulement plastique a été mesuré dans ce domaine de température. A basse température pour  $T < 250$  K, le volume augmente faiblement; pour  $250 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ , le volume reste constant; enfin au dessus de 300 K, le volume augmente fortement.

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus pour un polyester différent composé de propylène glycol et d'anhydride maléique montre un volume d'activation identique dans les deux polyesters à une température relative  $T/T_a$  donnée (où  $T_a$  représente la température athermique).

La contrainte effective  $\sigma_a - \sigma_i = \sigma_e$  étant elle-même une fonction de  $T/T_a$ , les deux polyesters suivent la même loi  $V(\sigma_e)$ .

#### L1 ANALYSE THERMODYNAMIQUE

Nous partons de l'hypothèse que la plasticité est due au développement de microzones cisillées (boucles de dislocation de Somigliana) franchissant des obstacles localisés caractérisés par une barrière d'énergie  $\Delta G_0$ .

Le franchissement de la barrière d'énergie  $\Delta G_0$  se fait par action combinée de la contrainte et des fluctuations thermiques ce qui peut s'écrire de la façon suivante :

$$\Delta G_0 = \Delta G_a + \sigma_e V_a \quad (I-1)$$

où  $\Delta G_a$  est l'énergie d'activation thermique  
 $\sigma_e$  est la contrainte effective  
 $V_a$  est le volume d'activation.

La contrainte effective  $\sigma_e = \sigma_a - \sigma_i$  est la composante thermique de la contrainte appliquée  $\sigma_a$ .

On distingue  $\sigma_e(T, \dot{\epsilon})$  qui dépend de la température et de la vitesse de déformation, de la contrainte interne  $\sigma_i$  dont l'origine est liée à la propagation des bandes de cisaillement dans le verre polyester qui laissent derrière elles une interface de mauvais accolement.

Contrairement à  $\sigma_e$ ,  $\sigma_i$  n'est pas thermiquement activée et la dépendance en température de  $\sigma_i$  ne provient que du module de cisaillement  $\mu(T)$ .

L'énergie d'activation thermique  $\Delta G_a$  s'écrit lorsque la déformation est effectuée à vitesse constante [2] :

$$\Delta G_a = \alpha kT \quad (I-2), \text{ d'où l'équation :}$$

$$\Delta G_0 = \alpha kT + \sigma_e V_a \quad (I-3)$$

L'énergie d'activation thermique  $\Delta G_a$  est accessible grâce à l'expression [1]:

$$\Delta G_a = \frac{\Delta H_0 + \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT} \sigma_a V_0}{1 - \frac{T}{\mu} \frac{d\mu}{dT}} \quad (I-4)$$

où  $V_0$  et  $\Delta H_0$  sont des grandeurs expérimentales qui représentent respectivement la sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte

$$V_0 = kT \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial \sigma_a} \right)_{T, \text{struct}} \quad : \text{ volume d'activation apparent}$$

et la sensibilité de la vitesse de déformation à la température

$$\Delta H_o = kT^2 \left( \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_p}{\partial T} \right)_{\sigma_a, \text{struct}} = -TV_o \left( \frac{\partial \sigma_a}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}_p, \text{struct}} : \text{enthalpie d'activation apparente}$$

Dans le domaine de température où le volume apparent  $V_o$  peut être identifié au volume d'activation  $V_a$ ,

$$V_o = V_a = - \left( \frac{\partial \Delta G_a}{\partial \sigma_a} \right)_{T, \sigma_i} \quad (I-5)$$

On peut aussi obtenir  $\Delta G_a$  par intégration du volume apparent  $V_o$  [1,3].

La comparaison des valeurs ainsi obtenues avec celles déduites de l'équation (I-4) détermine le domaine de validité où  $V_a$  s'identifie aux mesures de  $V_o$ .

Pour déduire des mesures l'énergie d'activation  $\Delta G_a$ , il est nécessaire de connaître la dépendance  $\mu(T)$  du module de cisaillement avec la température.

Ceci pose le problème de la fréquence à laquelle ce module doit être pris. Dans l'analyse considérée [1], cette fréquence  $\nu_{\text{def}}$  est celle de réussite du processus d'activation, c'est-à-dire, le nombre de zones de cisaillement formées par seconde :

$$\nu_{\text{def}} = \nu_N \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) = \nu_N \exp(-\alpha) \quad (I-6)$$

où  $\nu_N$  représente la fréquence de vibration des atomes impliqués dans l'événement élémentaire de déformation [4].  $\nu_{\text{def}}$  n'étant pas connue a priori, est déterminée par itération [5]. Pour une fréquence donnée  $\nu_{\text{mod}}$ ,  $\Delta G_a$  est calculée et la fréquence  $\nu_{\text{def}}$  est obtenue par la pente du graphe  $\Delta G_a$  en fonction de la température  $T$ ; la procédure est réitérée jusqu'à ce que l'on obtienne  $\nu_{\text{mod}} = \nu_{\text{def}}$  [5].

Enfin,  $\Delta G_0$  est également accessible par la détermination de la température "athermique"  $T_a$ . Cette température est celle pour laquelle les fluctuations thermiques suffisent à elles seules au franchissement de la barrière de potentiel. Ceci correspond au cas où  $\sigma_e=0$ , soit, en se référant à l'équation (I-3) à :

$$\Delta G_0 = \alpha k T_a \quad (I-7)$$

La température athermique est donc directement liée à la hauteur de la barrière d'énergie.

Pour la déterminer, il est nécessaire de connaître la variation du volume apparent  $V_0$  avec la température,  $V_0(T)$ , car lorsque  $T=T_a$ ,  $V_0$  tend vers l'infini; l'intensité de la relaxation de contrainte  $\lambda(T)=kT/V_0$ , tend alors vers zéro. Porzucek et al [6] ont montré que,  $V_0$  étant une fonction de  $\sigma_e=\sigma_a-\sigma_i$  proche de  $\sigma_e^{-1}$  et  $\sigma_e^{-1}$  étant une fonction du type  $aT+b$ ,  $\lambda(T)=kT/V_0$  peut être approché par un polynôme de degré deux en  $T$  passant par l'origine: la variation de  $\lambda(T)$  a donc une allure parabolique. Par extrapolation des mesures de  $\lambda(T)$ , on détermine la valeur de  $T_a$  comme étant la température pour laquelle  $\lambda(T)=kT/V_0$  s'annule.

## I.2 RÉSULTATS

### I.2-a Techniques expérimentales utilisées

Les essais de compression uniaxiale à vitesse de déformation constante de  $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , ont été réalisés entre 183 K et 373 K. Pour chaque température, un essai de relaxation de contrainte est réalisé au seuil d'écoulement de manière à mesurer le volume d'activation apparent  $V_0$ .

Les mesures de constantes élastiques nécessaires au calcul de  $\Delta G_a$  (équation (I-4)) ont été obtenues en fonction de la température à 1,5 MHz en utilisant un équipement ultrasonore [7]. La figure 1 présente l'évolution avec la température du module de cisaillement  $\mu$  calculé à partir de ces mesures [7].

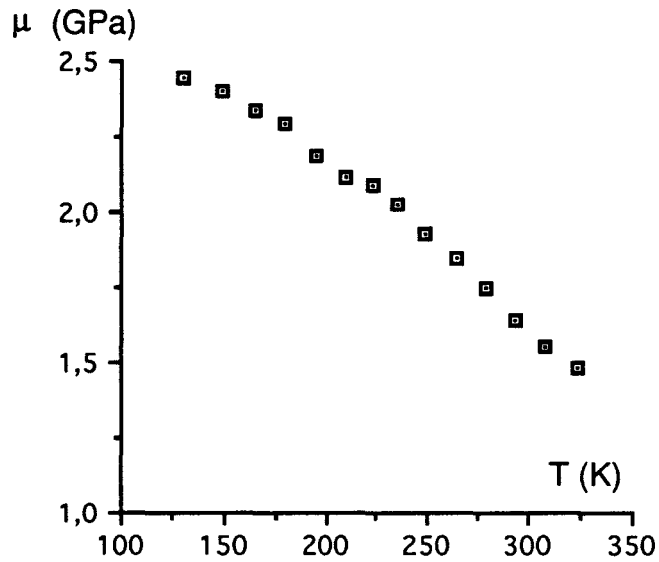


Figure 1 : Évolution du module de cisaillement  $\mu$  en fonction de la température à 1,5 MHz

### 1.2-b Courbes Contrainte-Déformation

Les courbes contrainte-déformation obtenues sont présentées sur la figure 2.

Une définition opérationnelle du seuil d'écoulement a été adoptée pour s'assurer de caractériser des états structuraux comparables d'une température à l'autre. La mesure de  $V_0$  tout au long de la courbe contrainte-déformation montre que  $V_0$  atteint un palier pour un certain niveau de contrainte que l'on prend pour limite élastique  $\sigma_a = \sigma_y$  [4,8].

Les valeurs obtenues sont présentées sur la figure 3.

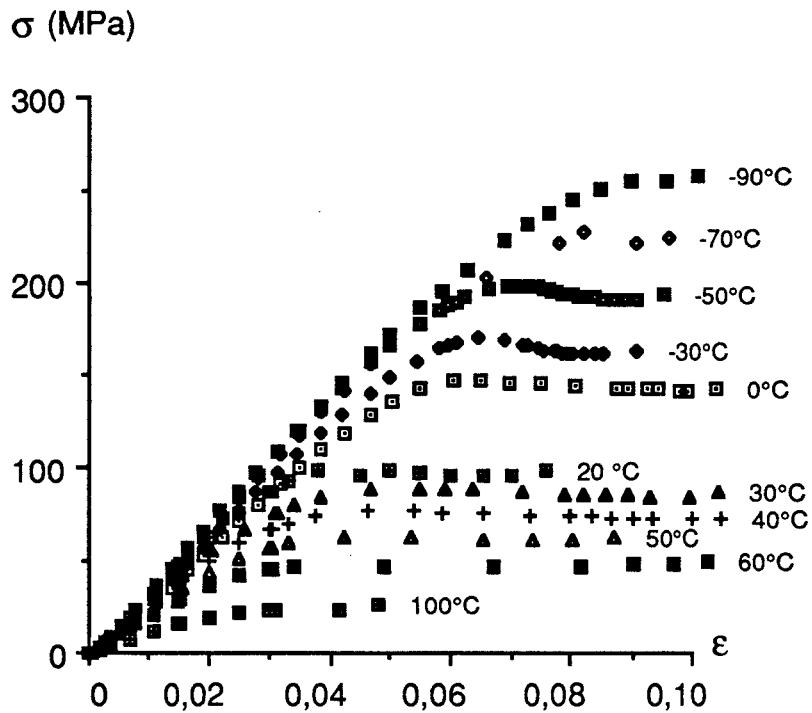


Figure 2 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour différentes températures à vitesse de compression constante de  $3.10^{-5} \text{ s}^{-1}$

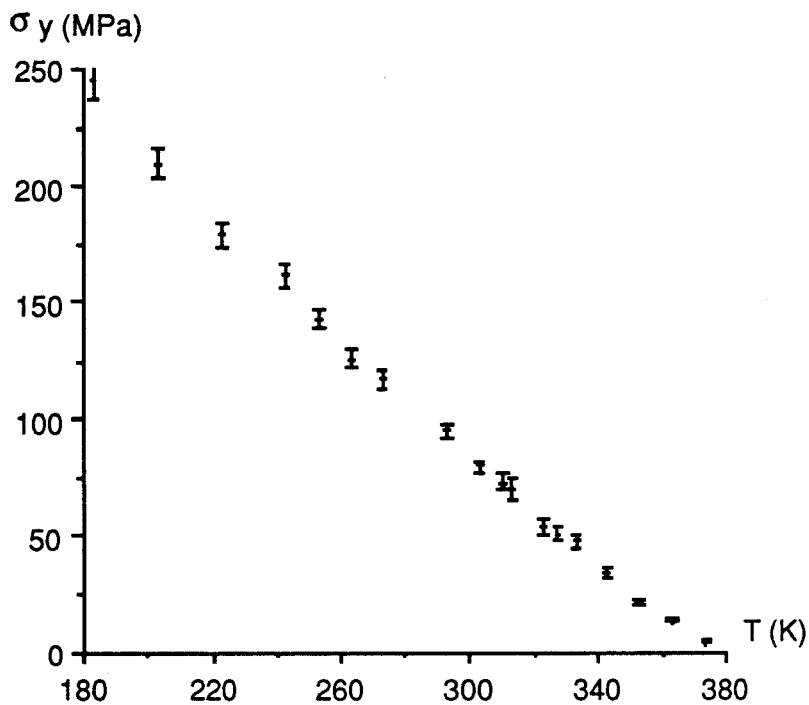


Figure 3 : Évolution de la contrainte au seuil d'écoulement  $\sigma_y$  avec la température pour une vitesse de compression constante de  $3.10^{-5} \text{ s}^{-1}$



### I.2-c Volume d'activation apparent et température athermique

Le volume d'activation apparent  $V_0$  est déduit d'un essai de relaxation au seuil d'écoulement. La figure 4 montre l'évolution  $V_0(T)$  du volume apparent avec la température entre 183 K et 373 K. Ces mesures mettent en évidence deux caractéristiques importantes :

- d'une part, à basse température ( $T < 250$  K), le volume augmente clairement contrairement au cas des polymères non réticulés pour lesquels le volume reste sensiblement constant [9].
- d'autre part le volume marque un palier entre 250 K et 300 K.

Ces deux particularités seront interprétées dans la discussion.

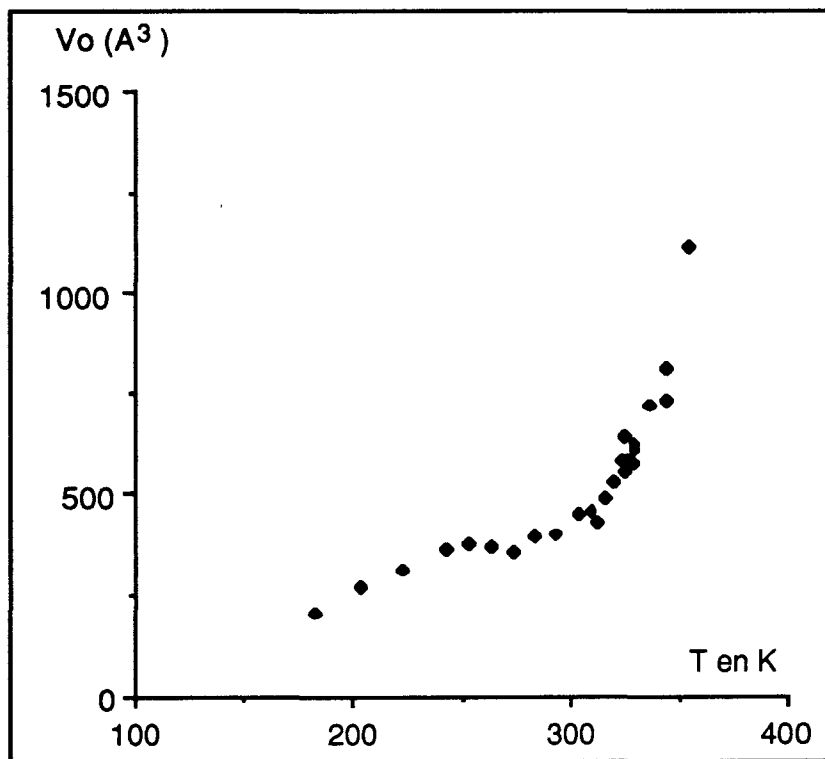


Figure 4 : Évolution du volume d'activation apparent  $V_0$  avec la température

Comme dans le cas du polypropylène observé par Porzucek [9], la variation  $V_0^{-1}$  avec  $\sigma_a$  fait apparaître non pas une droite mais deux, correspondant à deux valeurs de la contrainte interne  $\sigma_i = \sigma_a$  lorsque  $V_0^{-1}$  s'annule (figure 5), et à deux paraboles dans la variation de l'intensité de la relaxation,  $\lambda = kT/V_0$  avec  $T$  (figure 6). En extrapolant cette variation jusqu'à  $\lambda = 0$ , on obtient deux valeurs de la température athermique  $T_{a1}$  et  $T_{a2}$  :  $325K < T_{a1} < 345K$  et  $370K < T_{a2} < 390K$ .

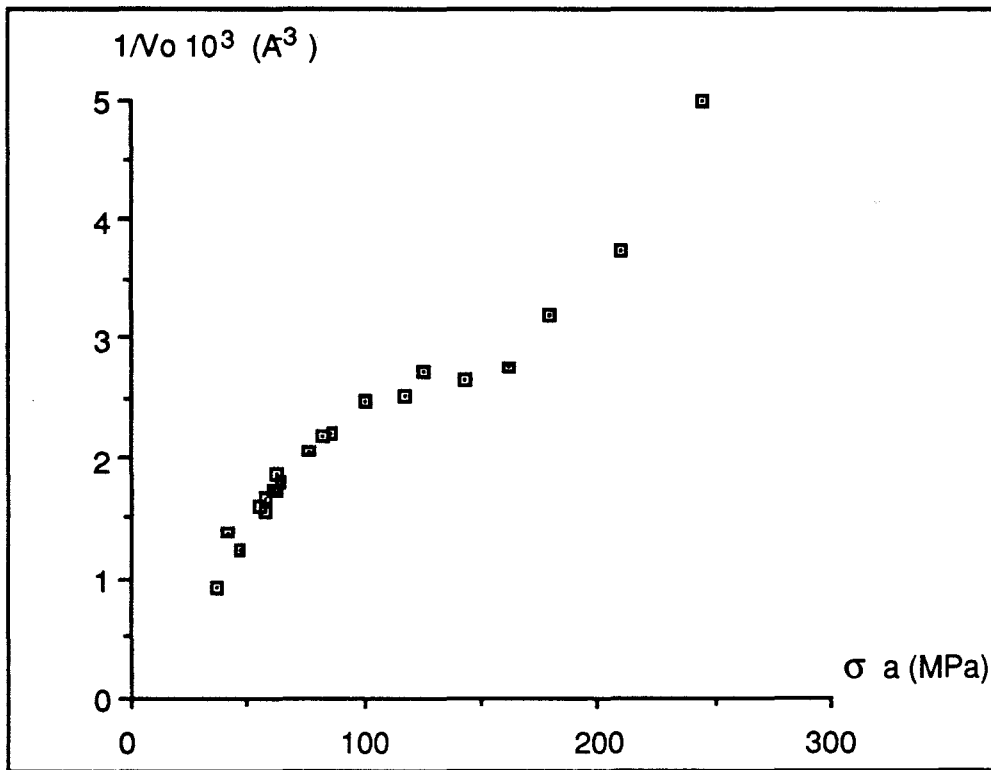


Figure 5 : Évolution de l'inverse du volume d'activation apparent en fonction de la contrainte appliquée  $\sigma_a$

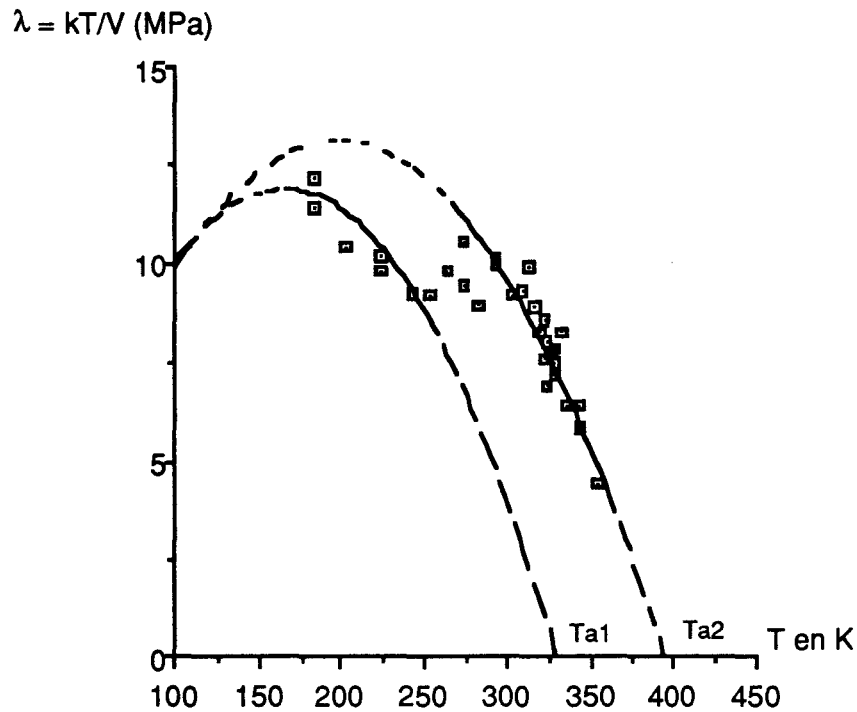


Figure 6 : Évolution du paramètre intensité de relaxation  $\lambda=kT/V_0$  avec la température

### 1.2-d Énergie d'activation

L'enthalpie d'activation apparente est déduite de  $V_0$  et de la variation de la contrainte au seuil d'écoulement en fonction de la température :

$$\Delta H_0 = -TV_0 \left( \frac{\partial \sigma_y}{\partial T} \right) \quad (1-8)$$

Nous avons calculé l'énergie d'activation  $\Delta G_a$  en utilisant l'équation (1-4) où le module de cisaillement  $\mu$  est mesuré à 1,5 MHz. En effet, Melot a montré pour des polyesters de réticulation comparable que la fréquence  $\nu_{def}$  (définie précédemment, équation 1-6) se situe entre 1 MHz et 3 MHz [10].

Nous avons également calculé l'énergie  $\Delta G_a$  par la méthode consistant à intégrer directement le volume apparent  $V_0$  [1,3].

Les résultats présentés sur la figure 7 montrent une bonne cohérence des deux méthodes (en tenant compte d'une incertitude de 0,03 eV) jusqu'à une température de 250 K. Cela signifie que pour  $T < 250$  K,  $V_0 = V_a$  a la signification physique du volume mis en jeu par l'activation thermique lors de la formation des zones de cisaillement [1,4].

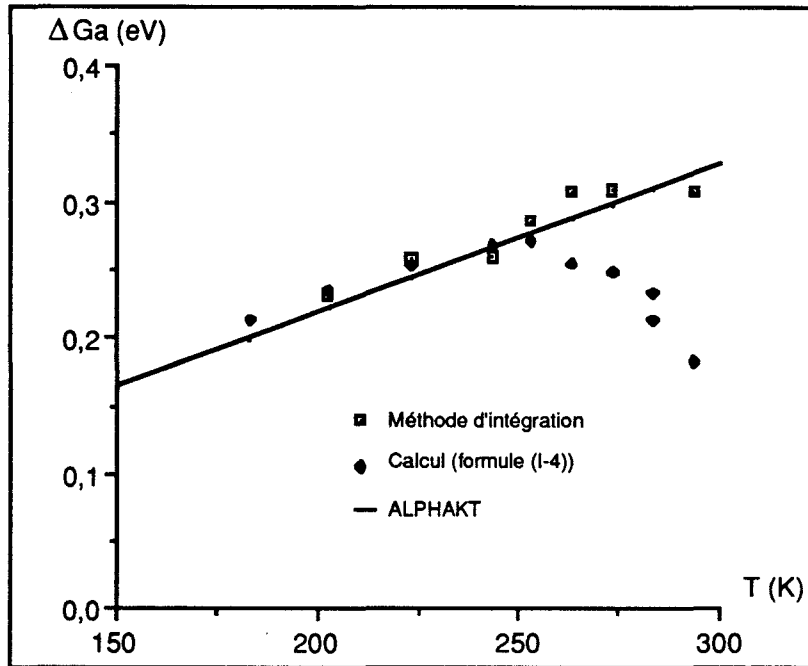


Figure 7 : Variation de l'énergie d'activation  $\Delta G_a$  avec la température:  
a: méthode d'intégration [1,3]; b: calcul d'après la formule (I-4)

En outre, les mesures de  $\Delta G_a$  s'écartent peu de la droite  $\Delta G_a = \alpha kT$ , avec  $\alpha = 13 \pm 0,1$ . Cette valeur correspond à une fréquence  $\nu_{def} = 2$  MHz, en bon accord avec 1,5 MHz, la fréquence utilisée pour la mesure du module de cisaillement  $\mu$ .

### I.2-e Discussion

Deux points doivent être discutés : le palier entre 250 K et 300 K observé sur la courbe représentant la variation  $V_o(T)$  du volume d'activation apparent avec la température et l'augmentation du volume  $V_o$  à basse température (figure 4).

L'existence d'un palier sur la courbe  $V_o(T)$  et celle de deux températures athermiques sont la conséquence du même phénomène de relaxation de contrainte interne  $\sigma_i$ .

En effet,  $V_0$  augmente à l'approche de la température athermique  $T_{a1}$ . Le volume  $V_0$  étant une fonction proche de  $1/\sigma_a - \sigma_i$ , sa valeur chute ou reste constante selon l'intensité de la relaxation de contrainte interne d'un niveau  $\sigma_{i1}$  à  $\sigma_{i2}$  avec  $\sigma_{i1} > \sigma_{i2}$ .

On peut interpréter l'existence d'une relaxation de la contrainte interne ( $\sigma_{i1} \rightarrow \sigma_{i2} < \sigma_{i1}$ ) à la suite de Porzucek et al [6], par la relaxation structurale des défauts d'empilements moléculaires laissés dans le sillage des dislocations produites, dont l'énergie de surface  $\gamma = \sigma_i b$  [11] chute d'une valeur  $\gamma_1$  à une valeur plus faible  $\gamma_2$ , à mesure que l'activation de mouvements moléculaires convenables permet la stabilisation du défaut.

De tels mouvements pourraient être identifiés à la mise en rotation des groupements phényle du styrène relatifs à la transition moléculaire  $\gamma$  du polyester [12].

Cette transition, qui a été caractérisée à  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ , 1 et 10 Hz, devrait se situer vers 290 K à 1,5 MHz par extrapolation du diagramme d'Arrhénius (chap. I, § I.4-d). Nous avons directement mis en évidence cette transition à 273 K environ, par mesure ultrasonores à 1,5 MHz.

Pour interpréter l'augmentation du volume  $V_0$  à basse température, nous nous sommes intéressés au mécanisme du seuil d'écoulement plastique de différents polyesters. Ces derniers diffèrent essentiellement par leur volume de maille. Nous comparons ici notre polyester au maléate de propylène glycol (PG) et au maléate de diéthylène glycol (DEG) déjà étudiés par Melot [10].

La comparaison des courbes  $V_0(T)$  des différents polyesters montre que ces courbes ne se superposent pas (figure 8). A basse température, le volume d'activation de l'ISO est plus grand que ceux de la PG et de la DEG. L'ajout d'acide isophtalique dans la maille du réseau a pour effet de réduire le nombre de noeuds de réticulation du réseau. L'augmentation de la masse entre noeuds qui en résulte rend le matériau plus flexible et modifie le volume balayé lors de la propagation des bandes de cisaillement.

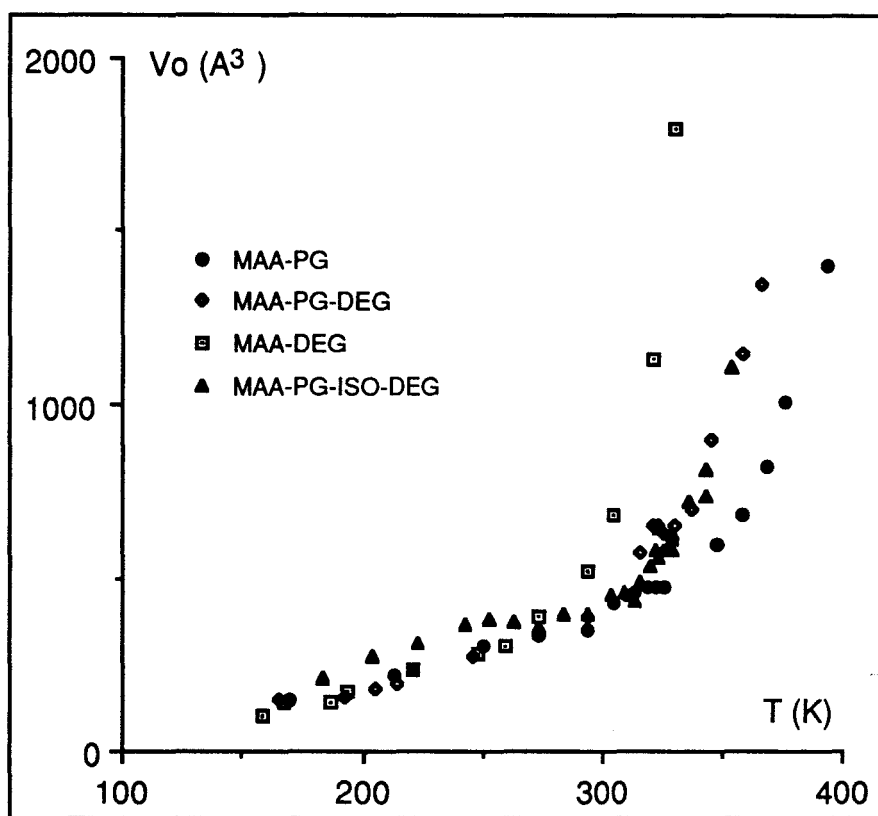


Figure 8 : Variation du volume d'activation apparent avec la température pour différents réseaux polyester

Afin de tenir compte des différences de réseaux moléculaires des polyesters étudiés, nous recherchons quelles sont les variables réduites qui les décrivent le mieux.

Dans ce but, un premier essai de normalisation des courbes  $V_0(T)$  est effectué par rapport à la température de transition vitreuse  $T_G$ . Celle-ci ne permet pas la superposition des courbes  $V_0(T/T_G)$  relatives aux différents polyesters (figure 9).

Par contre, la normalisation des courbes  $V_0(T)$  par rapport à  $T_a$  permet de superposer les trois courbes (figure 10).

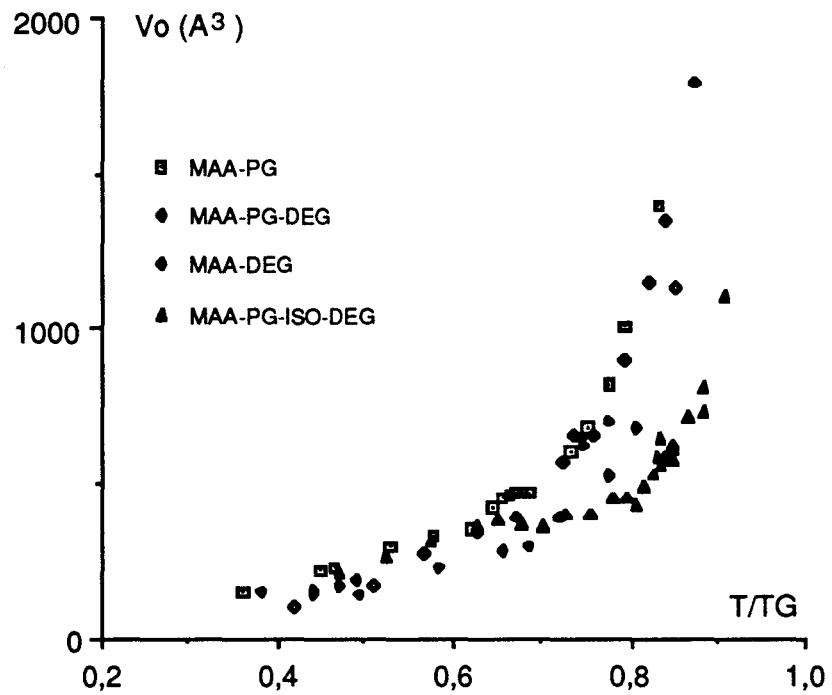


Figure 9 : Normalisation des courbes  $V_0(T)$  par rapport à  $T_G$  pour différents polyesters

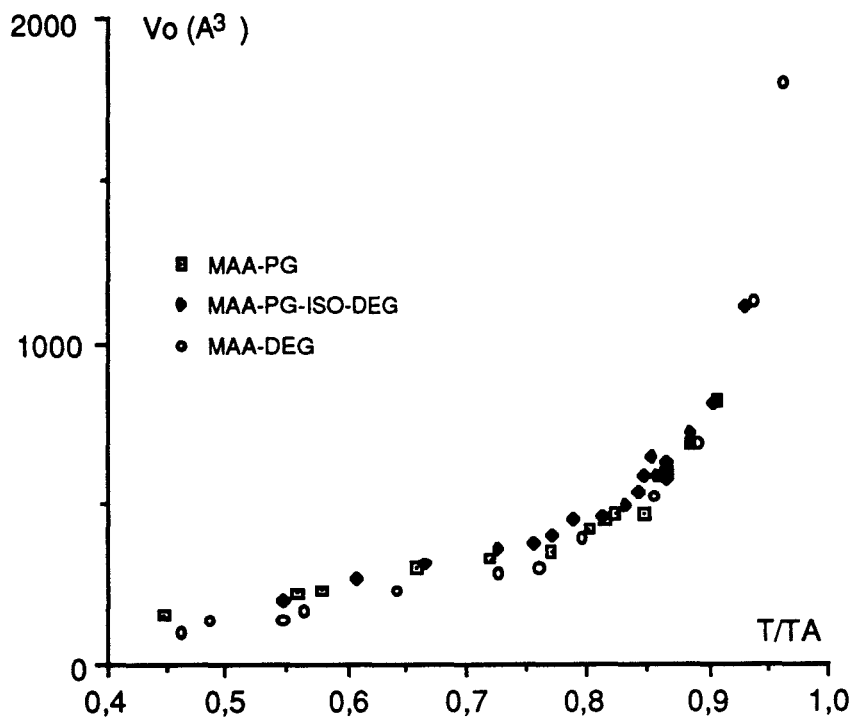


Figure 10 : Normalisation des courbes  $V_0(T)$  par rapport à  $T_a$  pour différents polyesters

Pour la DEG, l'existence d'une seule température athermique  $T_a$  facilite le tracé de la courbe  $V_0(T/T_a)$ . Pour les deux autres polyesters, qui présentent deux températures athermiques,  $V_0(T/T_a)$  est obtenu en utilisant  $T_{a1}$  au dessous du palier de la courbe  $V_0(T)$  et  $T_{a2}$  au dessus.

Finalement, le volume d'activation ne dépendant que de la contrainte effective,  $V(\sigma_e)$ , il est très instructif de comparer les variations  $V(\sigma_e)$  des trois polyesters; la figure 11a montre essentiellement que celles-ci sont identiques, compte tenu de la relative incertitude entraînée par la détermination expérimentale des  $T_a$  nécessaire à l'évaluation de  $\sigma_e$ .

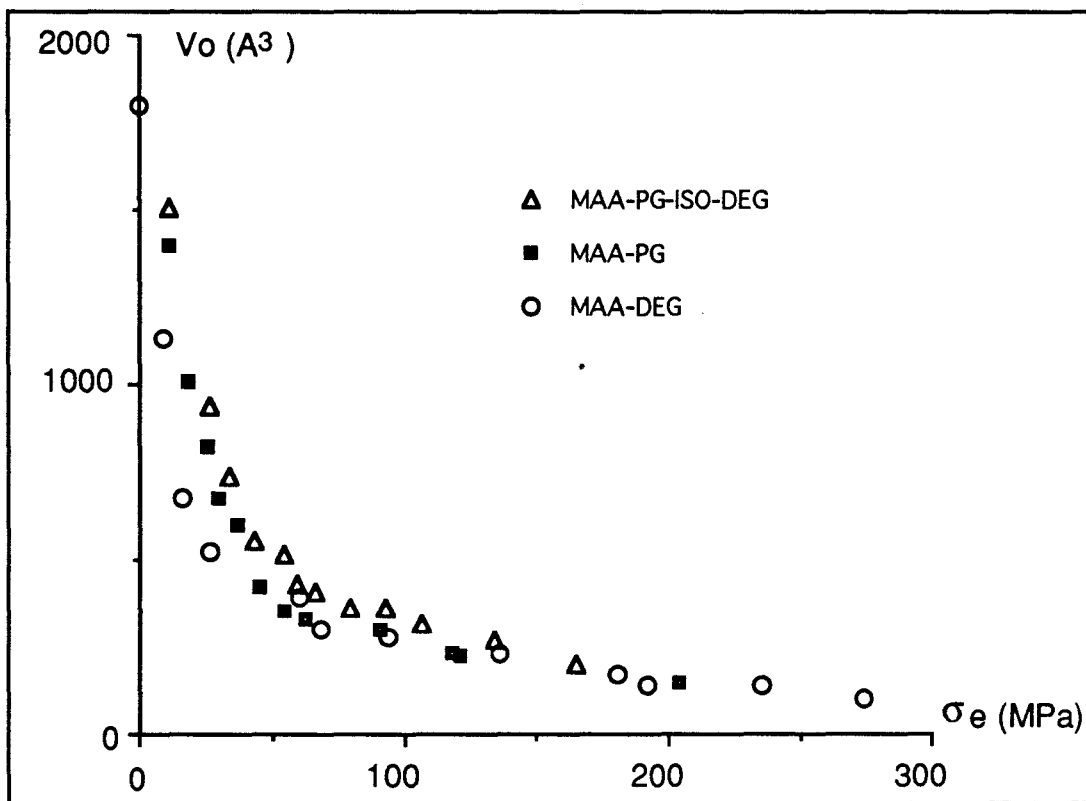


Figure 11a : Variation de  $V_0$  avec la contrainte effective  $\sigma_e$  pour différents polyesters



La figure 11b montre que cette variation peut être représentée par la relation expérimentale  $V_0 = A\sigma_e^{-0,8}$ .

Cette similitude de comportement entre les différents polyesters justifie d'étendre à notre matériau, le modèle de plasticité avancé par Melot [10] pour les polyesters qu'il a étudiés. Dans celui-ci, les obstacles au développement des boucles de dislocation sont les points de réticulation de chaînes rencontrées sur l'interface de glissement. Le cisaillement des chaînes macromoléculaires ne peut se poursuivre sans que ces points soient écartés de cet interface d'une distance  $\delta$ . Ainsi,  $\delta$  est la distance nécessaire pour que le mouvement relatif des chaînes ne soit plus gêné ( $\delta$  dépend de la rigidité des chaînes).

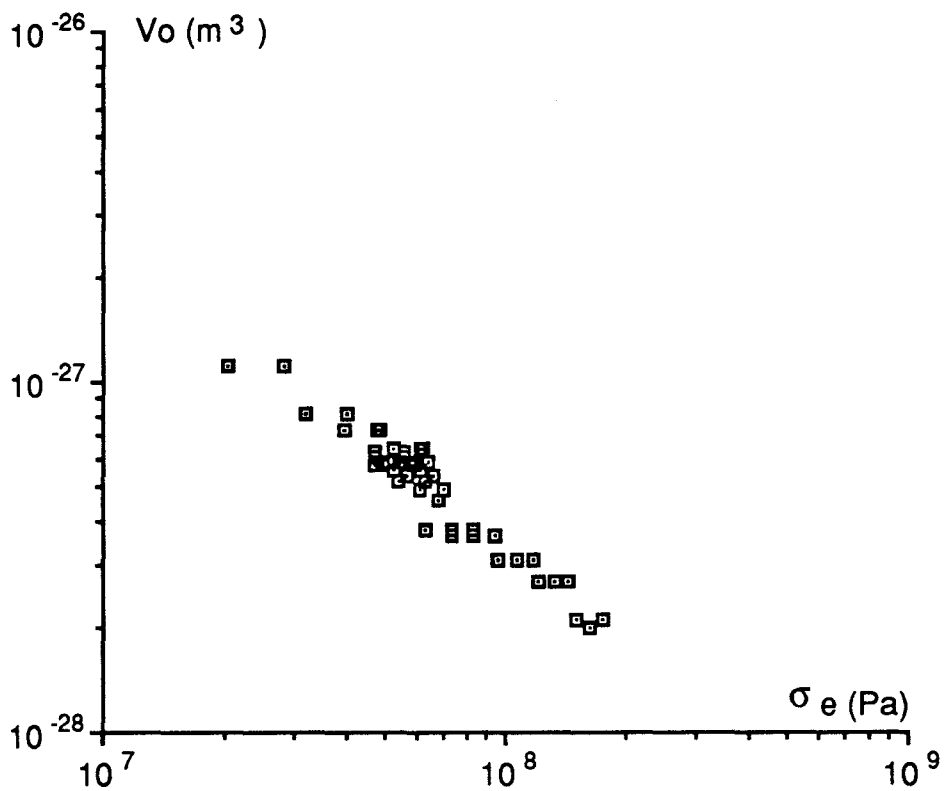


Figure 11b : Détermination du coefficient n de la loi expérimentale  $V_0 = A(\sigma_e)^{-n}$

Dans ces résines fortement réticulées, la variation commune du volume  $V_0$  avec la contrainte effective  $\sigma_e$  (ou avec  $T/T_a$ ) pourrait alors s'apparenter à un mécanisme analogue à celui qui est décrit dans certains cristaux

inorganiques (par exemple les métaux cubiques centrés) par le "frottement de réseau de Peierls". La force de Peierls serait remplacée ici par les réticulations très rapprochées le long de la ligne de dislocation qui décrit la microbande de cisaillement en train de croître. De tels obstacles ne sont pas indépendants, et doivent être franchis par activation de plusieurs points de réticulation à la fois [11]. Ceci peut être réalisé par nucléation-croissance de micro-zones d'ajustement moléculaire local (l'analogie des paires de décrochements de Peierls [13]) balayant un volume d'activation :  $V_a = lb^2$

avec  $b$  la séparation moyenne inter-chaînes, et où  $l(\sigma_e)$  est une longueur critique déterminée par la contrainte effective  $\sigma_e$ , variant essentiellement comme  $\sigma_e^{-1}$  par analogie avec le cas de Peierls [13] :  $l \approx A\sigma_e^{-1}$ .

Il en résulte un volume  $V_0 \approx V_a$  variant comme  $\sigma_e^{-1}$ , qui augmente donc à basse température comme il est observé.

#### 1.2-f Conclusion

En conclusion, nous avons mis en évidence le rôle de la transition moléculaire  $\gamma$  sur le comportement en compression de notre polyester. Celle-ci permet la relaxation de contrainte interne  $\sigma_i$ ; il en découle un saut de la contrainte effective  $\sigma_e$ , qui est visible sur la courbe d'évolution du volume d'activation en fonction de la température qui présente un palier.

Après avoir étudié le comportement en compression à vitesse constante du polyester, nous allons étudier la traction en vue de comparer le comportement du polyester dans ces deux modes de sollicitation.

## II. ÉTUDE DU COMPORTEMENT EN TRACTION À VITESSE CONSTANTE

En vue de comparer traction et compression, nous présenterons tout d'abord les courbes de déformation, puis nous présenterons les résultats concernant le volume d'activation apparent et la contrainte au seuil d'écoulement que nous discuterons en fonction de ceux obtenus en compression.

Les essais de traction uniaxiale à vitesse de déformation constante de  $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , ont été réalisés entre 293 K et 373 K grâce au dispositif de traction décrit dans l'annexe 1.

Les courbes contrainte-déformation sont présentées sur la figure 12.

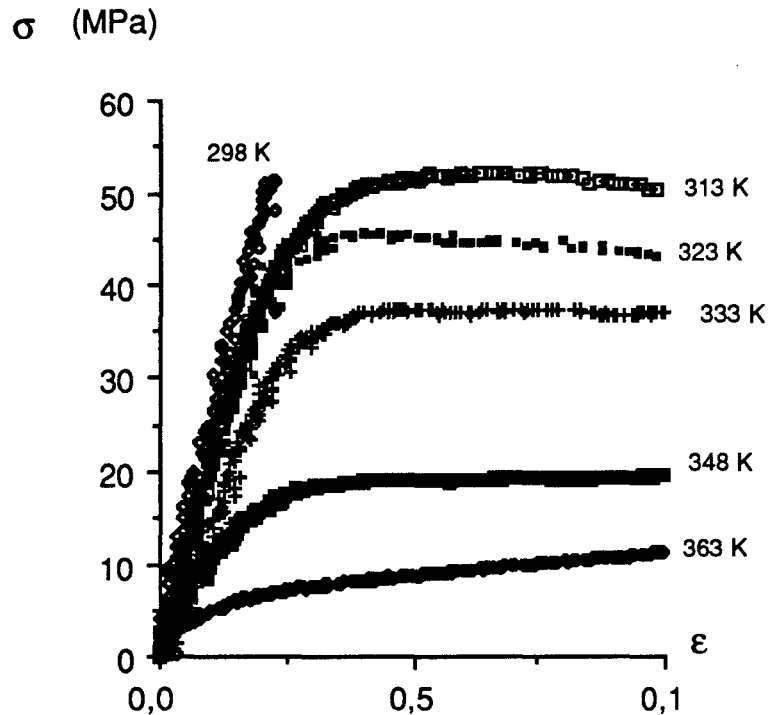


Figure 12 : Courbes contrainte-déformation obtenues en traction en fonction de la température pour une vitesse de déformation constante de  $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

A 298 K et au dessous, notre polyester se rompt avant d'atteindre le seuil d'écoulement à une contrainte de traction supérieure ou égale à 57 MPa (figure 12). Cette valeur représente  $6 \cdot 10^{-2} \mu$ , où  $\mu$  est le module de cisaillement, c'est-à-dire un ordre de grandeur courant pour une rupture en traction. Par contre, à 313 K et au dessus, le matériau atteint son seuil d'écoulement plastique avant de se rompre entre 10 et 20 % de déformation.

Notre dispositif de traction muni de ses 2 caméras (Annexe-1) n'a révélé aucune variation de volume (supérieure à 1 %) de l'échantillon; ceci conforte l'hypothèse selon laquelle notre polyester se déforme par bandes de cisaillement.

Pour chaque température, plusieurs essais de relaxation de contrainte sont réalisés pour déterminer la valeur de la contrainte au seuil d'écoulement. Comme pour la compression, cette procédure, utilisée pour le polystyrène par Cavrot et al [8], permet, en suivant l'évolution du volume d'activation apparent  $V_0$ , de déterminer le seuil d'écoulement lorsque le volume  $V_0$  atteint une valeur de plateau constante.

La figure 13 montre qu'après 8 % de déformation, la valeur du volume d'activation apparent reste sensiblement constante.

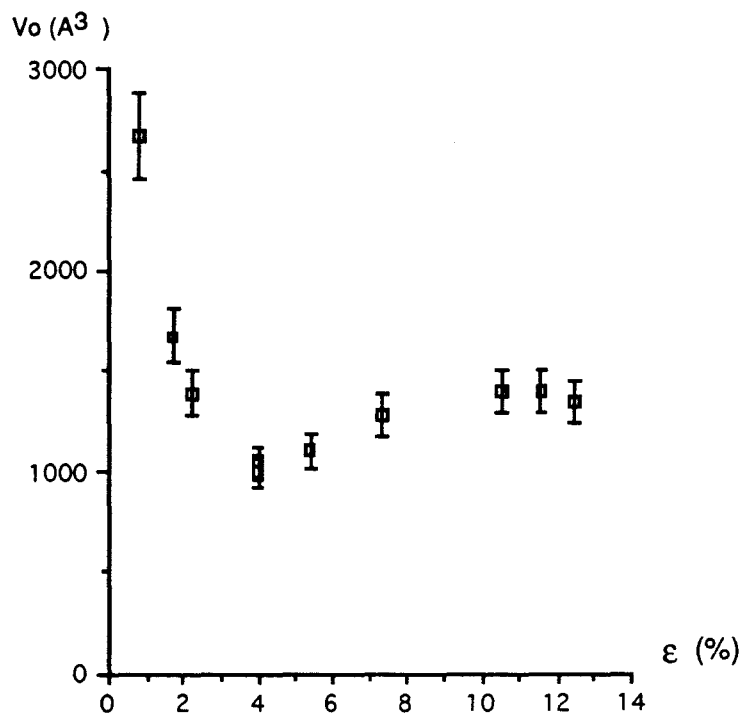


Figure 13 : Évolution du volume d'activation apparent en fonction de la déformation à 333K

Nous avons donc mesuré la valeur de la contrainte au seuil d'écoulement plastique pour des déformations de cet ordre et représenté l'évolution de celle-ci en fonction de la température (la figure 14).

Pour chaque température, nous avons effectué un essai de relaxation au seuil d'écoulement afin de déterminer le volume d'activation apparent  $V_0$ .

L'évolution du volume d'activation apparent avec la température est présentée sur la figure 15.

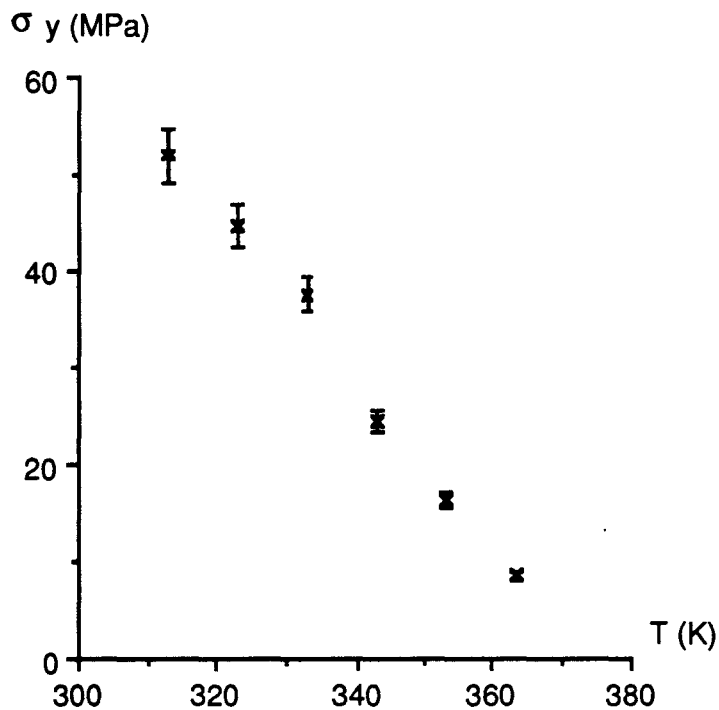


Figure 14 : Évolution de la contrainte au seuil d'écoulement en traction avec la température

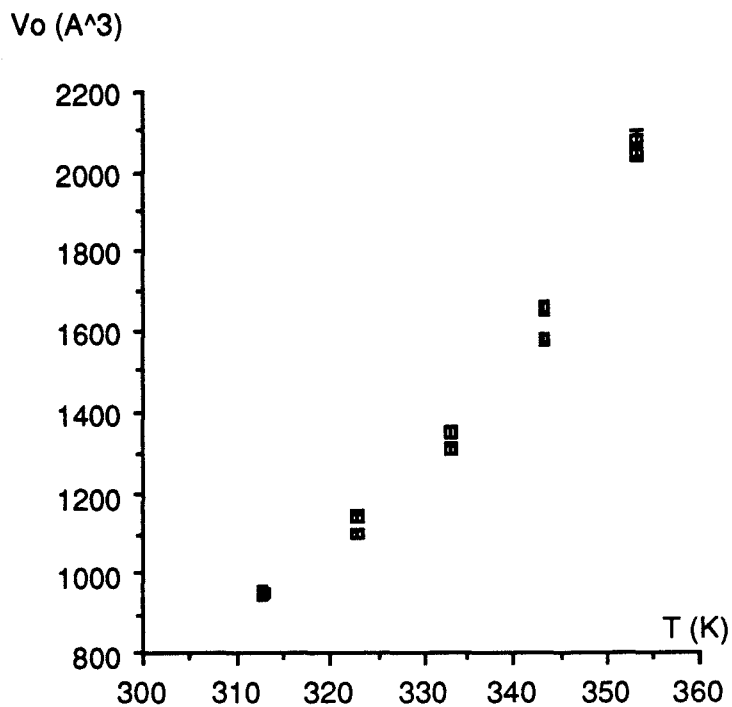


Figure 15 : Évolution du volume d'activation apparent  $V_0$  avec la température

### III. COMPARAISON DES COMPORTEMENTS EN TRACTION ET EN COMPRESSION À VITESSE CONSTANTE

Notre étude sur le polyester révèle des comportements différents en traction et en compression à vitesse constante.

De nombreuses études ont mis en évidence des différences analogues dans des polymères variés.

En particulier, Duckett et Zihlif [14] ont étudié dans le cas d'un polypropylène, l'influence de la température et de la vitesse de déformation sur ces différences.

Ces auteurs ont montré que les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement en traction  $\sigma_t$  et en compression  $\sigma_c$  sont :

- non linéaires vis à vis de la température.
- différentes, la contrainte d'écoulement en compression étant supérieure à la contrainte d'écoulement en traction.
- La contrainte d'écoulement en compression est plus dépendante de la température que la contrainte d'écoulement en traction.
- Le rapport  $\sigma_c/\sigma_t$  augmente avec la vitesse de déformation.
- Les volumes d'activation en traction et en compression sont différents.

Ceci est attribué [14], dans le cas du polypropylène, à un effet de la composante hydrostatique de la contrainte.

Dans notre cas, nos observations permettent d'établir que :

- la hauteur de la barrière d'énergie à franchir est identique en traction et en compression.

- la différence entre volumes apparents de traction et de compression est une conséquence de la différence observée entre les contraintes de traction et de compression.

### III.1 DÉTERMINATION DE LA HAUTEUR DE LA BARRIÈRE D'ÉNERGIE

Nous avons rappelé au début de ce chapitre (§ I.1) que la barrière d'énergie  $\Delta G_0$  de l'obstacle peut être accessible à l'expérience par la mesure de la température athermique  $T_a$  (équation I-7) :

$$\Delta G_0 = \alpha k T_a$$

où  $\alpha$  provient de l'inversion de l'équation d'Arrhénius :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$$

$$\alpha = \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}\right)$$

Il est clair que le paramètre  $\alpha$  dépend essentiellement de la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  et non du mode de sollicitation traction ou compression. En effet, le facteur pré-exponentiel  $\dot{\epsilon}_0$ , contenant la fréquence de Debye, est très élevé et son logarithme est peu sensible à la valeur de la contrainte appliquée, ou à la taille de la zone d'activation.

Ainsi, la comparaison des barrières d'énergie en traction et en compression se ramène simplement à celle des températures athermiques correspondantes puisque, dans nos observations, la vitesse de déformation est la même ( $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) dans ces deux modes.

La figure 16 rassemble les mesures de l'intensité de relaxation,  $\lambda = kT/V_0$ , obtenues en traction et en compression. Elle indique que les températures athermiques  $T_{a2}$  sont du même ordre, environ 380 K (la température  $T_{a1}$  n'est pas accessible en traction par suite du comportement fragile observé en dessous de 313 K).

En conséquence, la hauteur de la barrière d'énergie  $\Delta G_0$  à franchir par les microzones cisillées est la même en traction et en compression et est égale à 0,43 eV.

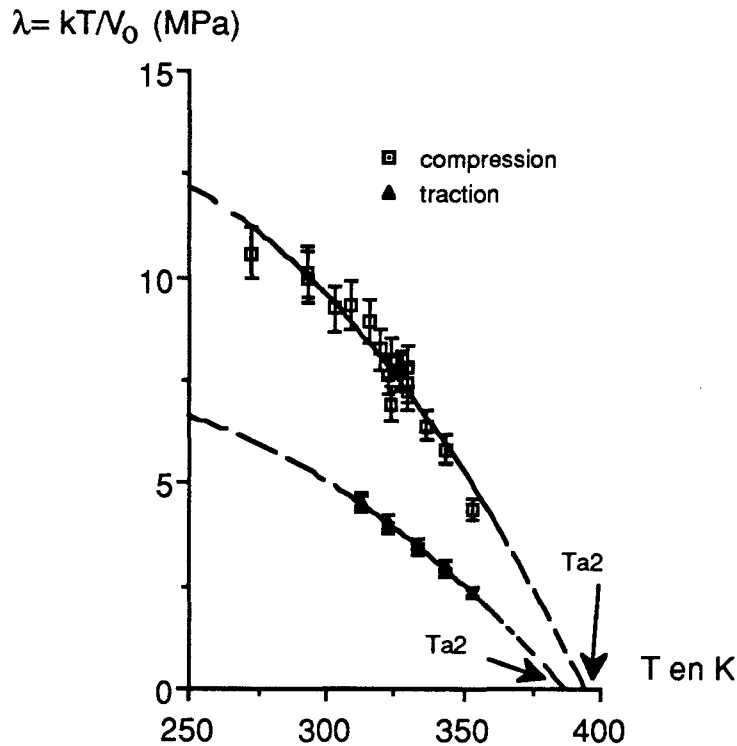


Figure 16 : Détermination des températures athermiques en traction et en compression à l'aide du paramètre intensité de relaxation  $\lambda=kT/V_0$

Remarque:

Nous avons limité volontairement notre comparaison traction-compression à la notion de hauteur de barrière d'énergie. En effet, la vérification expérimentale de l'expression

$$\Delta G_0 = \alpha kT + \sigma_e V_a,$$

pose plusieurs problèmes :

- nous n'avons pas accès aux volumes d'activation du polyester en traction à basse température.

- nous nous heurtons à une autre objection plus fondamentale, tenant à la limitation du modèle d'activation tel qu'il est proposé. Ce modèle d'activation thermique traduit bien la limite élastique d'un matériau dans un mode de sollicitation donné mais suppose que le critère de plasticité est décrit par un seul paramètre qui est la cission d'écoulement. Par conséquent, ce modèle ne peut être appliqué lorsque le critère de plasticité dépend de deux paramètres (par exemple la cission d'écoulement et la contrainte normale) comme nous le verrons au chapitre suivant.



### III.2- LIEN ENTRE DIFFÉRENCE DES VOLUMES APPARENTS ET CONTRAINTES D'ÉCOULEMENT

Dans notre cas, l'étude du comportement du polyester en traction et en compression à vitesse constante fait apparaître deux faits caractéristiques :

1- la contrainte au seuil d'écoulement en compression est supérieure à la contrainte d'écoulement de traction (figure 17).

De plus, la figure 17 montre que les deux courbes convergent vers une même température de l'ordre de 380 K pour une contrainte nulle; la différence entre les contraintes d'écoulement est donc plus faible lorsque la température augmente.

2- le volume apparent de compression est inférieur au volume apparent en traction (figure 18).

Nous proposons de discuter de ces deux points.

La différence entre les contraintes au seuil d'écoulement en traction et en compression fera l'objet du chapitre IV dans lequel nous interpréterons ce phénomène par l'influence de la contrainte normale sur le comportement non élastique du polyester.

Nous nous limiterons ainsi, dans ce paragraphe, à l'étude de la différence observée entre les volumes apparents en traction et en compression; nous montrerons que la différence entre les volumes est la conséquence de la différence observée entre les contraintes d'écoulement de traction et de compression.

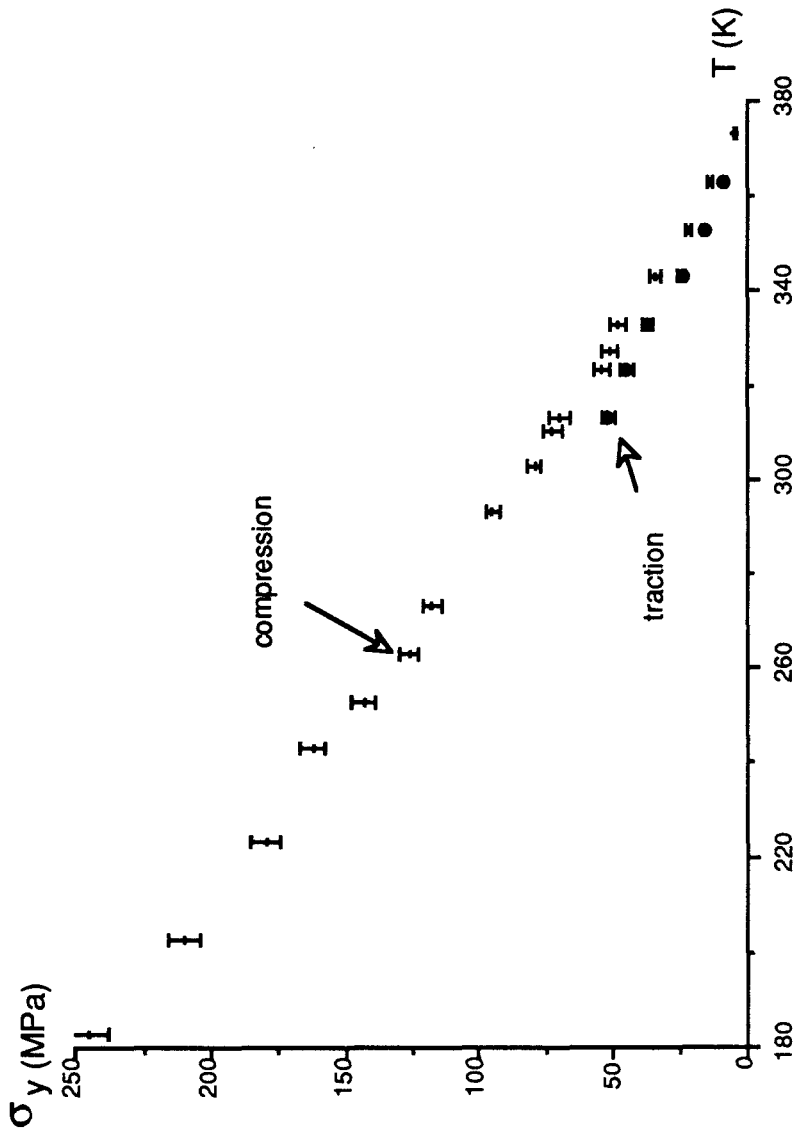


Figure 17 : Évolution des contraintes au seuil d'écoulement en traction et en compression avec la température, pour une vitesse de déformation constante de  $3 \cdot 10^{-5}$  s $^{-1}$ .

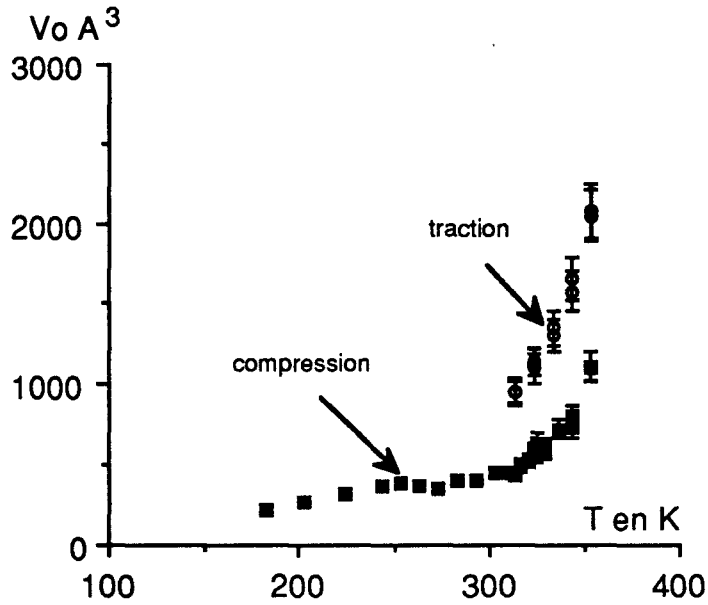


Figure 18 : Évolution des volumes d'activation apparents en traction et en compression avec la température, pour une vitesse de déformation constante de  $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

En supposant que l'énergie d'activation est la même en traction et en compression (c'est-à-dire, comme précédemment, que  $\alpha = \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}\right)$  est le même dans ces deux modes de sollicitation) nous pouvons écrire, d'après l'équation (I-4) :

$$\Delta G_a = \frac{\Delta H_0 + T x \sigma_y V_0}{1 - T x} = \alpha k T \quad (\text{III-1})$$

$$\text{où } x = \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dT}$$

$$\text{et } \Delta H_0 = -T V_0 \left( \frac{\partial \sigma_y}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}_p, \text{struct}}$$

En appliquant l'expression (III-1) au cas de la traction et au cas de la compression, nous obtenons l'expression :

$$\frac{V_{0,c}}{V_{0,t}} = \frac{-\left(\frac{\partial \sigma_{yt}}{\partial T}\right)_{\dot{\epsilon}_p, \text{struct}} + x \sigma_{yt}}{-\left(\frac{\partial \sigma_{yc}}{\partial T}\right)_{\dot{\epsilon}_p, \text{struct}} + x \sigma_{yc}} \quad (\text{III-2})$$

Nous avons ainsi accès à l'expression des volumes apparents en traction,  $V_{o,t}$ , et en compression,  $V_{o,c}$ , en fonction de la contrainte d'écoulement et de sa dérivée par rapport à la température.

Comme nous observons expérimentalement que :

$$\sigma_{yc} > \sigma_{yt} \text{ et que, } \left( \frac{\partial \sigma_{yc}}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}_{p,struct}} < \left( \frac{\partial \sigma_{yt}}{\partial T} \right)_{\dot{\epsilon}_{p,struct}},$$

ceci implique d'après l'expression (III-2) que :

$$V_{o,c} < V_{o,t}.$$

L'interprétation de la différence entre les volumes d'activation apparents en traction et en compression est ainsi la même que celle donnée pour la différence entre les contraintes d'écoulement dans ces deux modes de sollicitation, c'est-à-dire est un effet de la contrainte normale que nous étudierons au chapitre III.

Après avoir étudié le comportement de notre polyester en compression et en traction à vitesse de déformation constante c'est à dire sur des temps courts, nous allons étudier le comportement à long terme de notre matériau, c'est-à-dire le comportement en fluage dans ces deux modes de sollicitation.

## **B- ÉTUDE DU COMPORTEMENT DU POLYESTER EN FLUAGE**

### I. ÉTUDE DU COMPORTEMENT EN FLUAGE

Les essais de fluage ont pour but d'étudier le comportement à long terme des matériaux. Bien que les études mettant en œuvre l'essai de fluage appliqué aux polymères soient nombreuses, peu d'entre-elles concernent les polyesters.

Nous présentons dans cette partie les résultats de fluage obtenus pour notre polyester ainsi que leur interprétation.

Les essais de fluage ont été réalisés à 20, 50 et 70 °C selon les procédures décrites au chapitre I (§ II.3).

Le choix des températures de fluage a été guidé par l'existence de la transition moléculaire  $\beta$  (chapitre I, § I.4-d). En effet, nous avons déterminé que cette relaxation est localisée aux alentours de 55°C. En effectuant nos essais au dessus (70 °C) et en dessous (20 et 50 °C), nous observerons l'effet de cette relaxation moléculaire sur le comportement en fluage du polyester.

Les charges utilisées ont été normalisées par rapport à la valeur de la contrainte au seuil d'écoulement à chaque température.

Nous avons mesuré ces valeurs en traction et en compression à la vitesse de  $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Comme la contrainte au seuil d'écoulement est dépendante de la vitesse de déformation, ce choix de normalisation par rapport à la valeur de la contrainte au seuil d'écoulement est donc un choix relativement arbitraire.

Cette normalisation a cependant des avantages.

En effet, la contrainte au seuil d'écoulement est non seulement différente en traction et en compression (chapitre II, § III, figure 17), mais elle varie aussi en fonction de la température. Il est donc nécessaire, afin de comparer les essais entre-eux, c'est-à-dire à microstructure équivalente, de rapporter la charge de fluage à la contrainte au seuil d'écoulement. Nous noterons ce rapport  $r$ .

Les charges utilisées ont été choisies de façon à ce que la déformation du polyester soit observable aux différentes températures dans des temps accessibles, soit typiquement pour  $r=0,6$ ,  $r=0,7$  et  $r=1$ .

Nous allons, dans les paragraphes suivants, évaluer la tenue en fluage du polyester en compression et en traction.

### I.1 COMPRESSION

Dans cette partie, nous présentons les résultats de fluage en compression obtenus pour notre polyester et proposons différentes représentations de ceux-ci de façon à mettre en évidence successivement l'effet de la température, l'effet de la déformation, l'effet du vieillissement physique et l'effet de la charge sur le comportement en fluage de notre matériau.

#### I.1-a Effet de la température

L'effet de la température sur le comportement est mis en évidence en représentant la déformation en fonction du temps. Les figures 1,2 et 3 montrent que la température a pour effet de faciliter la déformation, le passage de la transition  $\beta$  y est visible.

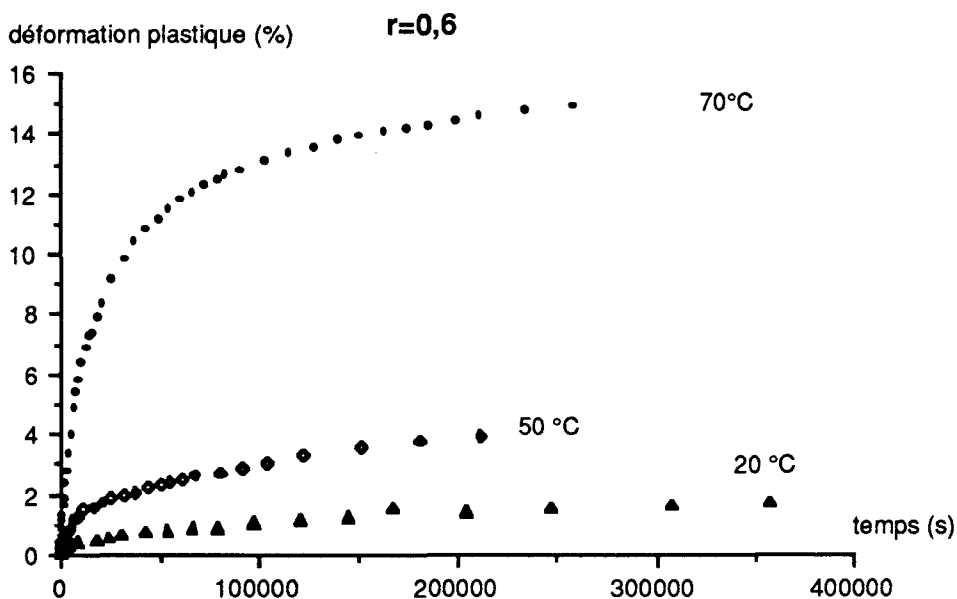


Figure 1 : Courbes de fluage en compression obtenues, pour une charge  $r=0,6$ , à différentes températures

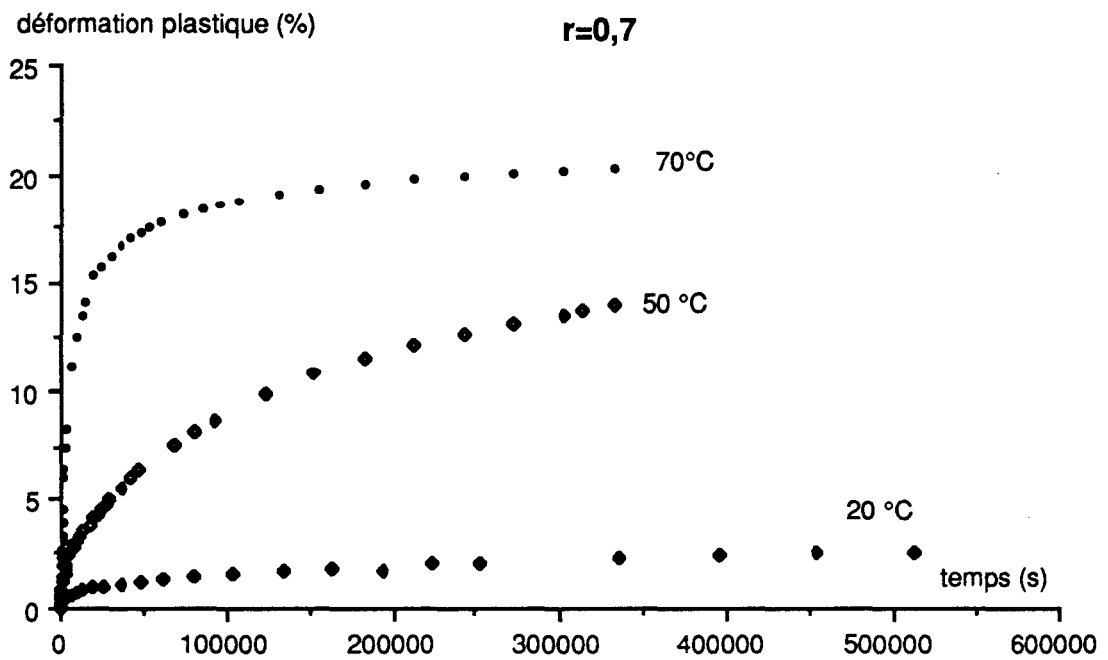


Figure 2 : Courbes de fluage en compression obtenues pour une charge  $r=0.7$ , à différentes températures

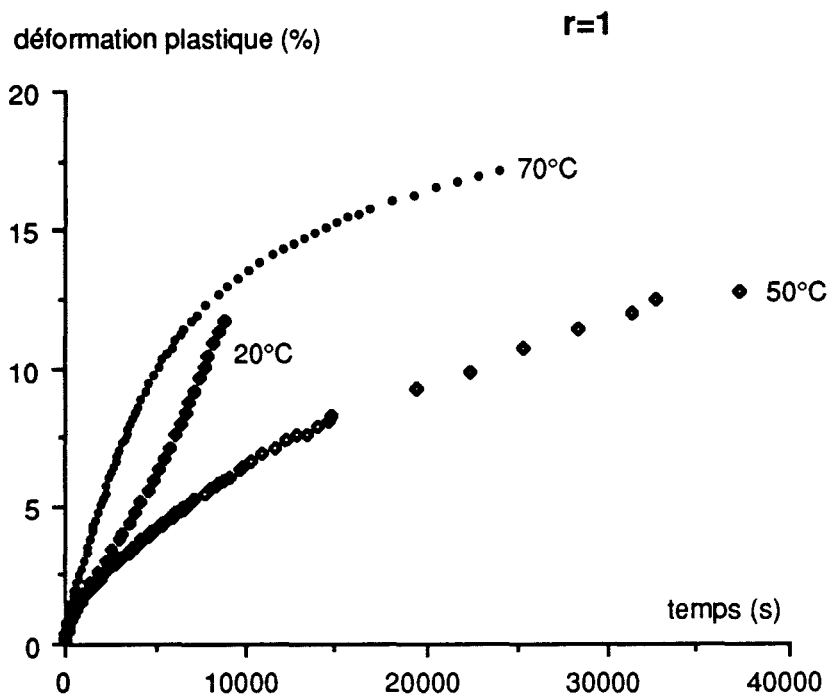


Figure 3 : Courbes de fluage en compression obtenues pour une charge  $r=0.7$ , à différentes températures

Par exemple, la figure 1 montre que pour un rapport  $r=0,6$ , la déformation obtenue à 20 °C au bout d'un temps de 30000 secondes est de 0,2 % alors qu'elle est de 10 % à 70 °C.

Comme nous le verrons plus tard, la notion de déformation est fortement liée à celle de mobilité moléculaire.

Remarque :

Sur la figure 3, pour  $r=1$ , nous pouvons remarquer qu'à 20°C le comportement du polyester n'est pas le même qu'à 50 ou 70 °C. La vitesse de déformation du polyester augmente brutalement après 2 à 3 % de déformation. Ceci est caractéristique d'une fragilisation de l'échantillon avec sans doute propagation de fissures. En effet, à 20 °C, température inférieure à celle de la transition  $\beta$ , peu de mobilités sont activées et le matériau ne peut accommoder que peu de déformation sans risque de fissuration sous de telles contraintes. Le passage de la transition  $\beta$  permet à 50 et 70 °C une mobilité moléculaire suffisante pour la déformation de l'échantillon.

Par contre, à 20 °C, pour  $r=0,6$  et  $r=0,7$ , les courbes ont une allure analogue à celles que l'on observe pour 50 et 70 °C.

À toutes les charges observées, le fluage ne varie pas en  $\ln(t+c)$  : il n'est pas logarithmique. Il est assez surprenant de ne pas observer ce type de fluage pour le polyester. En effet, les réseaux polyesters très réticulés ne peuvent sans doute pas se déformer indéfiniment du fait de la présence des noeuds de réticulation. On s'attend ainsi à un blocage de la déformation, et à l'observation d'une saturation de la déformation.

Nous avons donc tracé (figures 4 et 5) l'évolution de la déformation dans un diagramme log-log et nos observations établissent une loi de fluage de la forme :

$$\epsilon = At^m$$



A 20°C, en dessous de la transition  $\beta$ , nous avons déterminé (figure 4) que cet exposant  $m$  est voisin de  $1/3$  ( $m=0,32$  pour  $r=0,6$ ;  $m=0,35$  pour  $r=0,7$ ), ce qui est caractéristique d'un fluage primaire. Celui-ci est probablement dû à ce que la température est suffisamment élevée pour activer les mouvements moléculaires  $\gamma$ .

Toutefois, pour 50 °C, l'exposant  $m$  a tendance à augmenter avec la charge de fluage. Nous avons déterminé (figure 5) que celui-ci est voisin de 0,4 ( $m=0,37$  pour  $r=0,6$  et  $m=0,43$  pour  $r=0,7$ ).

Pour 70 °C, nous observons un changement de loi de fluage. La représentation en  $At^m$  n'est plus possible pour l'ensemble de la courbe (figure 6). En ne considérant que le début de l'essai d'environ 2000 s, on peut encore représenter la déformation par une loi en  $At^m$ , ce qui nous donne ( $r=0,6$   $m=0,46$  et pour  $r=0,7$   $m=0,66$  ).

Nous reviendrons, dans la discussion, sur l'origine et la signification de ces variations du coefficient  $m$ .

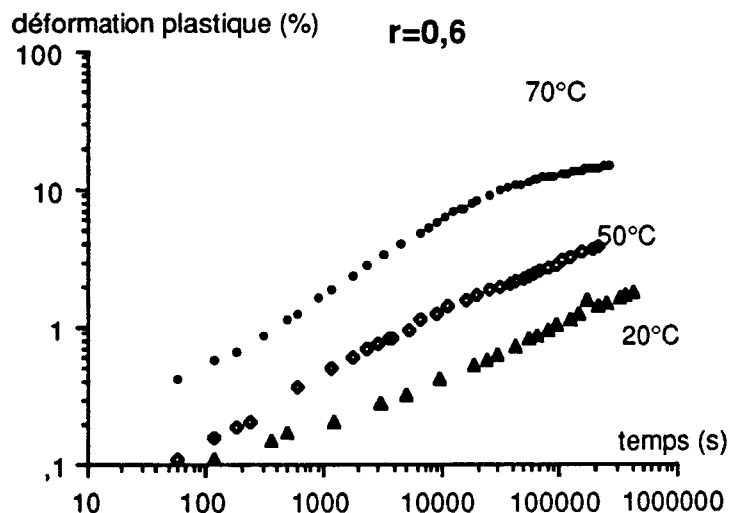


Figure 4 : Évolution de la déformation en fonction du temps, représentée dans un diagramme log-log, lors d'essais de fluage en compression pour une charge  $r=0,6$  à différentes températures.

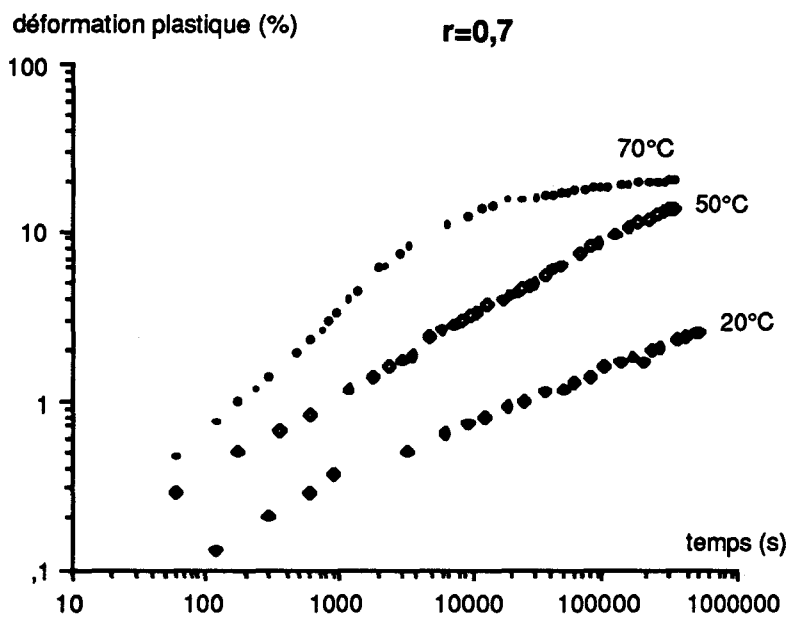


Figure 5 : Évolution de la déformation en fonction du temps, représentée dans un diagramme log-log, lors d'essais de fluage en compression pour une charge  $r=0,7$  à différentes températures.

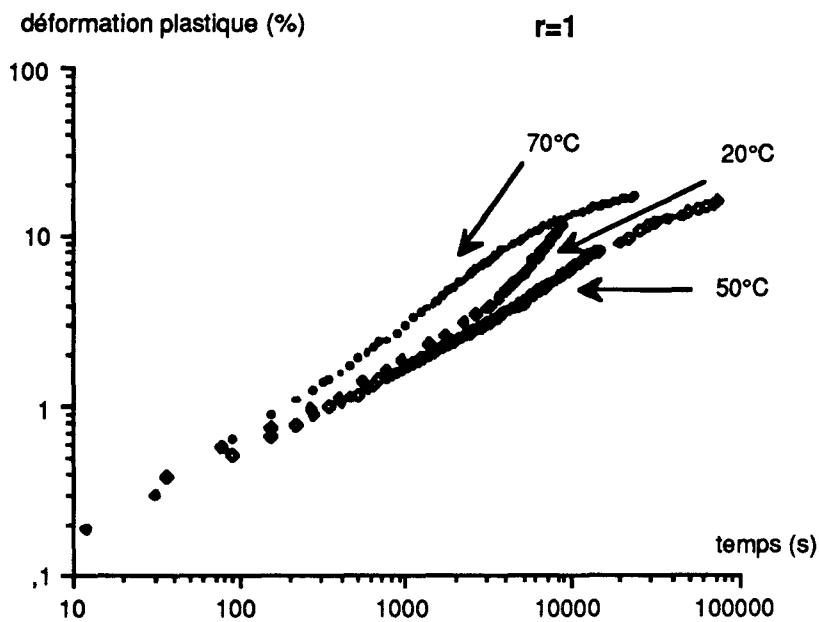


Figure 6 : Évolution de la déformation en fonction du temps, représentée dans un diagramme log-log, lors d'essais de fluage en compression pour une charge  $r=1$  à différentes températures.

### I.1-b Effet de la déformation

La représentation des résultats de fluage sous la forme de la vitesse de déformation en fonction de la déformation en échelle logarithmique permet de montrer l'effet de la déformation. Nous observons sur les figures 7, 8 et 9 que la vitesse de déformation a tendance à diminuer avec celle-ci.

Nous interprétons ce phénomène par l'existence d'une consolidation du matériau qui se développe au cours de sa déformation, et que nous discutons par la suite.

Sur la figure 7, le fluage secondaire ou stationnaire à 20 °C apparaît pour  $r=1$ . La vitesse de fluage stationnaire obtenue pour une charge d'environ 100 MPa ( $r=1$ ) est de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Cette vitesse est bien comparable à la vitesse de déformation ( $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) qui donne un seuil d'écoulement de 100 MPa pour des essais de déformation à vitesse constante.

Sur la figure 9, à 70 °C (au dessus de la transition  $\beta$ ), le fluage secondaire apparaît pour  $r=0,7$  après le fluage primaire, mais on observe qu'il est interrompu par un autre phénomène (vieillessement) que nous étudierons au paragraphe suivant.

### I.1-c. Effet du vieillissement physique

Sur la figure 9, à 70 °C, nous remarquons le caractère brutal d'un nouveau phénomène qui vient interrompre un fluage quasi-permanent atteint. A 70 °C, pour  $r=0,7$ , le blocage de la déformation se produit après environ 8 % de déformation ce qui correspond à une durée de fluage relativement courte de 3500 s. Sur les durées d'essais réalisées, nous n'observons pas de déblocage de la déformation suite à ce phénomène, c'est-à-dire d'inversion de la concavité de nos courbes de fluage. L'apparition de ce phénomène a pour effet de bloquer la déformation qui se "sature".

Ainsi, le blocage de la déformation est un phénomène qui dure. Par exemple, à 70 °C, pour  $r=0,7$ , le blocage de la déformation s'étend sur une durée de plus de 70 heures. Pour les différentes charges, la saturation de la déformation est observée pour des déformations de l'ordre de 15 à 20 % (figure 9).

Figure 7 :

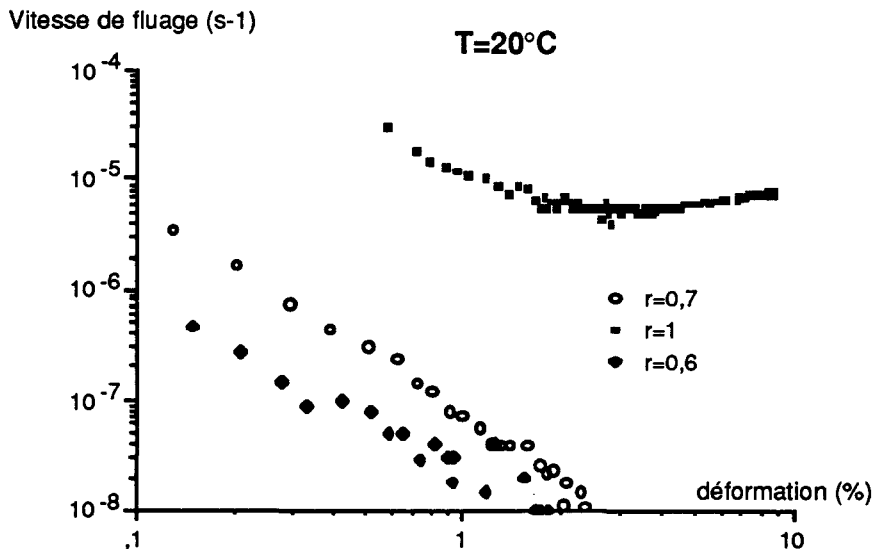


Figure : 8 :

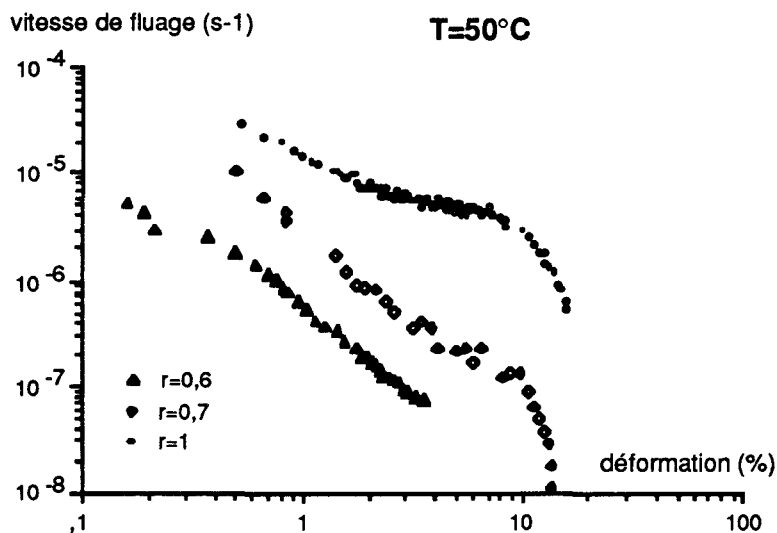


Figure 9 :

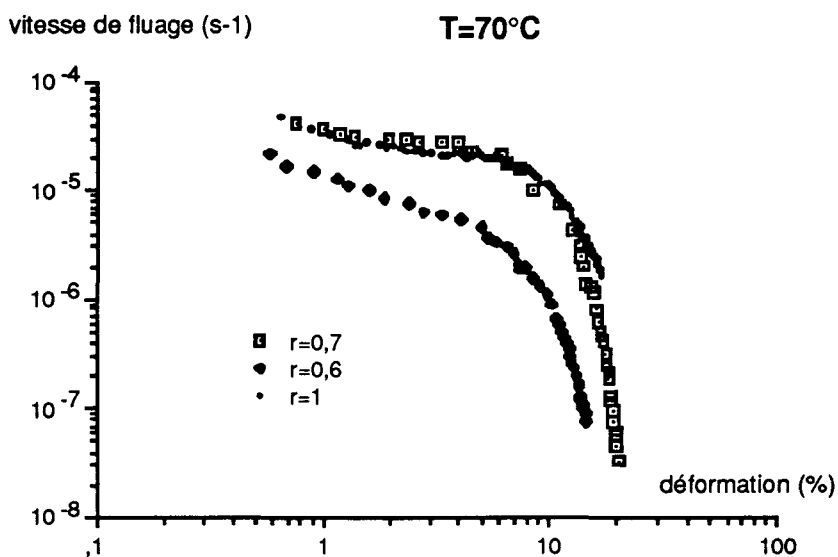


Figure 7. 8 et 9 : Évolution de la vitesse de déformation en fonction de la déformation dans un diagramme log-log, lors d'essais de fluage en compression à différentes températures et pour différentes charges.

La figure 8 fait apparaître le même phénomène à 50 °C, où nous observons une saturation de la déformation aux alentours de 15 % de déformation.

Le phénomène, à l'origine du ralentissement de la vitesse de déformation, que nous mettons en évidence traduit l'évolution des propriétés de notre polyester au cours du temps. Ceci est caractéristique du phénomène de vieillissement physique décrit par Struik [14]. Ce dernier, ayant largement étudié le vieillissement des polymères, situe le domaine de vieillissement entre les transitions  $T\beta$  et  $T_g$ , domaine dans lequel nous nous trouvons à 50 et 70°C.

Afin de mettre en évidence l'effet du vieillissement physique sur le comportement en fluage du polyester, nous avons effectué un recuit supplémentaire (à la post-cuisson habituelle de 13h30 à 70 °C) de 4 heures à 130 °C à un échantillon que nous avons ensuite déformé à 50 °C.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 10. Sur cette figure, nous avons représenté l'évolution de la vitesse de déformation, en échelle logarithmique, en fonction de la déformation.

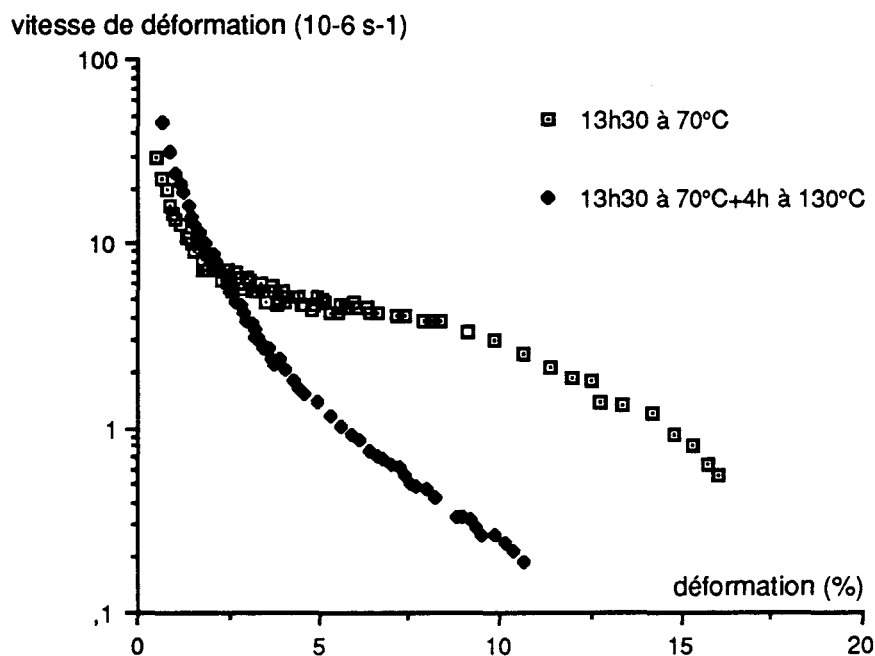


Figure 10 : Évolution de la vitesse de déformation, en échelle logarithmique, en fonction de la déformation en fluage pour une charge  $r=1$  à 50°C, pour un échantillon recuit 13h30 à 70°C et pour un échantillon recuit 4h supplémentaires à 130°C.

Nous remarquons une très nette modification du comportement en fluage après le recuit supplémentaire de 4h à 130 °C. Nous remarquons effectivement que pour une même déformation la vitesse de déformation de l'échantillon recuit est nettement inférieure à celle de l'échantillon non recuit.

Les réactions de réticulation s'accompagnent d'une diminution de la mobilité moléculaire des segments de la chaîne macromoléculaire. Nous supposons ainsi que le recuit supplémentaire de 4h à 130°C a pour effet de poursuivre la réaction de réticulation au delà du taux obtenu après la post-cuisson habituelle, réduisant le nombre de défauts de réticulation de l'échantillon. Par conséquent, l'échantillon recuit se déforme moins vite : la déformation est rendue plus difficile lorsque le réseau polyester est plus réticulé.

Nous pouvons observer ici un phénomène de vieillissement physique où le temps modifie la structure de l'échantillon non recuit. Celui-ci rattrape peu à peu la même structure que l'échantillon recuit, d'où les pentes identiques des courbes de la figure 10 en fin d'essai.

Nous avons également tracé, pour l'échantillon recuit, la déformation en fonction du temps dans un diagramme log-log. Nous avons ainsi déterminé que la loi de fluage relative à cet échantillon est du type  $\epsilon = At^m$  avec  $m=0,33$  alors que pour l'échantillon non recuit  $m=0,5$  (sur une durée de 3000 s). Ainsi, nous retrouvons à 50 °C, pour l'échantillon recuit, la même loi de fluage qu'à 20 °C (où aucun vieillissement n'a été observé) avec un exposant  $m=1/3$  caractéristique du fluage primaire.

L'effet du vieillissement apparaît le plus nettement sur l'évolution  $\dot{\epsilon}(\epsilon)$  (ou  $\dot{\epsilon}(t)$ ) sur laquelle on observe un domaine de "fluage quasi-stationnaire" relativement étendu. Le point d'inflexion de la courbe correspond au temps caractéristique  $t_c$  d'apparition du vieillissement. Il faut remarquer que  $t_c$ , défini ainsi, n'est pas intrinsèque au problème de vieillissement, mais caractérise la réponse de la résine à une contrainte donnée :  $t_c$  doit donc être fonction de la contrainte  $\sigma$  et de la température  $T$  :  $t_c(\sigma, T)$ .

La figure 11 montre qu'à même température,  $t_c$  est susceptible de varier fortement avec  $\sigma$  : de 10000 à 2000 secondes.

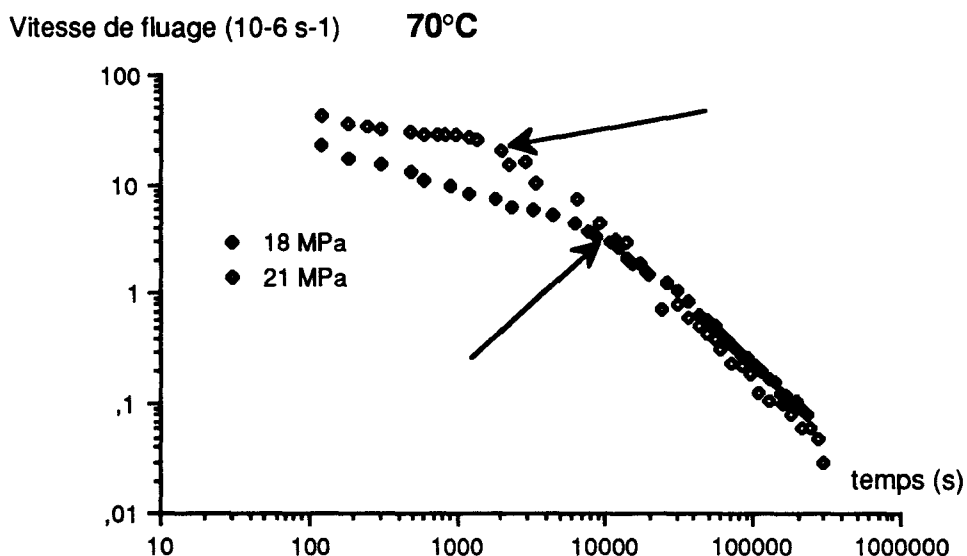


Figure 11 : Évolution de la vitesse de fluage en fonction du temps à 70°C dans un diagramme log-log: les flèches représentent le temps caractéristique d'apparition du vieillissement pour différentes charges

#### I.1-d Effet de la charge

Nous avons tracé les courbes représentant la déformation en fonction du temps à une température donnée pour différentes charges de fluage dans un diagramme log-log. Les figures 12, 13 et 14 nous montrent que l'augmentation de la charge a plusieurs effets:

A forte charge, pour  $r=1$ , la figure 12 montre que l'augmentation de la charge de fluage fait apparaître le fluage secondaire même pour 20°C (en dessous de  $T\beta$ ). La figure 12 met également en évidence le fluage tertiaire à 20°C avec augmentation de la vitesse de fluage pour  $r=1$ ; l'échantillon se fissure sous de telles charges.

A charge inférieure ( $r < 1$ , par exemple  $r=0,6$  ou  $r=0,7$  - figure 12), l'augmentation de la contrainte entraîne un simple décalage des courbes vers les temps plus courts, en gardant néanmoins un fluage primaire de la forme  $At^m$  ( $m=0,33$ ). En effet, par translation, nous pouvons superposer les courbes relatives à  $r=0,6$  et  $r=0,7$ .

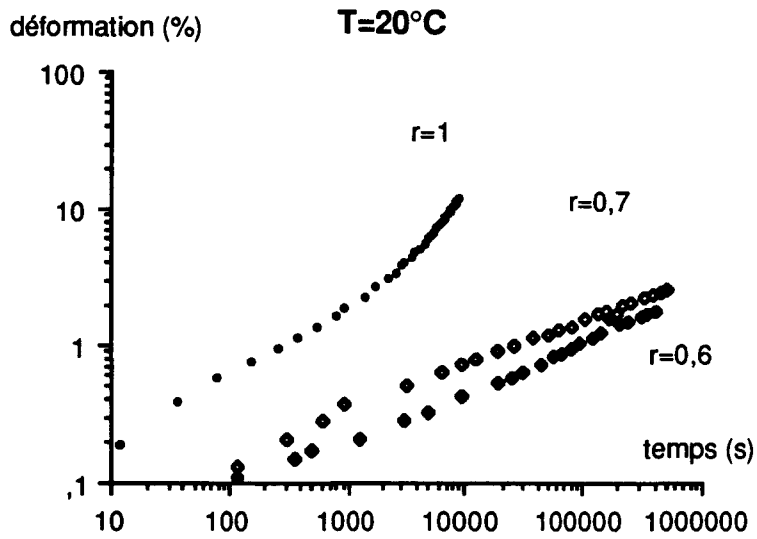


Figure 12 : Évolution de la déformation en fonction du temps dans un diagramme log-log, lors d'essais de fluage en compression à  $T=20^{\circ}\text{C}$  pour différentes charges.

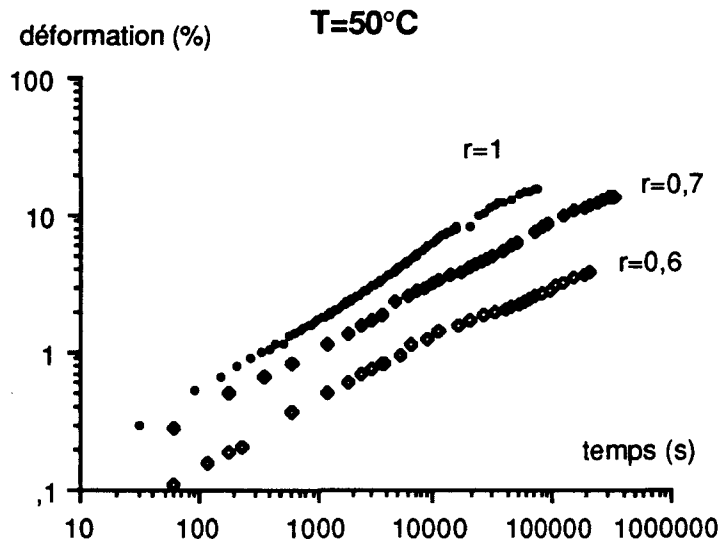


Figure 13 : Évolution de la déformation en fonction du temps dans un diagramme log-log, lors d'essais de fluage en compression à  $T=50^{\circ}\text{C}$  pour différentes charges.



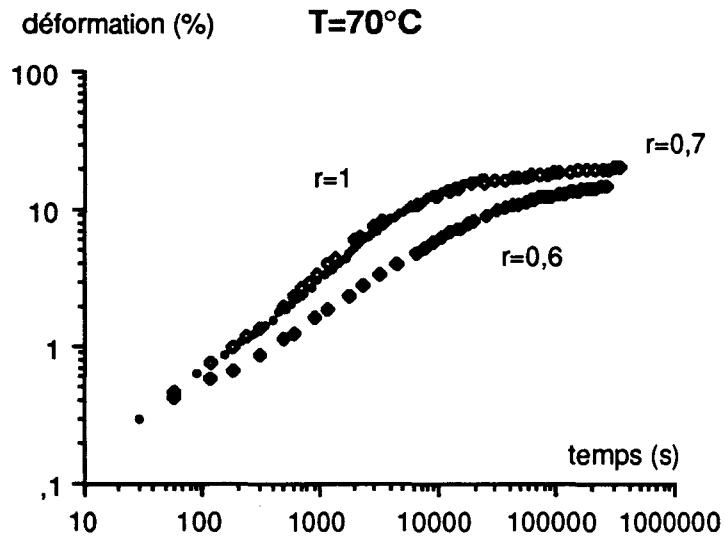


Figure 14 : Évolution de la déformation en fonction du temps dans un diagramme log-log, lors d'essais de fluage en compression à  $T=70^{\circ}\text{C}$  pour différentes charges.

Nous avons rassemblé sur la figure suivante les valeurs de l'exposant  $m$  en fonction de la contrainte. Ces résultats montrent que la contrainte influe sur le coefficient  $m$  qui augmente avec la charge.

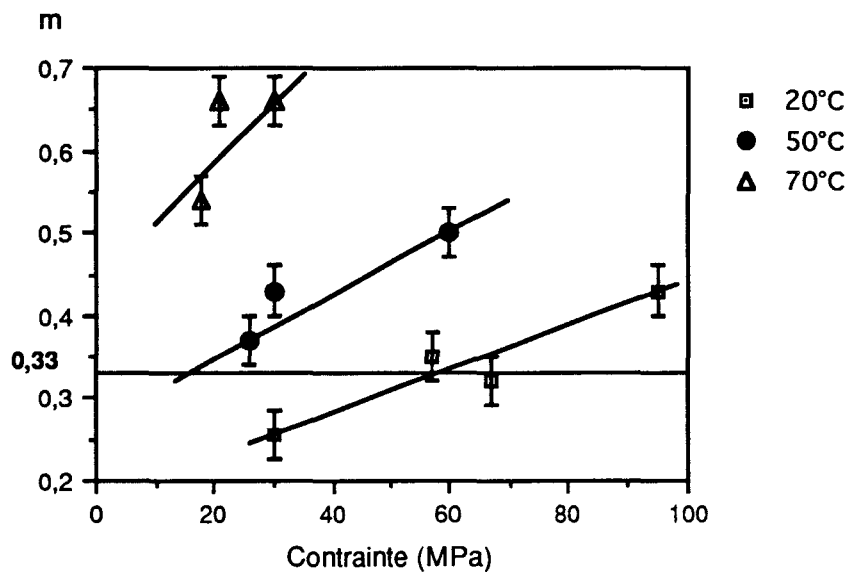


Figure 15 : Évolution de l'exposant  $m$  de la loi de fluage  $A\epsilon^m$ , obtenus pour différentes charges de fluage en compression et différentes températures;  $m$  est déterminé sur une durée de 2000 à 3000 secondes.

## I.2 TRACTION

Le fluage en traction a été réalisé dans les mêmes conditions que le fluage en compression, c'est-à-dire à 20, 50 et 70 °C pour des charges normalisées ( $r=\sigma/\sigma_y$ )  $r=0,6$  et  $r=0,7$ , excepté pour 20 °C (notre polyester présentant un comportement fragile à 20°C, nous avons évalué la contrainte d'écoulement  $\sigma_y$  à 78 MPa, par extrapolation de la courbe d'évolution de cette contrainte avec la température - chapitre II-A, figure 14).

Les essais de fluage pour  $r=1$  n'ont pu être réalisés à cause de la rupture quasi-instantanée des échantillons lors de la mise en charge.

Les résultats obtenus en traction présentent les mêmes caractéristiques que ceux obtenus en compression. Nous observons de façon analogue un effet de la température, de la déformation, du vieillissement physique et de la charge. Pour cette raison, nous ne présentons, dans ces paragraphes, que les résultats correspondants à chaque effet.

### I.2-a Effet de la température

Les figures 16 et 17 montrent que l'augmentation de température facilite la déformation.

Les diagrammes log-log (figures 18 et 19) représentant la déformation en fonction du temps pour les essais de fluage en traction montrent que la cinétique de fluage obtenue en traction est la même que celle obtenue précédemment pour la compression. Nos observations montrent, en effet, une cinétique de fluage de forme  $At^m$ .

Ceci conforte l'hypothèse selon laquelle les obstacles à franchir lors de la déformation sont de la même nature en traction et en compression.

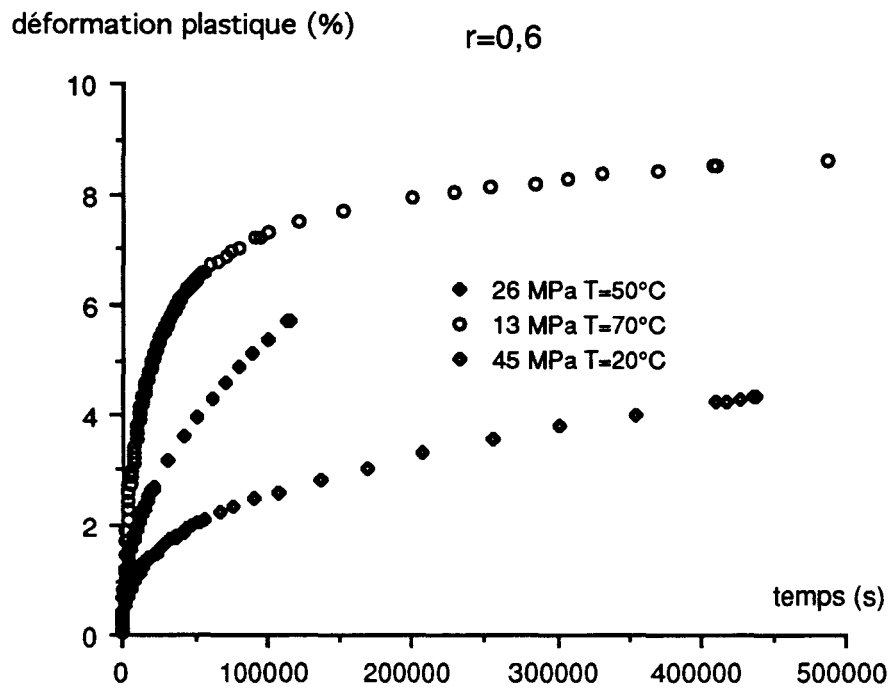


Figure 16 : Courbes de fluage en traction obtenues pour une charge  $r=0.6$  à différentes températures

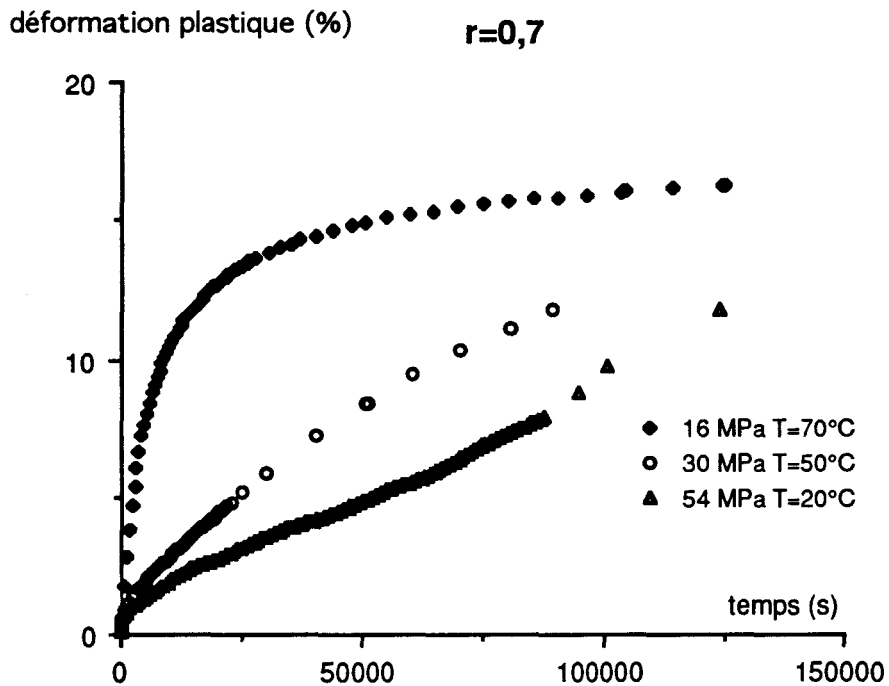


Figure 17 : Courbes de fluage en traction obtenues pour une charge  $r=0.7$  à différentes températures

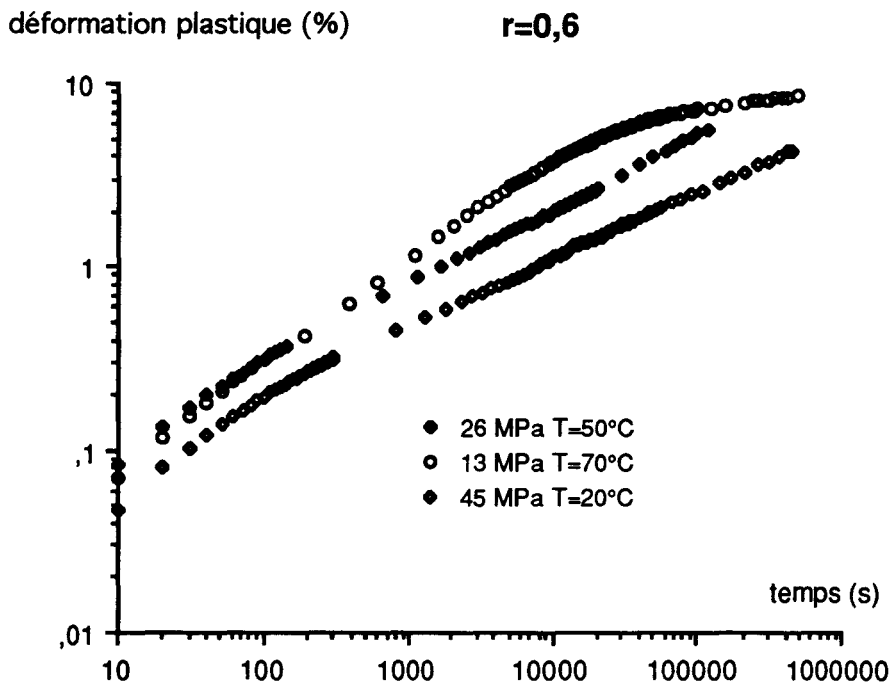


Figure 18 : Évolution de la déformation en fonction du temps, dans un diagramme log-log, pour une charge  $r=0,6$  à différentes températures

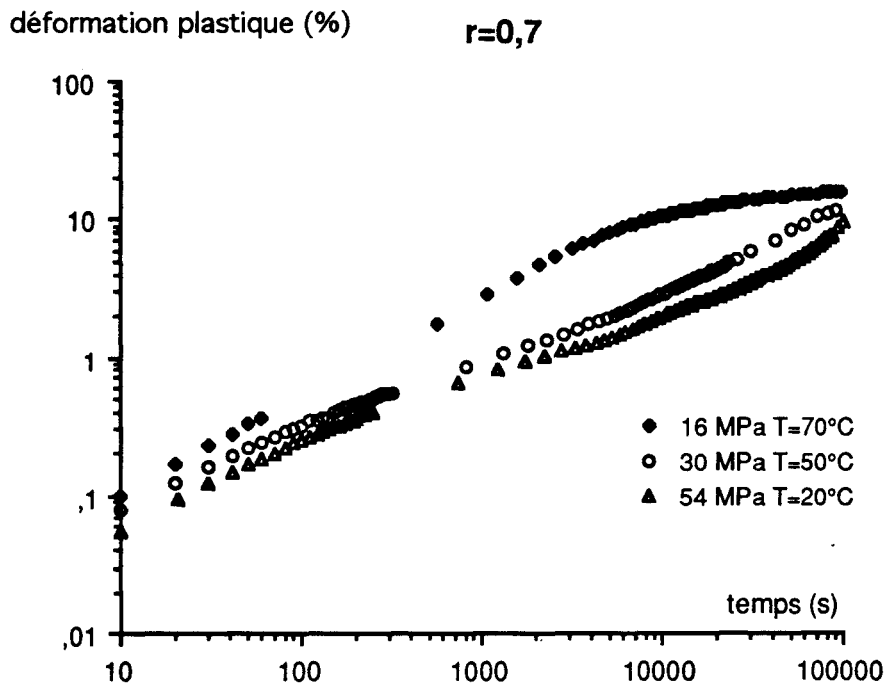


Figure 19 : Évolution de la déformation en fonction du temps, dans un diagramme log-log, pour une charge  $r=0,7$  à différentes températures

Le tableau suivant regroupe les valeurs de l'exposant  $m$  obtenues pour différentes températures et charges de fluage. Ces valeurs ont été déterminées par régression sur des durées de 2000 à 3000 secondes en traçant l'évolution  $\ln(\epsilon)$  en fonction de  $\ln(t)$ .

m	20°C	50°C	70°C
r=0,6	0,36	0,40	0,56
r=0,7	0,38	0,45	0,69

Tableau II.B-1 : Valeurs de l'exposant  $m$  de la loi de fluage  $A t^m$ , obtenus pour différentes charges de fluage en traction et différentes températures.

Ce tableau montre qu'à 20°C, en dessous de  $T\beta$ , le fluage observé pour des charges relativement faibles ( $r < 0,7$ ) est un fluage primaire de type  $t^{1/3}$ .

A 70°C, au dessus de  $T\beta$ , l'exposant  $m$  n'est plus égal à  $1/3$ . Il augmente et sa valeur est d'environ 0,6-0,7.

A 50°C, nous observons une situation intermédiaire avec un exposant d'environ 0,4-0,45.

### 1.2-b. Effet de la déformation

L'effet de la déformation est montré sur les figures suivantes.

A 20 °C, pour 54 MPa (figure 20), le fluage secondaire apparaît après un fluage primaire de forme  $A t^m$  avec  $m=0,38$ . Ce stade tertiaire conduit à la rupture de l'échantillon.

A 70°C, au dessus de  $T\beta$ , nous observons (figure 21), après un court stade de fluage primaire (avec un exposant  $m$  d'environ 0,6  $> 1/3$ ), un stade de fluage quasi-stationnaire (pour  $r=0,7$  avec une vitesse de fluage d'environ  $10^{-5} s^{-1}$ ) interrompu par le phénomène déjà observé précédemment de vieillissement physique.

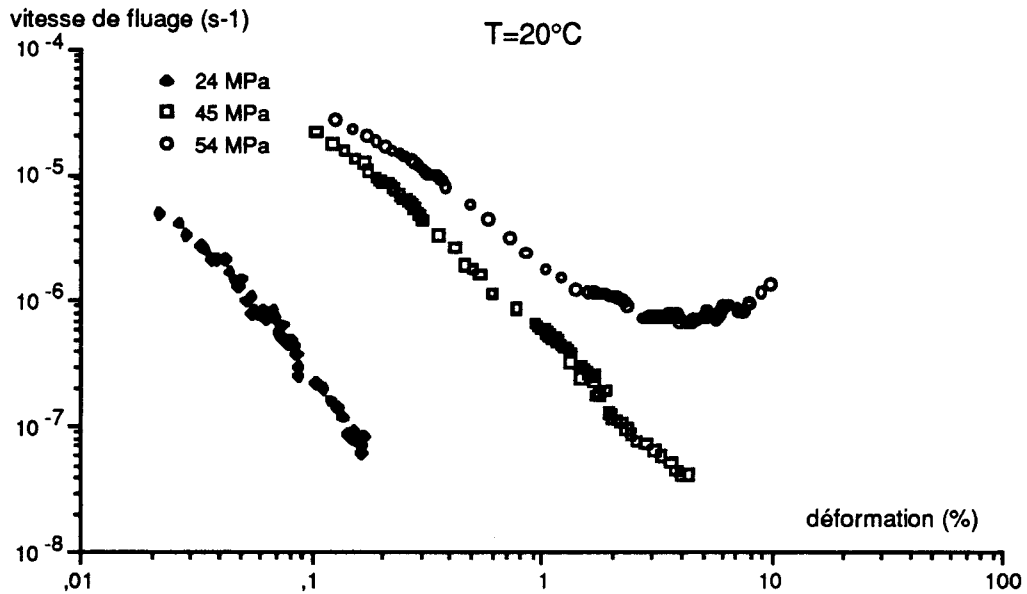


Figure 20: Évolution de la vitesse de fluage en traction en fonction de la déformation dans un diagramme log-log, à T=20°C, pour différentes charges

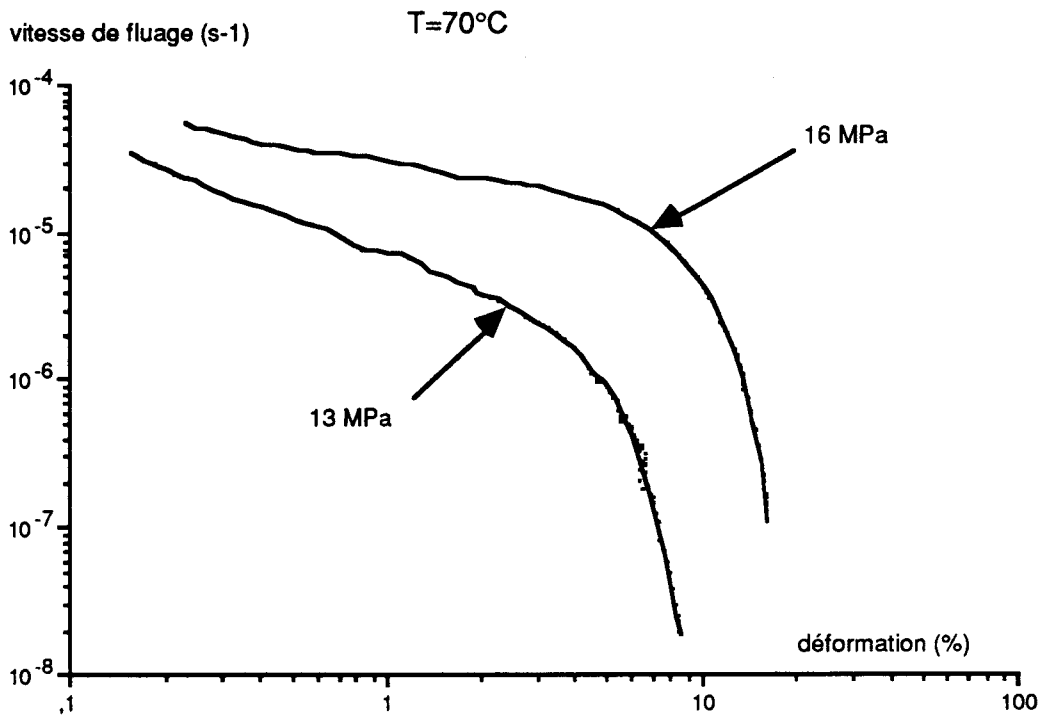


Figure 21 : Évolution de la vitesse de fluage en traction en fonction de la déformation dans un diagramme log-log, à T=70°C, pour différentes charges

### I.2-c. Effet du vieillissement physique

Le vieillissement physique apparaît à 70°C (au dessus de  $T\beta$ ) pour des charges normalisées  $r=0,6$  et  $r=0,7$  (figure 21). Comme le montre cette figure, son effet est de saturer la déformation aux alentours de 10-20 % de déformation.

### I.2-d Effet de la charge

L'effet de la charge de fluage est d'augmenter la vitesse de fluage. Les valeurs de l'exposant  $m$  obtenues pour les différentes charges et températures de fluage en traction sont regroupées dans le tableau II.B-1. Ce tableau montre qu'une augmentation de la charge s'accompagne d'une augmentation de la valeur de l'exposant  $m$ . Cet effet est analogue à celui observé lors d'une augmentation de température.

La figure 22 montre que l'effet de la charge est différent en traction et en compression : le polyester est moins résistant en traction. Pour une même charge de fluage, le polyester se déforme environ 4 fois plus en traction qu'en compression). Par exemple pour une contrainte de 36 MPa la déformation obtenue en compression au bout de 50000 s est de 2 % alors qu'elle est d'environ 8 % en traction pour une contrainte de 30 MPa.

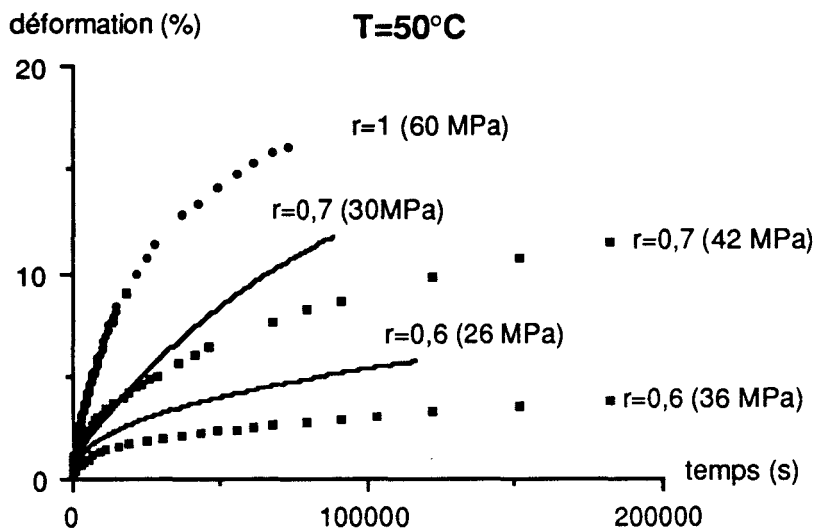


Figure 22 : Courbes de fluage obtenues à  $T=50^{\circ}\text{C}$ , pour différentes charges; les traits pleins représentent les résultats de traction, et les symboles ceux de compression.

### I.2-e Effet de la normalisation

Cette différence explique notre choix de normalisation par rapport à la contrainte d'écoulement. Cependant, la figure 22 montre que notre choix de normalisation par rapport à la contrainte d'écoulement ne permet pas d'absorber toute la différence entre traction et compression. En effet nos courbes de traction et de compression ne se superposent pas pour une même charge normalisée; les courbes de traction restent "au dessus" des courbes de compression. Néanmoins, notre choix de normalisation permet de réduire considérablement cette différence. En reprenant l'exemple précédent, pour une charge normalisée  $r=0,6$ , nous observons que la déformation de 2 % obtenue au bout d'un temps de fluage en compression de 50000 s se compare relativement bien aux 3,5 % (au lieu de 8 %) de déformation obtenus en traction.

## II DISCUSSION

Nos observations montrent des effets identiques (température, déformation, vieillissement, charge) en traction et en compression. L'interprétation du fluage donnée dans les paragraphes suivant concerne ainsi aussi bien la traction que la compression.

Nous présentons d'abord, dans ce paragraphe, les "ingrédients" intervenant dans le fluage et spécifions, dans notre cas particulier, le processus de déformation du polyester.

L'interprétation du fluage repose sur une compétition entre deux phénomènes : la consolidation due à la déformation et à la charge de fluage imposée et la restauration de la structure due à l'activation thermique.

Le fluage primaire, de la forme  $\epsilon=At^{1/3}$ , suppose une forte consolidation et une faible restauration de la structure. Dans cette situation, la déformation ne peut se poursuivre sans que les fluctuations des contraintes internes locales dues à l'activation thermique des mouvements moléculaires (fluctuations dont l'effet est au hasard, de les renforcer ou de les réduire) ne permettent, ici et là, le passage des obstacles locaux rencontrés.



Mott a modélisé ce phénomène de marche au hasard dans le cas des métaux [16], et Escaig a adapté ce modèle aux polymères [4]. Si  $N$  est le nombre de fluctuations de la contrainte interne  $\sigma_i$ , subies pendant un temps  $\Delta t$  en un lieu donné - renforçant ou au contraire abaissant le blocage du fluage - celle-ci varie au total de  $\pm \Delta \sigma_i \sim N^{1/2} \sim \Delta t^{1/2}$ , produisant là où elle est abaissée de  $-\Delta \sigma_i \sim \Delta t^{1/2}$ , un nouvel incrément de déformation. La sommation de ces incréments conduit à une loi d'Andrade de la forme,  $\epsilon \sim At^m$  avec  $m=1/3$ .

L'obtention du fluage secondaire, de la forme  $\epsilon=At^1$ , s'effectue au contraire lorsque la consolidation s'est atténuée au fur et à mesure de la déformation au point d'être en équilibre avec la restauration.

Nous avons observé que le comportement en fluage de notre polyester présente différents stades de fluage : primaire, secondaire, tertiaire, ainsi que des situations intermédiaires faisant intervenir une loi de fluage de la forme  $\epsilon=At^m$  où  $1/3 < m < 1$ . Nous nous proposons d'examiner ces différentes situations en termes de consolidation et restauration.

Pour spécifier dans notre cas la consolidation particulière de notre matériau, nous proposons un modèle développé il y a quelques années [1,2,3] et revu récemment à la lumière de nombreux résultats concernant différents polymères dont les polyesters [11].

Nous proposons, au vu des phénomènes observés, un modèle décrivant le comportement en fluage du polyester dans lequel l'activation thermique est modélisée par un mécanisme de propagation de dislocation. Les obstacles au développement des boucles de dislocation sont les nœuds de réticulation rencontrés par l'interface de glissement (nous avons déjà eu recours à ce modèle dans la première partie de ce chapitre pour étudier le comportement non élastique du polyester en compression, A-§ I.1); les nœuds de réticulation ont pour effet de bloquer le cisaillement des chaînes macromoléculaires mettant un frein à la déformation.

D'autre part, les mesures de RMN du solide, effectuées par Lauprêtre et al [12], permettant de mettre en évidence les groupements mobiles dans une molécule, ont montré qu'il y a mobilité moléculaire de type  $\beta$  seulement là où se trouvent des défauts de réticulation. Ceci semble montrer que la déformation des polyesters est liée à la notion de défauts de réticulation. Nous observons en effet que notre matériau très réticulé comporte peu de défauts de réticulation et se déforme relativement peu (20 % maximum à 70 °C).

Nous supposons donc que la déformation du polyester s'effectue à partir des défauts de réticulation et se propage grâce aux mobilités moléculaires. Ainsi, les mobilités moléculaires permettent aux segments de la chaîne macromoléculaire de bouger pour permettre la propagation de la déformation.

Un ingrédient essentiel entrant dans le processus de déformation, semble donc être la mobilité moléculaire qui en permettant aux segments de la chaîne de bouger permet le passage de la déformation. La déformation n'est donc pas possible sans l'existence de mobilité moléculaire.

C'est dans ce contexte que sont envisagés les rôles respectifs des transitions secondaires ( $\gamma$  et  $\beta$ ) du polyester et qu'intervient le vieillissement physique du matériau.

## II.1 RÔLES DES MOBILITÉS $\gamma$ ET $\beta$

### II.1-a Rôle de la mobilité $\gamma$

A 20 °C, nous n'observons pas de fluage logarithmique mais un fluage primaire en  $t^{1/3}$ .

A 20 °C, le fluage primaire obtenu, suppose une forte consolidation et un faible restauration de la structure; ce sont bien nos conditions : forte consolidation du polyester très réticulé et faible restauration en dessous de  $T\beta$ .

La restauration de notre polyester observée à 20 °C (en dessous de  $T\beta$ ) est sans doute due à l'activation des mobilités  $\gamma$ , suffisante pour relaxer les concentrations de contraintes locales en certains endroits (et s'accompagnant d'une augmentation de contrainte ailleurs), et y débloquer la déformation.

Ainsi, la loi de fluage en  $t^{1/3}$  que nous obtenons à 20 °C, est liée à l'activation des mobilités  $\gamma$ .

Le rôle de la mobilité  $\gamma$  est de permettre le déblocage des dislocations bloquées par les nœuds de réticulation. Ces points de déblocage étant relativement rares le long de la ligne de dislocation, ceci explique les faibles déformations du polyester à 20 °C observées sur les figures 1 et 2.

A 20 °C, ceci nous permet de comprendre l'effet d'une augmentation de la charge sur la loi de fluage du polyester. A charge plus élevée, la consolidation de la résine faiblit, les points de déblocage sont plus nombreux et les fluctuations  $\Delta\sigma_i$  de contrainte interne ne se succèdent plus au hasard (en plus ou en moins) en un lieu : la charge favorise plus souvent les mouvements  $\gamma$  qui abaissent, que ceux qui relèvent la contrainte  $\sigma_i$  locale.

Le phénomène observé n'est plus un phénomène de marche au hasard et la valeur de  $m$  est supérieure à  $1/3$  ( $m=0,43$ ) lorsque les charges de fluage sont relativement élevées ( $r=1$ ).

La consolidation s'atténuant encore en cours de fluage, on peut même atteindre l'équilibre consolidation-restauration : chaque fois qu'en un lieu, la consolidation bloque le fluage, en un autre lieu la restauration le déblocue; pour une charge relativement élevée, on observe ainsi (figures 7 et 18) l'apparition du fluage secondaire.

La consolidation importante du matériau, très peu restauré, conduit à un blocage de la déformation sur les nœuds de réticulation. La charge importante imposée à l'échantillon ( $r=1$ ) conduit ainsi à la rupture (fluage tertiaire) de celui-ci qui ne peut accommoder la déformation (figures 7 et 18).

### II.1-b Rôle de la mobilité $\beta$

Les mesures dynamiques (chapitre I, p 20) ont montré l'existence d'une transition moléculaire aux alentours de 55 °C pour notre polyester.

Le déblocage de cette mobilité moléculaire, lors du passage de la transition  $\beta$ , a pour conséquence de permettre le mouvement de groupements moléculaires et de faciliter la déformation.

Ceci est illustré par la figure 4. En effet, à 20 °C (au dessous de  $T\beta$ ), il y a peu de mobilités moléculaires activées dans le matériau et donc peu de déformation possible (moins de 2 %). Par contre, à 70 °C (au dessus de  $T\beta$ ) beaucoup plus de mobilités moléculaires sont activées et nous observons que la déformation atteint plus de 10 %.

L'activation des mobilités  $\beta$  accroît la restauration structurale de la résine, en particulier au voisinage des défauts de réticulation où la déformation consolide le matériau. Les conditions d'apparition du fluage secondaire sont facilitées.

A 50 °C et 70 °C, nous observons en effet un régime quasi-stationnaire (figures 8,9 et 19). Cependant, ce régime est de durée limitée car un autre phénomène apparaît.

Aux temps courts , et au dessus de  $T_{\beta}$ , le fluage est encore en  $t^m$ , mais  $m$  est toujours supérieur à 1/3 : il est de 0,5-0,6 à 70°C et de 0,5 à 50°C. L'expérience montre clairement que cette augmentation est due à l'existence des défauts de réticulation dans le polyester, et à la mobilité  $\beta$  des groupements moléculaires voisins. En effet, par un recuit plus sévère (4h à 130 °C) permettant la reprise de réticulation, et la réduction probable de ces défauts, nous récupérons la valeur 1/3 du coefficient  $m$ .

Là encore, ces valeurs supérieures à 1/3 traduisent que la restauration des contraintes internes n'a plus lieu par marche au hasard. Les défauts de réticulation du polyester, avec les mobilités  $\beta$  qui y sont activées, sont des sites où la déformation produite consolide beaucoup moins le matériau. Ainsi, l'activation des mobilités moléculaires  $\beta$  et  $\gamma$ , relâche ici plus souvent les endroits de blocage qu'elle n'en crée de nouveaux le long de la ligne de dislocation. L'argument est analogue à celui développé au paragraphe précédent pour l'effet des fortes charges sur  $m$  à 20 °C, la polarisation des événements de restauration étant produite ici non par la charge, mais par l'existence de sites à mobilité élevée ( $\beta$ ) où la déformation consolide peu.

## II.2 VIEILLISSEMENT PHYSIQUE

A 50 °C et 70 °C, le régime quasi-stationnaire observé (équilibre consolidation-restauration) est interrompu par le vieillissement structural de la résine (figures 8, 9 et 21).

Nous observons comme résultat du vieillissement physique une diminution de la vitesse de fluage (figure 11).

L'effet du vieillissement est donc de bloquer la déformation qui se sature. Comme nous l'avons vu précédemment, la déformation nécessite la présence d'une part, de mobilités moléculaires et d'autre part, de défauts de réticulation. Nous supposons que la diminution de la vitesse de fluage observée est due à la disparition progressive des défauts de réticulation.

Nous supposons ainsi que la diminution de ces sites actifs a lieu par reprise de réticulation au cours du fluage.

Ainsi la diminution de la vitesse de fluage induite par le vieillissement du matériau serait due ici à la reprise de réticulation des sites non réticulés du polyester; la disparition de ces sites entraînerait celle des sources de dislocation, qui, s'épuisant lors de l'évolution de la structure du polyester, rendraient ainsi sa déformation de plus en plus difficile.

### III. CONCLUSIONS

Nous avons mis en évidence dans le fluage du polyester les rôles des mobilités moléculaires  $\gamma$  et  $\beta$ . Ces mobilités moléculaires, indispensables au développement de la déformation ont des rôles différents.

La restauration due à la mobilité  $\gamma$  peut être modélisée par un phénomène de marche au hasard dans lequel l'activation des mouvements moléculaires permet le déblocage de quelques dislocations bloquées par les nœuds de réticulation. Cette restauration donne une loi de fluage de type  $At^{1/3}$ .

Le rôle des mobilités  $\beta$ , est de faciliter la déformation. L'adoucissement provoqué par l'activation de ces mobilités, conduit à une loi de fluage en  $At^m$  aux temps courts avec  $m > 1/3$ .

Les mobilités  $\beta$  sont dues à la présence de défauts de réticulation. La disparition partielle de ces sites non réticulés redonne une loi de fluage de type  $At^{1/3}$ .

Ces sites jouent le rôle de source supplémentaires de dislocation peu consolidantes.

Le vieillissement physique observé à 50 et 70 °C proviendrait de la disparition progressive de ces sites par reprise de réticulation au cours du fluage.

A remarquer que les mesures du taux de consolidation plastique présentées au chapitre I (p 15), n'ont pas révélé de différences entre un échantillon recuit 13h30 à 70 °C et un échantillon recuit 2h à 130°C, contrairement à l'essai de fluage à 50 et 70°C. L'essai de fluage est donc une sonde plus sensible que le taux de consolidation plastique pour révéler des différences de degrés de réticulation.

Enfin, les différences de fluage observées en traction et en compression mettent en évidence l'influence de la contrainte normale sur le comportement de notre polyester. C'est cette influence que nous allons étudier dans le chapitre suivant pour expliquer les différences de comportement observées en traction et en compression tout au long de ce chapitre.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 B. Escaig, J. M. Lefebvre, Rev. Phys. Appl., **13**, 285, (1978)
- 2 B. Escaig, Ann. Phys., **3**, 207, (1978)
- 3 M. Cagnon, Philos. Mag., **24**, 1465, (1971)
- 4 B. Escaig, in "plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials", Les éditions de physique, les Ulis, 187, (1982)
- 5 K. Porzucek, G. Coulon, J. M. Lefebvre, B. Escaig, J. Mater. Sci., **24**, 2533, (1989)
- 6 K. Porzucek, J. M. Lefebvre, G. Coulon, B. Escaig, J. Mater. Sci., **24**, 3154, (1989)
- 7 Ph. François, F. Fernagut, J. M. Lefebvre, B. Escaig, Colloque Matrices et fibres polymères, Nouveaux aspects chimiques et physiques Annales des composites, 1-2 pp 197-205, (1990)
- 8 J. P. Cavrot, J. Haussy, J. M. Lefebvre, B. Escaig, Mater. Sci. Eng., **36**, 95, (1978)
- 9 K. Porzucek, Thèse de Doctorat, UST Lille, (1988)
- 10 D. Melot, Thèse de Doctorat, UST Lille, (1989)
- 11 J. M. Lefebvre, B. Escaig, Polym., **34**, 518, (1993)
- 12 D. Melot, B. Escaig, J. M. Lefebvre, R. P. Eustache, F. Lauprêtre, J. Polym. Sci., Polym. Phys, **32**, 249, (1994)
- 13 Peierls, Proc. Phys. Soc., **52**, 34, (1940)
- 14 R. A. Duckett, A. M. Zihlif, Egypt. J. Phys., **6** (1), 59, (1975)
- 15 L. C. E. Struik, "Physical aging in amorphous polymers and other materials", Elsevier, (1978) p.
- 16 N. G. Mott, Philos. Mag., **44**, 742, (1953)

# *Chapitre III*

**INFLUENCE DE LA PRESSION  
SUR L'APPARITION DE LA PLASTICITÉ**



## I. LES CRITÈRES DE PLASTICITÉ

### I.1 Introduction

### I.2 Les critères de plasticité

I.2-a les critères à un paramètre

I.2.b Les critères à deux paramètres

### I.3 Choix d'un critère de plasticité

## II. RÉSULTATS

### II.1 Prévisions

### II.2 Résultats expérimentaux

### II.3 Comparaison des différents critères

### II.4 Évolution des paramètres $S$ et $\mu$ du critère de Coulomb avec la température

## III PLASTICITÉ ET ACTIVATION THERMIQUE

### III.1 Modélisation

### III.2 Résultats expérimentaux

III.2-a Sauts de Pression

III.2-b Sauts de Vitesse

## IV. CONCLUSIONS

## BIBLIOGRAPHIE

## I. LES CRITÈRES DE PLASTICITÉ

### I.1 INTRODUCTION

Les polymères thermodurcissables sont généralement fragiles en traction et ductiles en compression. Une résine époxyde qui se rompt en traction à une contrainte de  $76 \pm 7$  MPa, par exemple, a une contrainte d'écoulement en compression de 119 MPa [1].

Pour des polymères qui se déforment jusqu'au seuil d'écoulement en traction, il a été observé que les contraintes au seuil d'écoulement en traction,  $\sigma_{yt}$ , et en compression,  $\sigma_{yc}$ , étaient différentes [1-2]. Pour plusieurs thermoplastiques et thermodurcissables, le rapport  $\sigma_{yt}/\sigma_{yc}$  est d'environ 0,75 [1] à température ambiante.

Cette différence de comportement en traction et en compression semble montrer que la composante hydrostatique de la contrainte influence le processus d'écoulement plastique. En général, l'effet de la pression hydrostatique est d'augmenter la contrainte et la déformation au seuil d'écoulement.

De nombreux travaux montrant un tel comportement ont été entrepris pour les thermoplastiques [3,4], et un comportement similaire a été observé pour les thermodurcissables [1,5].

Le problème que nous nous posons est de trouver un critère de plasticité représentant de façon correcte le comportement de notre polyester.

Dans ce but, nous allons passer en revue les différents critères de plasticité, et nous éliminerons les critères ne rendant pas compte du comportement de notre matériau.

### I.2 LES CRITÈRES DE PLASTICITÉ

Un critère de plasticité est une fonction faisant intervenir toutes les composantes du tenseur des contraintes, qui devient positive quelque soit l'essai lorsque la déformation devient plastique. Cette fonction, dans sa forme la plus générale, dépend des six composantes de la contrainte et a pour expression analytique :

$$f(\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}) = \text{constante}$$

### I.2-a les critères à un paramètre

- *Le critère de Tresca*

Le critère de Tresca [6] prévoit une apparition de la plasticité lorsque la contrainte de cisaillement maximum atteint une valeur critique. Ceci peut s'exprimer sous la forme :

$$|\sigma_1 - \sigma_3| = \text{constante} \quad \text{avec} \quad \sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$$

où  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ , et  $\sigma_3$  sont les contraintes principales.

- *Le critère de Von Mises*

Le critère de Von Mises [7] est un critère énergétique qui prédit l'apparition de la plasticité lorsque la densité d'énergie due à la déformation élastique dans le matériau atteint une valeur critique :

$$(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 = 2\sigma_0^2$$

où  $\sigma_0$  est la limite élastique uniaxiale

- *limites des critères à un paramètre :*

Ces critères de plasticité sont généralement utilisés pour décrire le comportement des métaux [8] et ne peuvent rendre compte d'un comportement différent en traction et en compression. Ils ne peuvent donc pas être utilisés pour décrire l'apparition de la plasticité dans les polymères.

Le tableau III-1 donne les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement plastique du polyester étudié obtenues en traction  $\sigma_{yt}$  et en compression  $\sigma_{yc}$  à différentes températures pour une vitesse de  $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , et montre la différence des valeurs  $\sigma_{yt}$  et  $\sigma_{yc}$  obtenues. Ce tableau montre également que le rapport  $\sigma_{yt}/\sigma_{yc}$  est proche de 0,75 dans le domaine de température étudié.

	20°C	40°C	60°C	80°C
$\sigma_{yc}$ (MPa)	95	70,4	48	22,4
$\sigma_{yt}$ (MPa)	78	51,3	37,5	16,8
$\sigma_{yt}/\sigma_{yc}$	0,8	0,73	0,78	0,75

Tableau III-1

Pour tenir compte de l'effet de la pression hydrostatique, il est donc nécessaire d'envisager d'autres critères de plasticité : les critères à deux paramètres.

### 1.2.b- Les critères à deux paramètres

- *Le critère de Tresca modifié*

Le critère de Tresca peut être modifié [9] pour prendre en compte la dépendance en pression en écrivant que la contrainte critique de cisaillement  $|\tau|$ , est une fonction linéaire de la composante hydrostatique du tenseur des contraintes :

$$|\tau| = \tau_T - \mu_T H \quad \text{avec}$$

$$H = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3}$$

où  $\tau_T$  est la contrainte critique de cisaillement en cisaillement pur et  $\mu_T$  une constante du matériau

- *le critère de Von Mises modifié*

Plusieurs représentations de ce critère ont été suggérées.

Bauwens [10] et Sternstein et Onghin [11] ont proposé indépendamment que la contrainte octaédrique de cisaillement  $\tau_{oct}$  peut être une fonction linéaire de la composante hydrostatique du tenseur des contraintes H :

$$\tau_{\text{oct}} + AH = \text{constante} \quad [10]$$

$$\tau_{\text{oct}} = \tau_0 - \mu H \quad [11]$$

$$\tau_{\text{oct}} = \frac{1}{3} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}$$

où A est une constante

$\tau_0$  est la contrainte octaédrique à pression nulle

$\mu$  est une constante du matériau

### Remarque :

Plusieurs expressions des critères de Tresca et Von Mises modifiés ont été rassemblées par Cadell et al [12] pour différents types d'essais de déformation et pour différents matériaux.

- *le critère de Mohr-Coulomb*

Le critère de Mohr-Coulomb [13], intéressant pour les polymères, est généralement utilisé pour l'écoulement des sols et matériaux moléculaires.

Ce critère établit que l'écoulement apparaît pour une valeur critique de la cission maximale, dans le plan où la cission est maximale; cette valeur critique augmente linéairement avec la contrainte normale à ce plan.

$$|\tau| = S - \mu \sigma_n$$

où S est une constante du matériau

$\mu$  le coefficient de frottement

$\sigma_n$  la contrainte normale au plan

Ce critère ne définit pas que la valeur critique de la contrainte d'écoulement, il définit aussi le plan dans lequel le matériau va se cisailer (voir calculs annexe 3).

### Conclusion

Tous ces critères permettent de tenir compte du fait que la contrainte uniaxiale en traction  $\sigma_t$ , et que celle de compression  $\sigma_c$  au seuil d'écoulement ne sont pas égales et qu'ils peuvent être exprimés en fonction des deux paramètres du critère choisi.

### 1.3 CHOIX D'UN CRITÈRE DE PLASTICITÉ

En examinant les critères à deux paramètres pour différents polymères, Bowden et Jukes [14] sont arrivés à la conclusion que certains polymères obéissent à un certain critère alors que d'autres à un autre; tandis que le critère le plus approprié pour le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est le critère de Von Mises modifié, le critère de Tresca modifié est le plus approprié pour le polystyrène.

Argon et al [15] ont observé les bandes de déformation, ils ont mesuré un angle de  $38^\circ$  entre la direction de compression et celle des bandes de déformation. ce qui semble en accord avec le Critère de Coulomb.

Les bandes de cisaillement obtenues en déformation plane en compression par Bowden et Jukes [16] sur le PMMA, montrent une orientation similaire, également en accord avec le critère de Coulomb. Cependant, Bowden et Jukes ont remarqué que le critère de Coulomb ne leur permettait pas d'obtenir une bonne approximation des résultats expérimentaux.

Ward [17] a montré que le critère de Mohr-Coulomb a ses limites; il attribue cela, d'une part à l'incertitude des corrections sur les déformations élastiques pendant la déformation, d'autre part au fait que le critère de Coulomb n'est pas capable de prendre en compte tous les faits expérimentaux.

C'est pourquoi, Paul [18] et Li et Wu [19] ont suggéré des critères faisant intervenir trois paramètres.

Paul propose un critère de plasticité pyramidal général

$$X\sigma_1 + Y\sigma_2 + Z\sigma_3 = 1$$

Li et Wu suggèrent un critère pyramidal de la forme,

$$|\tau| + \alpha\sigma_N + \beta\sigma_H = \tau_0$$

Dans cette relation,  $\tau$  est la contrainte de cisaillement,  $\sigma_N$  est la contrainte normale,  $\sigma_H$  est la composante hydrostatique de la contrainte et  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\tau_0$  sont des constantes.

En particulier, Wronski et Pick [1] sont arrivés à la conclusion que pour des polymères ayant un rapport  $\sigma_{yt}/\sigma_{yc}\approx 0,75$  à température ambiante, la meilleure représentation est celle de Mohr-Coulomb. Cependant, ils ont montré que l'utilisation d'un critère à trois paramètres permettait d'améliorer légèrement cette représentation.

Pour les polyesters, Sigley et al [20] ont trouvé un rapport  $\sigma_{yt}/\sigma_{yc}=0,56$  significativement plus petit que notre valeur de 0,75 et ont montré que le critère pyramidal à trois paramètres (proposé par Paul) semble le mieux approcher leurs résultats expérimentaux.

### Conclusion

Il ne paraît pas exister de règle générale quant au choix d'un critère de plasticité. Dans notre cas, comme dans celui de Wronski et Pick [1], le rapport  $\sigma_{yt}/\sigma_{yc}\approx 0,75$ . La comparaison doit donc être faite entre les différents critères à deux paramètres aux températures d'essai.

## II. RÉSULTATS

Deux méthodes d'investigation sont généralement utilisées pour valider un critère de plasticité.

La première est d'étudier le matériau suivant différents modes de sollicitation. Sternstein and Onghin [11] ont étudié le PMMA en tension biaxiale, Raghava et al [21] ont étudié le PC en traction et en compression uniaxiale et biaxiale et en déformation plane en compression.

La seconde méthode consiste à déterminer les contraintes au seuil d'écoulement plastique en traction et en compression du matériau et de comparer ces valeurs à celles prévues par le critère de plasticité à l'aide de la dépendance en pression de la contrainte au seuil d'écoulement du matériau.

C'est la méthode qu'ont suivi Wronski et al pour des époxydes [1] et par Sigley et al [20] pour des résines polyester.

C'est la méthode que nous utiliserons.

Après avoir présenté les prévisions attendues pour les différents critères à deux paramètres, nous les comparerons aux résultats expérimentaux obtenus en compression sous pression hydrostatique aux températures d'essai. Enfin nous essayerons de trouver quel est le critère qui représente le mieux nos résultats expérimentaux.

### II.1 PRÉVISIONS

Nous allons donner les expressions des critères à deux paramètres en fonction des deux contraintes mesurées à la pression atmosphérique au seuil d'écoulement  $\sigma_{yt}$  (traction) et  $\sigma_{yc}$  (compression).

Pour un échantillon cylindrique soumis à une contrainte axiale  $\sigma_a$  sous une pression hydrostatique  $P$ , le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\begin{pmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_a \end{pmatrix}$$

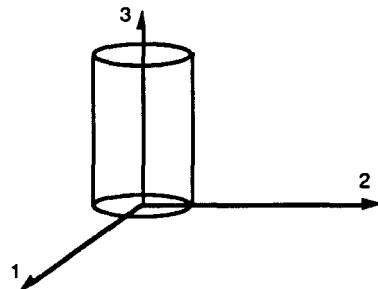


figure 1

dans les trois directions principales, définies sur la figure 1, avec  $P > 0$ .

Nous avons obtenu, grâce aux calculs présentés en annexe 3, les variations de la contrainte axiale avec la pression,  $\sigma_a(P)$ , théoriques relatives aux différents critères de plasticité faisant intervenir deux paramètres ( $\sigma_{yt}$  et  $\sigma_{yc}$ ) connus expérimentalement.

Ces résultats sont regroupés dans le tableau suivant:



**Tresca modifié :**

$$\tau_T = \frac{CT}{C+T}$$

et

$$\mu = \frac{3}{2} \left( \frac{C-T}{C+T} \right)$$

La contrainte axiale sous pression de confinement vérifie

$$|\sigma_a| = C + \left( \frac{3C-T}{2T} \right) P$$

**Von Mises modifié :**

$$\tau_o = \frac{2\sqrt{2}}{3} \left( \frac{CT}{C+T} \right)$$

et

$$\mu = \sqrt{2} \left( \frac{C-T}{C+T} \right)$$

La contrainte axiale sous pression de confinement vérifie

$$|\sigma_a| = C + \left( \frac{3C-T}{2T} \right) P$$

**Mohr-Coulomb :**

$$\mu = \frac{C-T}{2\sqrt{CT}}$$

et

$$S = \frac{\sqrt{CT}}{2}$$

La contrainte axiale sous pression de confinement vérifie

$$|\sigma_a| = C + \frac{C}{T} P$$

Tableau III-2 : Tableau récapitulatif donnant les variations théoriques  $\sigma_a(P)$  de la contrainte axiale  $\sigma_a$  avec la pression de confinement  $P$ , relatives aux différents critères de plasticité à deux paramètres.

Pour ces trois critères, la contrainte axiale  $\sigma_a$  varie linéairement avec la pression P. Nous pouvons remarquer que les critères de Tresca modifié et de Von Mises modifié donnent la même variation  $\sigma_a(P)$ .

Il nous reste à comparer les droites théoriques aux résultats expérimentaux, c'est ce que nous nous proposons de faire dans le paragraphe qui suit.

## II.2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les évolutions de la force et du déplacement sont enregistrées pendant toute la durée de l'essai. Les méthodes expérimentales définies dans l'annexe 2 nous permettent d'obtenir les courbes contrainte-déformation du matériau.

La figure 2 présente le faisceau de courbes contrainte axiale-déformation obtenu pour 20°C à différentes pressions grâce aux différents dispositifs décrits dans l'annexe 2. Les faisceaux obtenus pour 40 et 60°C sont présentés en annexe 4.

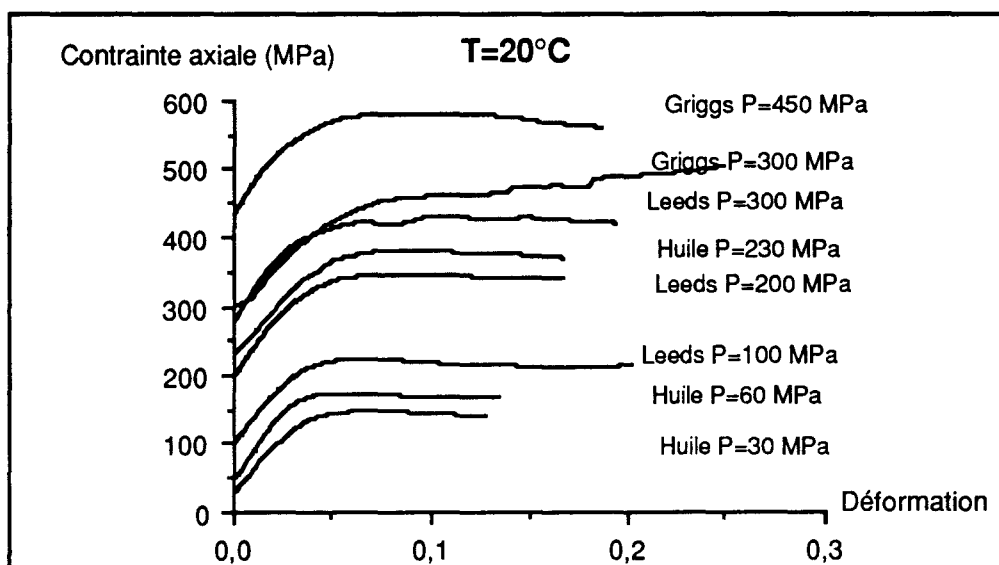


Figure 2 : Évolution de la contrainte axiale  $\sigma_a$  en fonction de la déformation à T=20°C, à une vitesse de 100  $\mu\text{m}/\text{min}$ , pour différentes pression de confinement

Nous notons sur ces courbes qu'au delà d'une certaine déformation, d'environ 10 %, la contrainte axiale  $\sigma_a$  reste constante, définissant ainsi la contrainte à laquelle apparaît la plasticité. C'est cette valeur que nous prenons en compte pour tracer l'évolution de la contrainte axiale avec la pression,  $\sigma_a(P)$ .

Les figures 3, 4 et 5 présentent l'évolution de la contrainte axiale  $\sigma_a(P)$  au seuil de plasticité en fonction de la pression de confinement  $P$  à 20, 40, et 60°C. Comme le montrent ces courbes, cette évolution est très voisine d'une évolution linéaire.

Nous pouvons remarquer sur ces figures, que nos données expérimentales sont en bon accord les unes avec les autres; particulièrement sur la figure 3 qui regroupe des données issues de trois dispositifs expérimentaux différents (présentés dans l'annexe 2) et, qui montre la fiabilité de nos résultats expérimentaux.

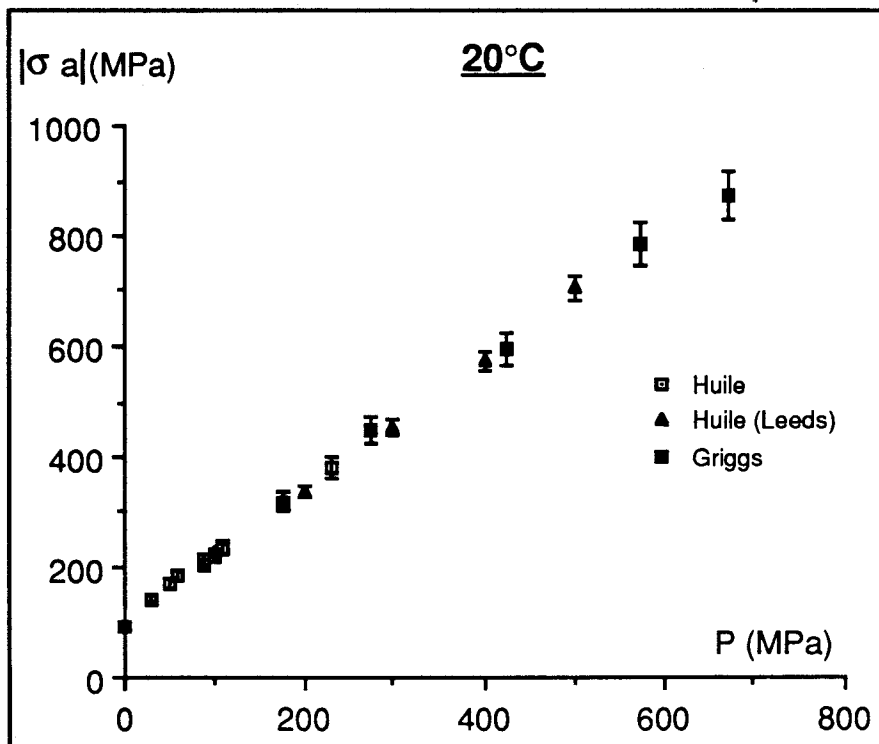


figure 3 : Évolution de la contrainte axiale de compression sous pression  $|\sigma_a|(P)$  en fonction de la pression de confinement  $P$  à 20°C

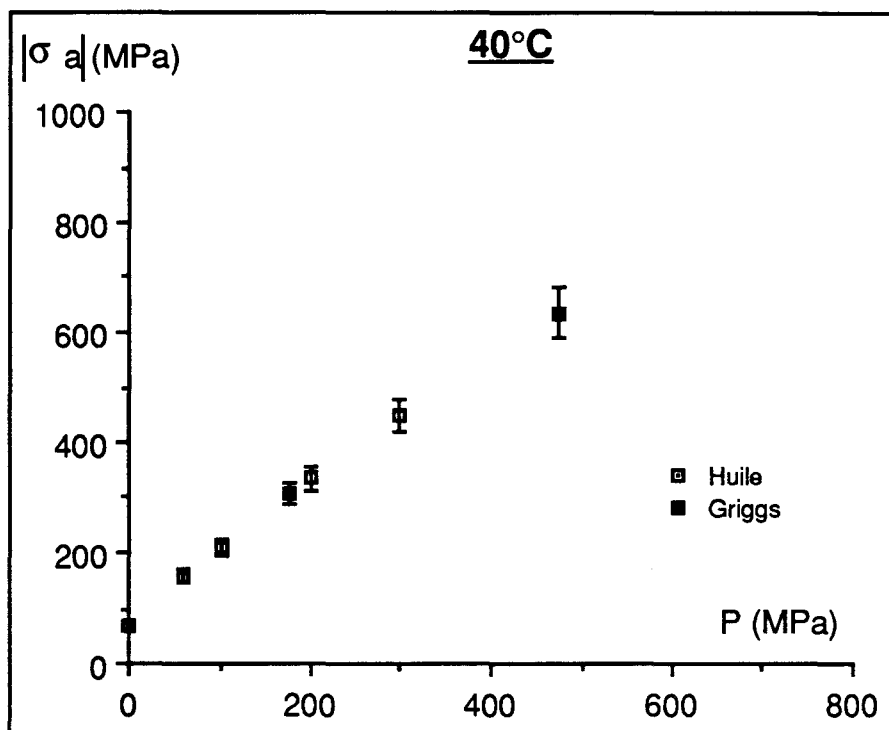


figure 4 : Évolution de la contrainte axiale de compression sous pression  $|\sigma_a|(P)$  en fonction de la pression de confinement  $P$  à  $40^\circ C$

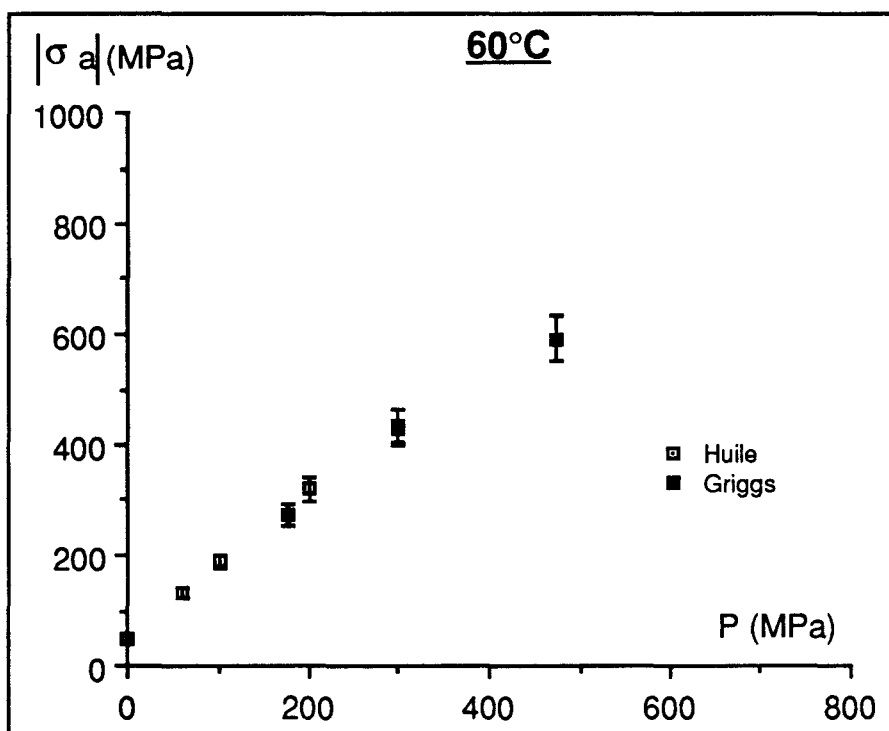


figure 5 : Évolution de la contrainte axiale de compression sous pression  $|\sigma_a|(P)$  en fonction de la pression de confinement  $P$  à  $60^\circ C$

Ces figures montrent que la pression de confinement a une influence sur la contrainte axiale. Nous pouvons en effet remarquer que la valeur de celle-ci atteint une valeur d'environ 400 MPa pour une pression de 300 MPa (la contrainte d'écoulement du polyester étant de 100 MPa à pression atmosphérique). Ainsi, le polyester atteint sous pression de confinement une limite élastique aussi élevée que celle de certains métaux.

### II.3 COMPARAISON DES DIFFÉRENTS CRITÈRES À DEUX PARAMÈTRES

Les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement du polyester mesurées en traction et compression à 20, 40 et 60°C ont été présentées précédemment (tableau III-1).

Les paramètres des critères ainsi que les pentes théoriques des droites  $\sigma_a(P)$ , calculées à partir de ceux-ci, sont regroupés dans les tableaux III-3, III-4 et III-5.

#### Critère de Tresca

	20°C	40°C	60°C	80°C
$\tau_T$ (MPa)	42,8±2,3	29,7±2,0	21,1±2,0	9,6±1,5
$\mu$	0,15±0,03	0,23±0,05	0,18±0,06	0,22±0,12
pente théorique	1,33	1,55	1,40	1,51
ordonnée à l'origine	95±2	70,4±2,0	48±3	22,4±1,0

Tableau III-3

#### Critère de Von Mises

	20°C	40°C	60°C	80°C
$\tau_0$ (MPa)	40,4±2,0	28,0±1,8	19,9±1,7	9,0±1,5
$\mu$	0,14±0,03	0,21±0,05	0,17±0,06	0,20±0,11
pente théorique	1,33	1,55	1,40	1,51
ordonnée à l'origine	95±2	70,4±2,0	48±3	22,4±1,0

Tableau III-4

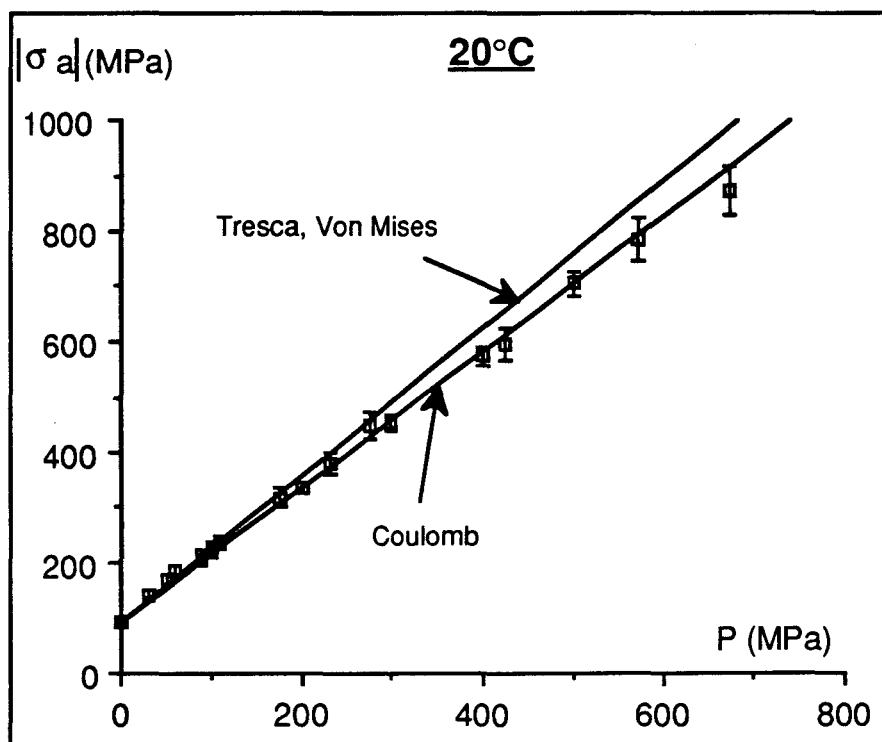
**Critère de Coulomb**

	20°C	40°C	60°C	80°C
S (MPa)	43±1,3	30,0±1,0	21,3±1,0	9,7±1,0
$\mu$	0,10±0,02	0,16±0,03	0,12±0,04	0,15±0,08
pente théorique	1,22	1,37	1,27	1,34
ordonnée à l'origine	95±2	70,4±2,0	48±3	22,4±1,0

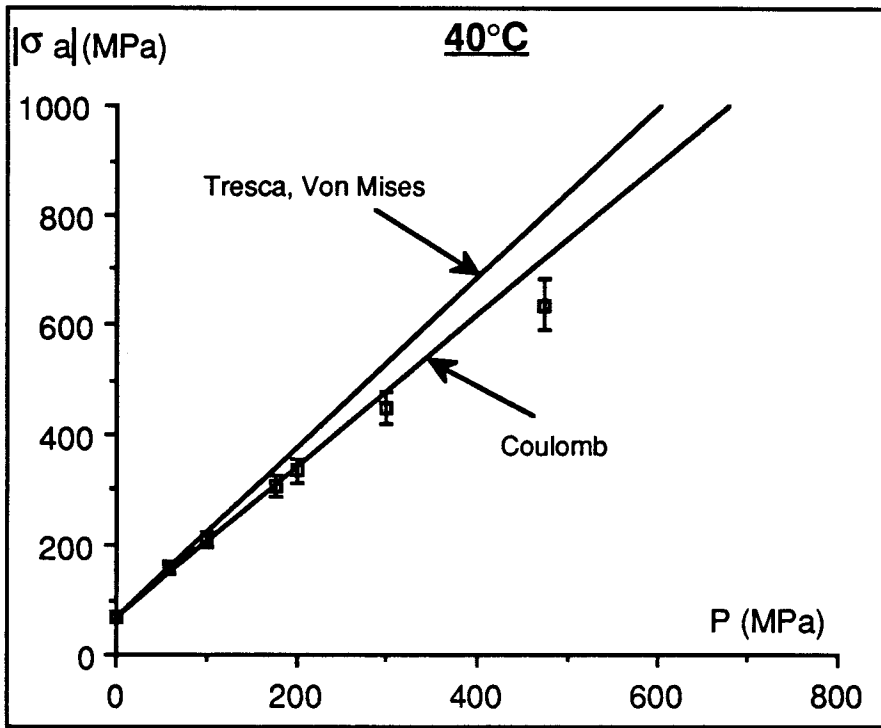
Tableau III-5

Nous pouvons remarquer que les paramètres  $\tau_T$ ,  $\tau_0$  et S sont égaux : ce qui est raisonnable étant donné que ces trois quantités, issues des différents critères, représentent toutes la résistance au cisaillement du matériau dans un essai de cisaillement pur.

Les figures 6,7 et 8 comparent les résultats expérimentaux avec les droites théoriques pour les différents critères à deux paramètres à 20, 40 et 60°C.



figures 6 : Comparaison des différents critères à deux paramètres à 20°C



figures 7 : Comparaison des différents critères à deux paramètres à  $40^\circ\text{C}$

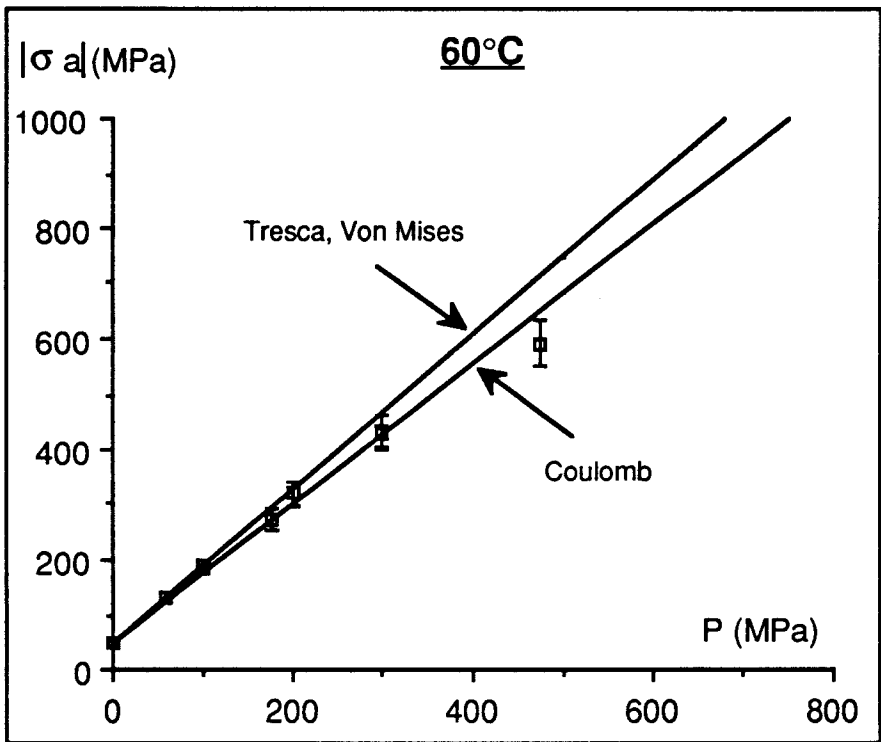


figure 8 : Comparaison des différents critères à deux paramètres à  $60^\circ\text{C}$

Pour ces trois températures, les critères de Tresca et de Von Mises modifiés sont assez éloignés des points expérimentaux alors que le critère de Coulomb semble mieux approcher nos résultats expérimentaux.

En conclusion, comme le montre les figures 6 à 8, le critère qui représente le mieux nos résultats expérimentaux est le critère de Coulomb.

Nous nous proposons donc d'étudier l'évolution des paramètres S et  $\mu$  du critère de Coulomb avec la température.

#### II.4 ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES S ET $\mu$ DU CRITÈRE DE COULOMB AVEC LA TEMPÉRATURE

L'évolution des paramètres S et  $\mu$  du critère de Coulomb en fonction de la température est présentée sur les figures 9 et 10.

Les valeurs de S et  $\mu$  ont été calculées à l'aide des formules établies dans l'annexe 3,

$$\mu = \frac{C - T}{2\sqrt{CT}}$$

et

$$S = \frac{\sqrt{CT}}{2}$$

(où C et T représentent

respectivement les valeurs absolues de la contrainte au seuil d'écoulement en compression  $\sigma_{yc}$  et en traction  $\sigma_{yt}$ ), et à partir des données expérimentales du tableau III-1.

Sur les figures 9 et 10 nous présentons les valeurs obtenues. Nous remarquons sur la figure 9 que S diminue avec la température alors que  $\mu$  a une très légère tendance à augmenter, voire à rester constant en fonction de la température (figure 10).

Nous avons montré que le critère de plasticité de Coulomb représente le mieux nos résultats expérimentaux. Cela signifie que le comportement plastique de notre polyester est caractérisé par deux paramètres S et  $\mu$ , ou encore par le couple  $\sigma_{yt}$  et  $\sigma_{yc}$ .

Dans le paragraphe suivant, nous allons introduire cette donnée, dans la loi de comportement de notre matériau.



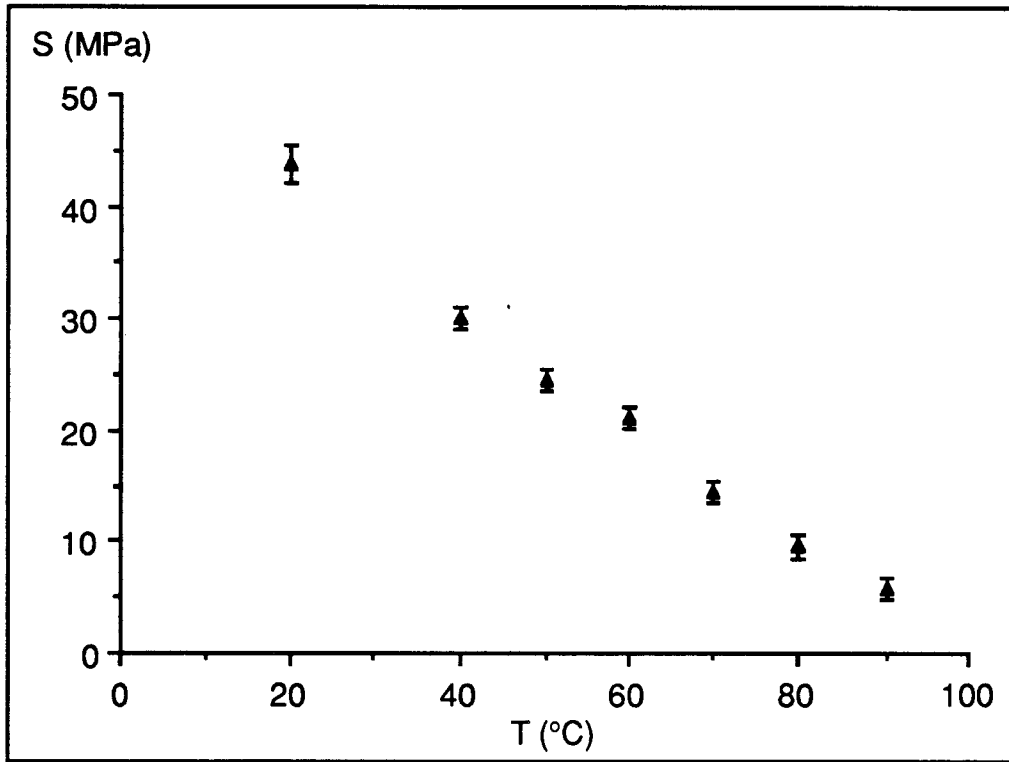


figure 9: Évolution du cisaillement intrinsèque S du polyester avec la température

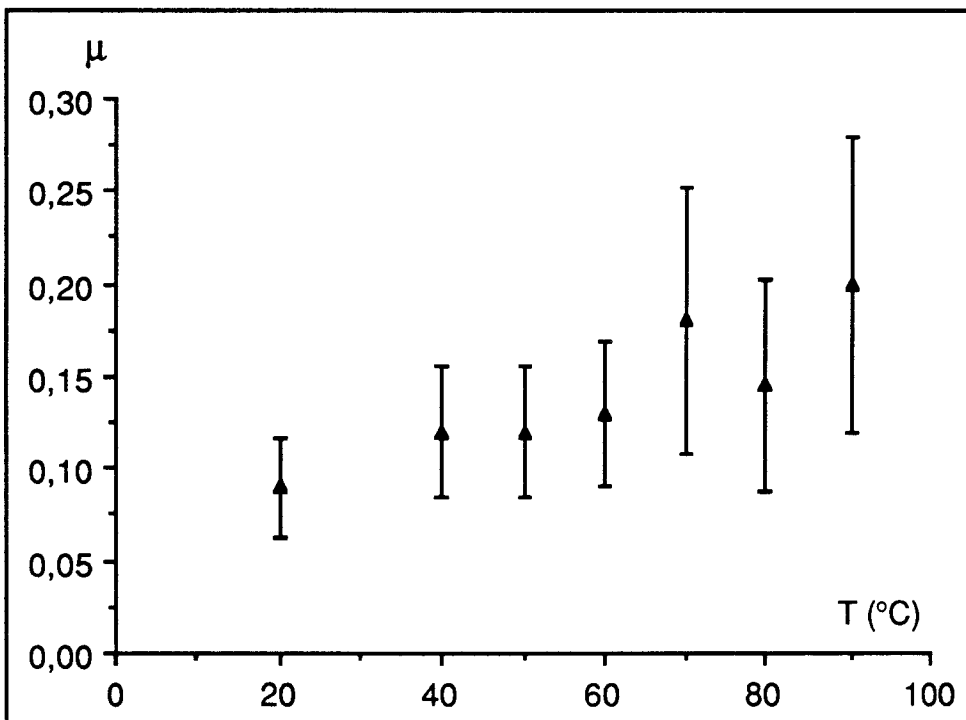


figure 10 : Évolution du coefficient de frottement  $\mu$  du polyester avec la température

### III PLASTICITÉ ET ACTIVATION THERMIQUE

#### III.1 MODÉLISATION

Le comportement au seuil d'écoulement des polymères est très dépendant de la température et de la vitesse de déformation.

Dans la région de contrainte maximale où apparaît la plasticité la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  est liée à la contrainte appliquée  $\sigma$  par une relation d'Arrhénius :

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(-\frac{\Delta G(\sigma, T)}{kT}\right) \quad (\text{III.1-1})$$

où  $k$  est la constante de Boltzman,  $T$  est la température absolue et  $\Delta G$  est l'énergie d'activation pour le processus d'écoulement.

Nous avons vu précédemment que le comportement de notre polyester peut être représenté par le critère de Coulomb :

Nous proposons un modèle basé sur la loi d'Arrhénius (III.1-1). où l'énergie d'activation est fonction des trois variables,  $T$ ,  $|\tau|$  et  $\sigma_n$  :

$$\Delta G(T, |\tau|, \sigma_n)$$

donc

$$d\Delta G = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{\sigma_n, |\tau|} dT + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \sigma_n}\right)_{T, |\tau|} d\sigma_n + \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial |\tau|}\right)_{\sigma_n, T} d|\tau| \quad (\text{III.1-2})$$

nous définissons les quantités :

$$V_n = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \sigma_n}\right)_{T, |\tau|} \quad \text{et} \quad V_c = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial |\tau|}\right)_{T, \sigma_n}$$

d'où l'expression,

$$d\Delta G = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{\sigma_n, |\tau|} dT - V_n d\sigma_n - V_c d|\tau| \quad (\text{III.1-3})$$

Nos variables expérimentales étant plutôt la contrainte utile  $\sigma_u = \sigma_a + P$  et la pression de confinement  $P$ , il est facile d'exprimer  $V_n$  et  $V_c$  par rapport à celles-ci au lieu de  $|\tau|$  et  $\sigma_n$ .

En considérant l'expression de la différentielle totale exacte de l'énergie d'activation obtenue par rapport aux grandeurs  $T$ ,  $\sigma_u$  et  $P$ ,

$$d\Delta G = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{\sigma_u, P} dT - V_p dP - V_u d|\sigma_u|, \text{ nous définissons les grandeurs}$$

expérimentales  $V_u$  et  $V_p$  par:

$$V_u = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial |\sigma_u|} \right)_{T, P} \quad (\text{III.1-4})$$

$$V_p = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_{T, |\sigma_u|} \quad (\text{III.1-5})$$

Le problème consiste à exprimer les dérivées partielles  $V_u$  et  $V_p$  accessibles expérimentalement en fonction de  $V_n$  et  $V_c$  définis précédemment sachant que  $P$  et  $\sigma_u$  sont elles-mêmes fonctions de  $|\tau|$  et  $\sigma_n$ .

Les expressions de ces dernières sont :

$$|\tau| = |\sigma_a + P| \sin \theta \cos \theta \quad \text{et} \quad \sigma_n = -P \sin^2 \theta + \sigma_a \cos^2 \theta .$$

En outre, le plan de cisaillement actif étant voisin de  $\theta \approx 45^\circ$ , on peut écrire approximativement :

$$|\tau| = \frac{|\sigma_a + P|}{2} \quad \text{et} \quad \sigma_n = \frac{-P + \sigma_a}{2}$$

soit encore en posant  $\sigma_u = \sigma_a + P$  :

$$|\tau| = \frac{|\sigma_u|}{2} \quad \text{et} \quad \sigma_n = \frac{\sigma_u}{2} - P$$

Par simple changement de variables, en remplaçant  $d\sigma_n$  et  $d|\tau|$  par leur expression en fonction de  $d|\sigma_u|$  et  $dP$  dans l'équation (III.1-2), nous obtenons, sachant que pour la compression  $\sigma_u < 0$  et pour la traction  $\sigma_u > 0$  :

$$\text{en compression : } V_{u,c} = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial \sigma_u} \right)_{T, P} = \frac{V_c - V_n}{2} \quad (\text{III.1-6})$$

$$\text{en traction : } V_{u,t} = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \sigma_u}\right)_{T,P} = \frac{V_c + V_n}{2} \quad (\text{III.1-7})$$

$$\text{et } V_p = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_{T,\sigma_u} = V_n \quad (\text{III.1-8})$$

Nous allons montrer que les grandeurs  $V_n$  et  $V_c$  ne sont fonction que de deux des trois variables  $T$ ,  $|\tau|$  et  $\sigma_n$ . Ce que nous vérifierons ensuite à l'aide des données expérimentales.

En effet, nous avons :

$$d\Delta G = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{\sigma_n,|\tau|} dT - V_n d\sigma_n - V_c d|\tau|$$

ceci entraîne les relations :

$$\left(\frac{\partial V_c}{\partial \sigma_n}\right)_{T,|\tau|} = \left(\frac{\partial V_n}{\partial |\tau|}\right)_{T,\sigma_n}$$

$V_n$  est lié au déplacement perpendiculairement au plan de glissement d'un nœud d'enchevêtrement. Rappelons qu'un nœud d'enchevêtrement est un endroit où les mouvements de chaînes sont bloqués. Il faut donc que le déplacement du nœud soit suffisant pour permettre le glissement des chaînes par cisaillement sans qu'il soit bloqué

$V_n$  n'est donc lié qu'à la rigidité des chaînes, c'est-à-dire à une longueur de persistance. Ainsi,  $V_n$  devrait peu dépendre du cisaillement  $|\tau|$ .

Supposons donc que  $V_n$  soit fonction de  $T$  et  $\sigma_n$  :  $V_n(T, \sigma_n)$

$$\text{Il s'en suit : } \left(\frac{\partial V_c}{\partial \sigma_n}\right)_{T,|\tau|} = 0 \text{ c'est à dire : } V_c(T, |\tau|)$$

A l'aide des résultats expérimentaux obtenus pour les essais de sauts de pression et de vitesse, nous allons montrer que  $V_n$  et  $V_c$  ne dépendent pas de la pression  $P$  Enfin, nous vérifierons que nos données expérimentales obéissent aux relations obtenues précédemment.

### III.2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Expérimentalement, nous ne mesurons pas les variations de l'énergie d'activation, mais des variations de vitesse. Nous avons besoin des relations liant les grandeurs expérimentales  $V_u$  et  $V_p$  définies précédemment aux variations de vitesse. Ces relations sont obtenues grâce à l'équation d'Arrhénius (III.1-1)

$\dot{\epsilon} = A \exp\left(-\frac{\Delta G(\sigma, T)}{kT}\right)$ , dans laquelle nous considérons en première approximation que le facteur préexponentiel  $A$  est constant.

$$V_u = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial |\sigma_u|}\right)_{T,P} = -kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial |\sigma_u|}\right)_{T,P}$$

$$V_p = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_{T,|\sigma_u|} = -kT \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial P}\right)_{T,|\sigma_u|}$$

Ces équations montrent comment des sauts de pression,  $\Delta P$ , et des sauts de contrainte,  $\Delta \sigma_u$ , permettent d'accéder expérimentalement aux volumes  $V_p$  et  $V_{u,c}$ .

Nous proposons, dans la section suivante, de mesurer les grandeurs  $V_p$  et  $V_{u,c}$ .

#### III.2-a Sauts de Pression

Nous voulons effectuer un saut de pression à contrainte  $\sigma_u = \sigma_a + P$  constante et mesurer d'après (III.1-5) les variations,  $\left(\frac{\Delta \ln \dot{\epsilon}}{\Delta P}\right)_{T, \sigma_u}$

Ceci est réalisé expérimentalement en effectuant une variation  $\Delta P$ , et en mesurant la variation  $\Delta \dot{\epsilon}$  correspondante.

$\alpha$ - mode opératoire :

La montée en pression est effectuée selon la procédure exposée dans l'annexe 2. La contrainte  $\sigma_a$  est appliquée sur l'échantillon à une vitesse de 100  $\mu\text{m}/\text{mn}$ , puis est maintenue constante. Nous enregistrons un déplacement, ce qui nous permet de mesurer la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_1$ , à  $\sigma_u = \sigma_a + P$  constant

L'échantillon est ensuite déchargé et nous effectuons un saut de pression vers le haut ou vers le bas. Le contact avec l'échantillon est recherché de façon à pouvoir appliquer le même niveau de contrainte  $\sigma_u$  à l'échantillon. Une fois l'échantillon chargé, la charge  $\sigma_u$  est maintenue constante de façon à mesurer la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_2$

$\beta$ - résultats

Les résultats obtenus pour les essais de sauts de pression à 20°C ont été rassemblés dans le tableau suivant, où nous nous sommes efforcés de garder des valeurs de  $\sigma_u$  peu différentes (165 MPa  $\pm$  10 %)

P (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\Delta P$ (MPa)	$V_p$ ( $\text{\AA}^3$ )
250	179,5	-15	401 $\pm$ 20
200	159,2	-20	441 $\pm$ 20
120	147,2	-20	392 $\pm$ 20

Tableau III-6 : Valeurs expérimentales de  $V_p$  obtenues pour des sauts de pression à T=20°C

Nous constatons tout d'abord que  $V_p \approx 400 \text{\AA}^3$ , quelle que soit la pression P : le passage de 120 MPa à 250 MPa ne modifie pas sa valeur. Ce qui indique que  $V_p$  ou  $V_n$  ne dépend pas ou peu de P, c'est à dire de  $\sigma_n$ .

Remarque :

Pour étudier la variation de  $V_p(P)$ , il est évidemment souhaitable de garder  $\sigma_u$  constant. Toutefois, il est délicat de le faire. En effet, pour une pression 200 MPa, par exemple, les essais effectués avec une contrainte utile de 148 MPa, donnent une vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}_1$  de l'ordre de 20  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Les vitesses de déformation sont obtenues en mesurant les pentes des courbes déformation en fonction du temps. Lors du saut de pression, une faible variation de  $\dot{\epsilon}_1$  (d'un facteur 0,3 par rapport à  $\dot{\epsilon}_1$ ) correspond à une faible variation de pente qui s'avère difficilement mesurable.

Typiquement, nous avons travaillé avec des charges  $\sigma_u$  qui nous ont donné des vitesses de déformation  $\dot{\epsilon}_1$  de l'ordre de 100  $\mu\text{m}/\text{min}$  et qui lors du saut de pression ont donné des variations d'un facteur 2 ou 3 par rapport à la vitesse  $\dot{\epsilon}_1$ .

Ainsi, nous n'avons pu que limiter à 10% la variation de  $\sigma_u$ . Comme nous avons de bonnes raisons de penser que  $V_n$  ne dépend pas ou peu de  $|\tau|$  c'est à dire de  $\sigma_u$ , la faible variation de  $\sigma_u$  imposée par l'expérience n'a que peu d'influence.

En résumé,  $V_n$  ne dépendant ni de  $|\tau|$  (théoriquement), ni de  $\sigma_n$  (expérimentalement),  $V_n$  ne dépend que de la température par la dépendance des modules élastiques c'est à dire assez peu en dehors des transitions.

Ainsi  $V_n$  est essentiellement constant;  $V_n=400 \text{ \AA}^3$ .

Donc,  $V_n=400 \text{ \AA}^3$  à la pression atmosphérique.

En outre, les relations (III.1-6) (III.1-7) et (III.1-8) du paragraphe précédent établissent que:

$$V_p = V_n = V_{u,t} - V_{u,c}$$

Or, à pression atmosphérique, nous avons déterminé au chapitre II, les valeurs des volumes d'activation en traction et en compression, la valeur du volume d'activation en traction à 20°C étant obtenue par extrapolation de la courbe d'évolution du volume avec la température.

Nous avons mesuré à pression atmosphérique :

$$(V_{u,t} - V_{u,c})_{Patm} = 400 \text{ \AA}^3$$

Nous voyons que ceci est en excellent accord avec la mesure complètement indépendante effectuée précédemment.

Nous avons donc établi que :

$$V_p = (V_{u,t} - V_{u,c})_{Patm} = 400 \text{ \AA}^3$$

Ce résultat, confirme l'hypothèse selon laquelle  $V_p$  est indépendant de la pression de confinement  $P$ .

Nous allons ajouter à ces résultats les résultats issus des sauts de vitesse qui nous permettrons de poursuivre notre discussion.

### III.2-b Sauts de Vitesse

Nous voulons effectuer un saut de vitesse à pression  $P$  constante et mesurer d'après l'équation (III.1-4) les variations,  $\left(\frac{\Delta \ln \dot{\epsilon}}{\Delta |\sigma_u|}\right)_{T,P}$ , ceci est réalisé expérimentalement en effectuant une variation  $\Delta \dot{\epsilon}$  et en mesurant la variation  $\Delta \sigma_u$  correspondante.

Nous pouvons comme précédemment en nous référant aux relations (III.1-6) et (III.1-7) obtenir :

$2V_{u,c} = V_c - V_n$ , avec  $V_c$  dépendant de la température et du cisaillement,  $V_c(T, |\tau|)$  et, d'après les résultats précédents,  $V_n$  ne dépendant que de la température,  $V_n(T)$ .

Théoriquement,  $V_{u,c}$  ne devrait donc pas dépendre de la pression  $P$ .

Nous allons, d'après les relations (III.1-4) et (III.1-6), mesurer directement la quantité  $2V_{u,c}$  lors de notre essai de saut de vitesse.



$\alpha$ - mode opératoire

La mise en pression de l'enceinte est réalisée selon la procédure décrite dans l'annexe 2. L'échantillon est ensuite déformé à la vitesse  $\dot{\epsilon}_1$  jusqu'au seuil d'écoulement  $\sigma_{a1}$ . Tout en maintenant la pression constante, nous effectuons le saut de vitesse de  $\dot{\epsilon}_1$  à  $\dot{\epsilon}_2$  et observons une variation de la contrainte appliquée à l'échantillon qui se stabilise à une valeur  $\sigma_{a2}$ .

$\beta$ - résultats

Une augmentation de la vitesse de déformation donne lieu à une augmentation de la contrainte. Celle-ci passe par une valeur maximum et décroît pour atteindre une valeur constante. Nous noterons ces deux niveaux de contrainte SB (sommet de la bosse) et CB (creux de la bosse).

Une diminution de la vitesse, quant à elle, donne lieu à une diminution de la contrainte mais ne fait pas apparaître de régime transitoire : la contrainte décroît jusqu'à atteindre une valeur constante.

Nous présentons dans le tableau III-7 les résultats obtenus à 20°C.

Nos résultats montrent qu'après le premier saut, nous obtenons des valeurs de  $V_{u,c}$  très différentes et très dispersées, sauf pour les sauts effectués vers le bas. De ce fait, nous ne prendrons en compte que le premier saut et les sauts effectués vers le bas.

Les sauts de vitesse vers le haut perturbent la structure de l'échantillon d'où le régime transitoire observé et les mesures de volume incertaines. Le premier saut est sans doute le plus fiable. Par contre, les sauts effectués vers le bas sont assez proches des essais de relaxation de contrainte, le passage de 100  $\mu\text{m}/\text{min}$  à 10  $\mu\text{m}/\text{min}$  a sans doute pour effet de geler la structure ce qui explique nos résultats plus cohérents.

Nous observons une valeur de  $V_{u,c}$  proche de 400  $\text{\AA}^3$  aussi bien pour  $P=200$  MPa que pour  $P=150$  MPa.

$\sigma_u$ (MPa)	Pression (MPa)	$\dot{\epsilon}_1 \rightarrow \dot{\epsilon}_2$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	$\Delta\sigma_u$ (MPa)	$2V_{u,c}$ ( $\text{\AA}^3$ )
162	200	100→10	-23	<b>809</b>
		10→100	+37 (SB)	503
			+25 (CB)	745
		100→5	-30,5	<b>794</b>
		5→100	+57 (SB)	425
			+44 (CB)	550
156	150	20→100	+14,5	<b>897</b>
		20→100	+19,5 (SB)	667
			+11,6 (CB)	1122
		100→10	-23,9	<b>779</b>
		10→20	+19,9	281
		20→100	20,2 (SB)	644
			9,8 (CB)	1328

Tableau III-7 : Valeurs de  $V_{u,c}$  obtenues à 20°C grâce aux sauts de vitesse

Par ailleurs, à la pression atmosphérique, nous mesurons :

$$V_{u,c}=380 \text{ \AA}^3.$$

Nous pouvons donc estimer que  $V_{u,c}$  est indépendant de la pression P.

Nous en déduisons que  $V_{u,t}=V_{u,c}+V_n=800 \text{ \AA}^3$ , ce que nous vérifions à la pression atmosphérique.

En effet, cette valeur est égale à la valeur obtenue par extrapolation de la courbe d'évolution du volume d'activation en traction avec la température à pression atmosphérique.

En conclusion, d'après les résultats précédents,  $V_n$  ne dépend que de la température T et  $V_{u,c}$  est indépendant de la pression P, ce qui implique, d'après la relation :

$2V_{u,c} = V_c - V_n$ , que  $V_c$  ne dépend pas ou peu de la pression  $P$  c'est à dire de la contrainte normale  $\sigma_n$ .

Ce résultat confirme l'analyse théorique présentée précédemment dans laquelle nous avons trouvé que  $V_c$  n'est fonction que des variables température et cisaillement :  $V_c(T, |\tau|)$

Remarque :

Notre polyester semble être altéré par la diffusion du milieu de confinement (l'huile) lors des essais effectués en température. Les résultats obtenus pour les sauts de pression et de vitesse à 40°C et 60°C montrent une grande dispersion et peu de cohérence. Nous les présentons toutefois en annexe 5.

Pour réaliser les essais en température, il faudrait gagner les échantillons avant déformation de façon à les protéger d'une éventuelle diffusion d'huile.

#### IV. CONCLUSIONS

Nous avons montré dans ce chapitre que notre polyester ayant des contraintes d'écoulement différentes en traction et en compression ne peut être décrit par un critère de plasticité à un paramètre. Nous avons montré à l'aide d'essais de compression sous pression de confinement que le critère de plasticité de Coulomb approche le mieux nos résultats expérimentaux. Le comportement plastique du polyester étudié est ainsi caractérisé par deux paramètres, par exemple à 20°C par le couple  $S=44$  MPa et  $\mu=0,10$ .

Nous avons proposé une modélisation de la loi de comportement de notre matériau en supposant que la contrainte peut être décomposée suivant une composante normale  $\sigma_n$  et une composante de cisaillement  $\tau$ , ceci implique une décomposition analogue du volume d'activation suivant les mêmes directions, respectivement,  $V_n$  et  $V_c$ .

Nous avons montré à l'aide des essais de sauts de pression que  $V_n$  ne dépend que de la température,  $V_n(T)$ , et des sauts de vitesse que  $V_c$  dépend de la température et du cisaillement,  $V_c(T,|\tau|)$ . Ceci vérifie, à 20°C, l'analyse théorique que nous avons développée sur les dépendances respectives des deux grandeurs  $V_n$  et  $V_c$ . Ces essais sont encourageants et n'entrent pas en contradiction avec le modèle que nous avons proposé.

Dans notre analyse, nous avons supposé en première approximation que dans la loi d'Arrhénius,  $\dot{\epsilon} = A \exp\left(-\frac{\Delta G(\sigma, T)}{kT}\right)$

A était une constante.

Or nous pouvons remarquer que :

$$d\Delta G = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{\sigma_n, |\tau|} dT - V_n d\sigma_n - V_c d|\tau|, \text{ donne par intégration,}$$

$$\Delta G = \Delta G_0 - V_n \sigma_n - V_c |\tau| = kT \ln\left(\frac{A}{\dot{\epsilon}}\right)$$

$$|\tau| = \frac{\Delta G_0}{V_c} - \frac{kT}{V_c} \ln\left(\frac{A}{\dot{\epsilon}}\right) - \frac{V_n}{V_c} \sigma_n$$

Cette expression n'est autre que l'expression du critère de Coulomb :

$$|\tau| = S(T) - \mu\sigma_n, \text{ où } \mu = \frac{V_n}{V_c}$$

Nous pouvons remarquer que dans notre cas, le rapport  $V_n/V_c$  est égal à 1 et est différent de la valeur que nous avons déterminée pour  $\mu$  à l'aide des essais de compression sous pression :  $\mu=0,10$ .

Ainsi, l'approximation que nous avons faite ( $A=\text{constante}$ ), nous donne accès dans nos essais, non pas à de vrais volumes d'activation, mais seulement à des volumes apparents; ce qui ne nous permet pas de vérifier le critère de Coulomb c'est à dire l'égalité  $V_n/V_c=\mu$ .

Les prolongements de ce travail seront d'essayer de tenir compte des éventuelles dépendances des paramètres  $A$  ou encore  $V_n$  et  $V_c$ , que nous avons considérés constants dans nos calculs, afin de vérifier le critère de Coulomb grâce aux essais de sauts de pression et de sauts de vitesse.

D'autre part, nous pourrions également vérifier la dépendance de  $V_n$  et  $V_c$  avec  $|\tau|$  et  $\sigma_n$  à différentes températures.

De plus, la régulation de la pression pourrait être améliorée en concevant un système de régulation automatique de la pression lors des sauts, au lieu d'une régulation manuelle.

Nous avons également remarqué que les sauts de vitesse effectués vers le bas donnent des résultats cohérents et donc, en particulier, que les essais de relaxation de contrainte sous pression sont envisageables.

## BIBLIOGRAPHIE

1. A. S. Wronski, M. Pick, J. Mater. Sci., **12**, 28, (1977)
2. R. A. Duckett, A. M. Zihlif, Egypt. J. Phys., **6** (1), 59, (1975)
3. A.W. Christiansen, E. Baer, S. V. Radcliffe, Phil. Mag., **24**, 451, (1971)
4. D. R. Maers, K.D. Pae, J. A. Sauer, J. appl. Phys., **40**, 4229, (1969)
5. S. K. Bhateja, K. D. Pae, J. Polym. Sci., C, **16**, 2981, (1967)
- 6.. H. Tresca, Compt. Rend., Acad. Sci., Paris, 59, (1864)
7. R. Von Mises, Gott. Nach., Math. Phys., Klasse, 583 (1913)
8. P. W. Bridgman, Physics of high pressure (G. Bell & Sons, Ltd., London, 1952); Studies in Large Plastic Flow and Fracture (McGraw-Hill Book Co. , New York, 1952)
9. P. B. Bowden, "The Physics of Glassy Polymers", edited by R. N. Haward (Applied Science, London, 1973) p284
10. J. C. Bauwens, J. Polym. Sci., **A-2 8**, 893, (1970)
11. S. S. Sterstein, L. Onghin, A.C.S., Polym. Prep., **10**, 1117, (1969)
12. R. M. Caddell, R. S. Raghava, A. G. Atkins, Mater. Sci. Eng., **13**, 113, (1974)
13. C. A. Coulomb, Mem. Math. et Phys., **7**, 343, (1773)
14. P. B. Bowden, J. A. Jukes, J. Mater. Sci., **7**, 52, (1972)
13. D. C. Drucker, W. Prager, Quart. Appl. Math., **8** (2), 157, (1952)
15. I. M. Ward, J. Mater. Sci., **6**, 1397, (1971)
16. A. S. Argon, R. D. Andrews, J. A. Codrick and W. Whitney, J. appl. Phys., **39**, 1899, (1968)
17. P. B. Bowden, J. A. Jukes, J. Mater. Sci., **3**, 183, (1968)

**BIBLIOGRAPHIE**

18. B. Paul, "Macroscopic criteria for plastic flow and brittle fracture" in "fracture II ", édité par H. Liebowitz (Academic Press), p. 313 (1968)
19. J. C. M. Li, J. B. C. Wu, J. Mater. Sci., **11**, 445, (1976)
20. R. H. Sigley, A. S. Wronski, T. V. Parry, J. Mater. Sci., **26**, 3985, (1991)
21. R. S. Raghava, R. M. Cadell, G. S. Y. Yeh, J. Mater. Sci., **8**, 225, (1973)

# *Chapitre IV*

**APPLICATION À UN COMPOSITE  
POLYÉTHYLÈNE POLYESTER**



I MATÉRIAUX

I.1 Matrice :

I.2 Fibres :

II TECHNIQUES DE MISE EN ŒUVRE

II.1 Technique du moule "ouvert"

II.2 Enroulement filamentaire

II.3 Comparaison des techniques de mise en œuvre

II.4 Comportement des différentes fibres à la mise en œuvre

III. ANALYSE MÉCANIQUE DYNAMIQUE

IV. ESSAIS DE DÉFORMATION À VITESSE CONSTANTE

IV.1 Résultats préliminaires

IV.2. Essais de compression

V. FLUAGE EN COMPRESSION

V.1 Effet du traitement des fibres

V.2.Effet de la température

V.3 Effet de la déformation

V.4 Effet du vieillissement de la matrice

V.5 Effet de la charge

V.6 Discussion

VI. CONCLUSIONS

BIBLIOGRAPHIE

Les résultats sur la plasticité de notre résine polyester obtenus aux chapitres précédents ne la caractérisent pas dans sa configuration d'usage c'est-à-dire lorsqu'elle est utilisée comme matrice dans des composites contenant 60 % de fibres.

Bien que la matrice ne représente qu'une fraction volumique restreinte, elle est le constituant primordial dans le composite pour les propriétés de déformation plastique. C'est en effet dans la matrice que sont nucléés les premiers défauts de plasticité. Ceux-ci se développent ensuite dans le matériau et amènent souvent très rapidement à la rupture de l'échantillon.

Il est donc nécessaire de bien connaître les propriétés de la matrice afin de mieux comprendre celles du composite.

Ce chapitre fait l'objet de l'application du polyester précédemment étudié comme matrice d'un matériau composite renforcé de fibres de polyéthylène.

Dans ce chapitre, nous présenterons les fibres de renfort de notre matrice polyester ainsi que les différentes techniques de mise en œuvre utilisées pour l'élaboration des composites unidirectionnels.

Nous évaluerons ensuite les propriétés mécaniques du composite obtenu et essayerons d'établir une corrélation entre les propriétés du composite et celles de la résine pure.

## I MATÉRIAUX

### I.1 MATRICE POLYESTER:

La résine polyester utilisée est la résine présentée et étudiée au cours des chapitres I, II, et III.

L'élaboration de composites requiert un système catalytique permettant à la résine de conserver pendant un temps suffisant (par exemple, temps d'enroulement filamentaire d'une heure) une viscosité relativement peu élevée de façon à permettre une bonne imprégnation des fibres.

Des formulations du système catalytique permettant d'obtenir de telles conditions sont les suivantes :

- pour la technique du "moule ouvert" (leaky mould technique"), 0,2 % d'octoate de cobalt et 1,6 % de peroxyde de méthyl-éthyl-cétone

- pour l'enroulement filamentaire, nous avons ajouté, en plus du système catalytique précédent, 300 ppm de parabenzoquinone à notre résine. Ceci assure un temps d'enroulement suffisant, d'environ deux heures, avant l'augmentation de la viscosité de la résine.

### I.2 FIBRES

#### I.2-a présentation de la fibre de polyéthylène haut module (HMPE)

Les fibres de polyéthylène que nous avons utilisées sont commercialisées par la société italienne S.N.I.A. FIBRE sous le nom "TENFOR". La fibre de polyéthylène est un matériau biphasé constitué d'une phase cristalline et d'une phase amorphe : élastomère à température ambiante. Elle est produite à partir d'un polyéthylène linéaire fondu ( $M_w=130000$ ,  $M_n=12000$ ) qui est étiré à chaud à un taux d'étirage final de 30. La densité de la fibre (0,964) correspond à un taux de cristallinité en volume de 76%. Une étude en calorimétrie différentielle (DSC) avec une vitesse de chauffe de 20°C/mn a permis de fixer la température de fusion à 130 °C et l'enthalpie de fusion à 250 J/g. De plus une étude en dilatométrie a mis en évidence la présence d'une rétraction possible de la fibre à partir de 50 °C.

Les tableaux IV-1 et IV-2 permettent de situer la fibre Snia par rapport à d'autres fibres de polyéthylène (tableau IV-1) obtenues par filage à partir d'un polyéthylène fondu, et par rapport aux fibres de renfort les plus couramment utilisées (tableau IV-2).

Type Fibre	Taux d'étirage	Contrainte Rupture (GPa)	Module D'Young (GPa)	Diamètre Filament ( $\mu\text{m}$ )	Mw	Mn
Celanese	30	1	50	15	61000	18000
Snia	30	1,2	60	13	130000	12000
Tekmilon	50	1,9	80	38	700000	54000

Tableau IV-1 : d'après Ward [1]

Propriétés Type Fibre	Module D'Young (GPa)	Contrainte Rupture (GPa)	Densité	Module spécifique (GPa)	Contrainte spécifique (GPa)	Maximum température travail ( $^{\circ}\text{C}$ )
Carbone	250	3,6	1,8	139	2	>1500
Verre	75	3	2,54	30	1,2	250
Kevlar	152	3	1,45	85	2,1	200
Snia	60	1,2	0,96	62,5	1,25	130

Tableau IV-2 : d'après Ward [2], valeurs obtenues en traction à vitesse de déformation constante de 0,1 s-1 à température ambiante.

Grâce à sa faible densité (tableau IV-2), la fibre de polyéthylène présente des qualités spécifiques supérieures à celles de la fibre de verre en particulier un module spécifique qui se rapproche de celui de la fibre de Kevlar. Sa température maximale de travail est un handicap à son utilisation dans les composites en tant que renfort ; lors de la réalisation des composites à base de résine thermodurcissable, on se heurte aux problèmes d'échauffement liés à l'exothermie de la réaction et au choix de la température de post-cuisson.

Par rapport à d'autres fibres de polyéthylène, la fibre Snia offre des qualités moyennes, cependant elle présente, par son coût de production peu élevé par comparaison avec celles obtenues à partir d'un gel, un côté très attrayant.

Cependant de part son inertie chimique et l'absence de tout groupement polaire, la fibre de polyéthylène présente une mauvaise adhérence avec les résines.

Pour remédier à ces inconvénients, différentes techniques de traitement de la fibre ont été développées. En particulier, l'équipe du professeur Ward a utilisé, dans le cadre de ce travail, des plasmas d'oxygène et l'irradiation gamma sous acétylène. L'avantage du traitement plasma est qu'il conserve les propriétés mécaniques en volume tout en améliorant les qualités de surface (mouillabilité, compatibilité, résistance,...).

#### I.2-b Différents Traitements de la fibre

Les bobines de fibres fournies par l'équipe du professeur Ward sont des fibres traitées plasma, des fibres irradiées gamma et des fibres non traitées nous servant de référence. Ces bobines sont constituées de mèches composées chacune de 1580 filaments (1800 deniers) et ont une masse de 1 kg.

##### $\alpha$ - Conditions du traitement plasma sous oxygène

La surface de la fibre est traitée par plasma d'oxygène monoatomique. Vu les quantités importantes de fibres à traiter, ce traitement s'effectue en continu; la mèche est déroulée, passe dans l'enceinte contenant le plasma et en ressort après traitement. La durée du traitement est liée à la vitesse de passage de la mèche dans le plasma et à la longueur de l'enceinte.

Le traitement plasma se fait dans les conditions suivantes :

- Pression : 0,4 Torr
- Fréquence : 13,5 Mhz
- vitesse : 40 m/min
- Puissance: 120 W

Ce traitement est équivalent à une durée d'exposition de la mèche de une minute.

#### Effets du plasma d'oxygène sur la fibre de polyéthylène

Notre fibre de polyéthylène étant soumise uniquement à un traitement plasma sous oxygène, nous ne détaillons que ses effets. A titre de comparaison avec d'autres gaz, nous rappelons le travail de Ward et al [3] qui évaluent l'efficacité de quatre gaz sur l'adhésion d'une fibre de polyéthylène dans une résine époxyde; l'oxygène, deux gaz inertes (hélium, argon) et le fréon 14 (CF<sub>4</sub>). Ils concluent en classant les gaz suivant la qualité d'adhésion obtenue : O<sub>2</sub> > Ar > He > CF<sub>4</sub>.

Trois effets du traitement plasma sous oxygène sont identifiés comme étant des facteurs participant à l'amélioration de l'adhésion entre une fibre de polyéthylène et une matrice thermodurcissable.

Le premier effet résulte d'un changement de la chimie de surface de la fibre. Ce changement est rapide (quelques secondes) et génère des radicaux. Cette oxydation de la surface de la fibre fait augmenter l'énergie superficielle de la fibre. Ward [4,5] a montré que cette oxydation améliore la mouillabilité de la fibre.

Le deuxième effet présumé du traitement plasma est celui de la réticulation de la surface de la fibre. Le rayonnement UV émis par le plasma permet par arrachage d'atomes de créer des doubles liaisons qui favorisent la réticulation, mais qui provoque aussi quelques coupures de chaînes [4,5].

Le troisième effet est une augmentation de la rugosité. Le traitement plasma effectué sur des temps longs fait apparaître sur la surface de la fibre des micro-irrégularités dans lesquelles pourra pénétrer la résine [1,4,5,6].

En conséquence, le traitement plasma d'oxygène améliore les propriétés d'adhésion de la fibre à la matrice. Ceci a été vérifié expérimentalement [7] grâce à des essais de déchaussement sur monofilament de polyéthylène ("Pull-out").

L'une des particularités de ce traitement est qu'il a un effet limité à la surface de la fibre et qu'il n'affecte pas les propriétés volumiques [4,5] de la fibre, contrairement aux rayonnements X,  $\gamma$ , et aux faisceaux d'électrons.

$\beta$ - L'irradiation gamma sous acétylène :

La fibre est irradiée en utilisant une source de cobalt 60. Avant l'irradiation, le cylindre de traitement est rempli d'acétylène à la pression ambiante et irradié avec une dose (Mrad) définie. Ensuite, les échantillons sont recuits sous acétylène à 110 °C afin de faire disparaître les derniers radicaux libres.

Le traitement par irradiation se fait dans les conditions suivantes :

- Taux d'irradiation : 0,2 Mrad/heure
- Pression d'acétylène : approximativement 1 bar
- Température durant l'irradiation : 30°C
- Température du recuit : 110°C
- Durée du recuit : 2 heures

Les fractions de gel obtenues dépendent du nombre de doses appliquées (tableau IV-3). On peut remarquer que l'augmentation de la fraction de gel n'est pas une fonction linéaire du nombre de doses.

Nombre de doses	Fraction de gel (%)
1,5	61
3	68
5,2	75
6,1	79

Tableau IV.3 : Variation du taux de gel avec le nombre de doses appliquées (1 dose=1 Mrad)

Les effets de l'irradiation gamma

L'exposition des fibres de polyéthylène à des radiations de haute énergie cause la formation de radicaux libres dont les deux principaux effets sont la réticulation et la dégradation. Une réticulation importante requiert un temps d'exposition relativement long ce qui augmente la dégradation des fibres.

L'irradiation sous acétylène a pour avantage de favoriser la réticulation de la fibre : pour un même temps d'exposition, on obtient une réticulation plus élevée sous acétylène que par exemple sous vide [8] ou sous azote [9]. Ceci permet un temps d'exposition moins long et par conséquent une dégradation des fibres moins importante.

Dans le cas de composites unidirectionnels fibres HMPE résine époxyde, l'équipe du professeur Ward a montré, dans le cadre du projet Brite Euram, que la contrainte de rupture en cisaillement interlaminaire ("ILSS") augmente à partir d'un taux de gel de 60 %.

1.2-c Propriétés de traction des fibres

Les propriétés mécaniques des fibres HMPE ont été évaluées au laboratoire [7]. Les propriétés de traction obtenues sur monofilament ont été regroupées dans le tableau suivant.

Traitement Fibre	E (GPa)	contrainte rupture (MPa)	allongement rupture (%)
Non Traitée	51	310	11
Plasma 10 sec	49	280	11
Plasma 10 min	45	280	9
Irradiée 75 %	49	555	2,5
Irradiée 79 %	49	≥555	≤2,5

Tableau IV.4 : Propriétés de traction des fibres HMPE traitées et non traitées obtenues à vitesse de déformation constante de  $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , d'après (7)



Les matériaux constituant le composite étant présentés, nous allons décrire les techniques de mise en œuvre utilisées pour la réalisation du composite final.

## II TECHNIQUES DE MISE EN ŒUVRE

### II.1 TECHNIQUE DU MOULE OUVERT

Les composites obtenus par technique du "moule ouvert" nous ont été fournis par le laboratoire de Leeds (IRC in Polymer Science and Technology).

Cette technique implique l'utilisation d'un moule constitué de deux parties (moule et contre-moule) ouvert en ses extrémités [10].

Après avoir enduit le moule d'un agent de démoulage, une fine couche de résine est appliquée dans le fond du moule dans lequel sont alors disposées les fibres. La résine est ensuite versée sur les fibres, de façon à remplir le moule. Le contre-moule sur lequel est disposée une charge est alors mis en place.

Le moule est comprimé jusqu'à obtenir le composite d'épaisseur voulue. L'excès de résine est ainsi évacué par les extrémités libres du moule.

La polymérisation de la résine se fait dans le moule et ce n'est qu'après démoulage qu'une post cuisson de 2h à 80°C est effectuée sur les barreaux.

Les composites unidirectionnels obtenus grâce à cette technique ont les dimensions suivantes :

- 25×200×2 mm<sup>3</sup> contenant 7,5g de fibre,
- 20×200×6 mm<sup>3</sup> contenant 18 g de fibre

Le volume de fibres de ces composites est d'environ 54 % en volume.

L'inconvénient majeur de cette technique est le mauvais alignement des fibres qui sont libres de tout mouvement lors de la compression du moule. Cet inconvénient se fait d'autant plus sentir que le moule est grand. Cette technique de mise en œuvre est donc limitée à l'obtention de barreaux de faible largeur (<25 mm).

Pour pallier à cet inconvénient, nous avons réalisé des composites par enroulement filamentaire.

## II.2 ENROULEMENT FILAMENTAIRE

La réalisation de composites unidirectionnels par enroulement filamentaire a été effectuée à l'INSA de Lyon (Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires).

La technique d'enroulement filamentaire consiste à enrouler une mèche de fibres préalablement imprégnée de résine autour d'un support. Un schéma de principe est présenté sur la figure 1.

Cet appareillage est constitué :

- d'un système permettant d'ajuster une tension au stratifils
- d'un bac d'imprégnation
- d'une machine pour enroulement

Les caractéristiques de la machine d'enroulement sont les suivantes :

- vitesse de broche : 18 tr/min
- pas : 1 mm

Le moule d'enroulement est constitué :

- d'une partie centrale (ou âme) sur laquelle on a collé un tissu de Téflon.
- de deux flasques latéraux servant de cale d'épaisseur et de guide aux deux contre-plaques.
- deux contre-plaques, l'une supérieure, l'autre inférieure, de part et d'autre de la partie centrale.

Le moule étant fermé, les contre-plaques arrivent en butée sur les flasques latéraux. L'évacuation du trop plein de résine se fait par compression du moule. Pendant toute la durée de la polymérisation, une légère pression est appliquée sur le moule. Après une post-cuisson de 2 h à 80 °C, nous procédons au démoulage du composite.

Les plaques de composite obtenues ont les dimensions suivantes, 200×2×170 mm<sup>3</sup>.

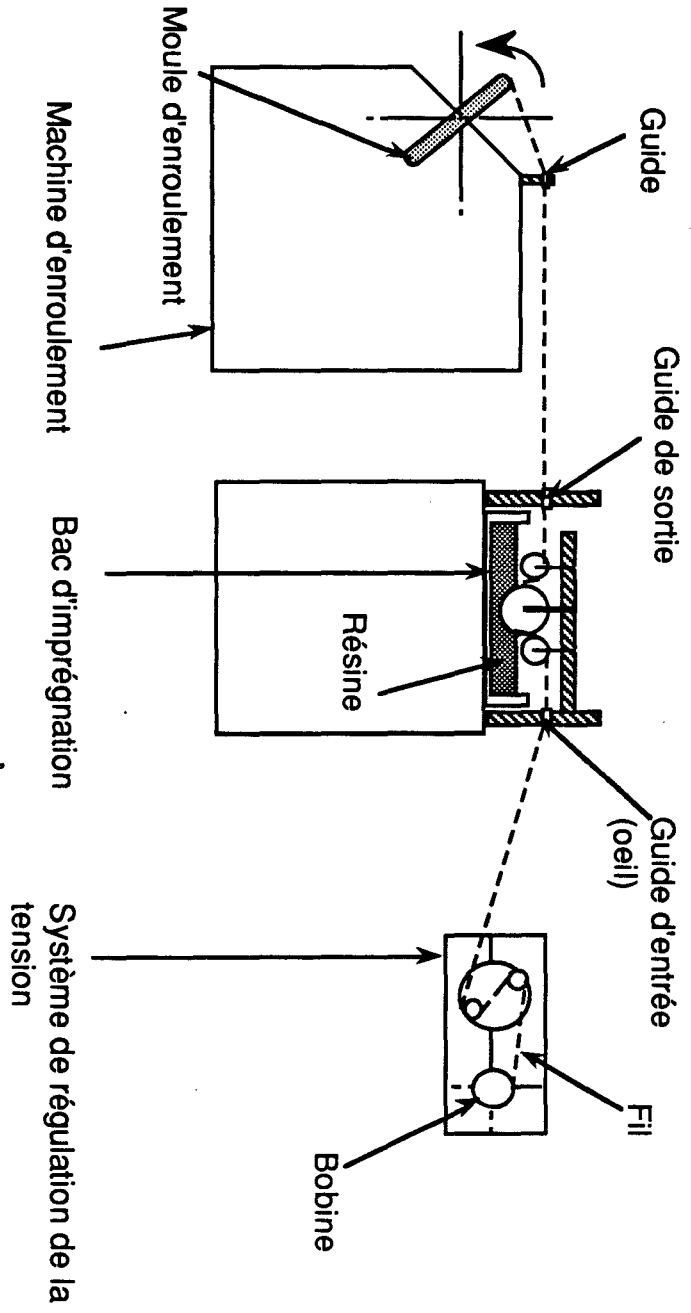


Figure 1 : Schéma de Principe de l'enroulement filamentaire

II.3 COMPARAISON DES TECHNIQUES DE MISE EN ŒUVRE

Notre objectif est de comparer les composites unidirectionnels élaborés suivant ces deux techniques différentes.

Ward et al ont montré [11] que la méthode de mise en œuvre des composites a une influence sur les propriétés des composites aux faibles déformations. Par exemple, pour des composites matrice époxyde-fibres HMPE, on peut différencier les composites élaborés par la technique du "moule ouvert", de composites préimprégnés pour lesquels on mesure des modules de flexion et de traction nettement plus élevés (de 30 %).

Nous avons mesuré les modules de flexion de nos composites et observé que les composites obtenus par enroulement filamentaire ont un module de flexion significativement plus élevé que celui des composites obtenus par technique du "moule ouvert" (tableau IV-5). Ceci est dû à un meilleur alignement des fibres.

Technique de mise en œuvre du composite	Traitement des fibres	Résine Polyester	Module de flexion (GPa)
technique du "moule ouvert"	Non traitées	M7110-I	18(a)
technique du "moule ouvert"	Non traitées	Cristic 272	18(b)
technique du "moule ouvert"	Non traitées	Cellobond A2785CV	17(b)
Enroulement filamentaire	Non traitées	M7110-I	30(a)
Enroulement filamentaire	traitées plasma	M7110-I	32(a)
Enroulement filamentaire	Irradiées (79 % de gel)	M7110-I	32(a)

Tableau IV-5 : Comparaison des modules de flexion obtenus selon la technique de mise en œuvre: (a) propriétés évaluées au laboratoire; (b) d'après N.H. Ladizeski et al [11].

La technique d'enroulement filamentaire possède ainsi plusieurs avantages par rapport à la technique du moule ouvert; elle permet un bon alignement des fibres, l'obtention d'une répartition beaucoup plus homogène des fibres et l'obtention de plaques (au lieu de barreaux) qui permettent l'évaluation des propriétés du composite suivant différentes orientations de fibres.

#### II.4 COMPORTEMENT DES DIFFÉRENTES FIBRES À LA MISE EN ŒUVRE

Lors du démoulage des composites, réalisés par enroulement filamenteux, contenant des fibres irradiées et non traitées, nous avons remarqué l'existence de fibres non imprégnées en surface des composites. N'ayant pas observé cela pour les composites traités plasma, nous supposons que les fibres irradiées (comme les fibres non traitées) ont une mouillabilité moins bonne.

D'autre part, les essais de déchaussement réalisés sur les fibres de polyéthylène irradiées ont montré une augmentation de l'adhésion moins nette que par traitement plasma, dont l'efficacité est clairement mise en évidence [7].

Ainsi, nos observations, comme celles de Masse [7], semblent montrer que le traitement des fibres par irradiation donne une adhésion fibre-matrice relativement moyenne.

Ceci doit néanmoins être nuancé car les conditions d'enroulement et celles de l'essai de déchaussement sont très différentes. Pour l'enroulement filamenteux, nous travaillons sur des mèches (contenant 1580 filaments) se déroulant relativement vite. Pour l'essai de déchaussement, une seule fibre, emprisonnée dans un bloc de résine, est concernée. En conséquence, le poids attribuable à la mouillabilité n'est sans doute pas le même dans ces deux expériences.

Après avoir mentionné les différences existant dans les composites, nous consacrons la suite de ce chapitre à la caractérisation mécanique de ceux-ci afin d'évaluer l'effet du traitement des fibres et l'influence des propriétés de la résine polyester sur la tenue de l'interface.

#### III ANALYSE MÉCANIQUE DYNAMIQUE

Les échantillons ont été découpés au laser (I.U.T. de Béthune) dans les barreaux et les plaques de composites traités plasma, irradiés 79 % et non traités. Les échantillons sont rectangulaires et ont pour dimensions :  $52 \times 2 \times 8 \text{ mm}^3$ .

Les essais dynamiques ont été réalisés à 1 Hz, dans un domaine de température de -80 °C à +120 °C en flexion 3 points, sur des échantillons présentant différentes orientations de fibres par rapport au pointeau de flexion (0°, 60° et 90°).

Grâce aux mesures dynamiques, des études ont révélé des différences de comportement entre des composites de nature différente. Par exemple, J. M. Kennedy et al [12] ont montré que pour des composites renforcés de fibres traitées plasma, le module de perte  $G''(\omega)$ , obtenu lors d'un essai de torsion à température ambiante, est inférieur de 20 % à toutes les fréquences à celui obtenu pour un composite comportant des fibres non traitées.

Nous avons montré au chapitre I, que notre polyester présente trois transitions;

Température (K)	T $\gamma$	T $\beta$	T $\alpha$
M7110-I	163	338	397

Tableau IV-6 : Position en température des transitions du polyester M7110-I à 1 Hz

D'autre part, les mesures réalisées au laboratoire [7] sur les fibres de polyéthylène non traitées et irradiées à 75 % ont montré que la transition  $\alpha$  se situe à 50 °C à 1 Hz et que l'irradiation effectuée sur les fibres ne semble pas modifier la position de cette transition [7].

Les spectres obtenus à 1 Hz pour les différentes orientations de fibres et les différents types de fibres sont présentés en Annexe 6.

#### a- effet de l'orientation des fibres

Pour une orientation des fibres à 0° et à 90°, nous n'observons pas d'effet du traitement des fibres.

- Pour une orientation des fibres à 0° (par rapport au pointeau de flexion), nous obtenons des modules de l'ordre de 4 à 5 GPa (pour une

température de 20°C) quelque soit le type de fibre. Ces modules sont de l'ordre de celui que nous avons mesuré pour la résine pure.

Pour cette orientation des fibres, générant des efforts perpendiculairement aux interfaces, nous observons une réponse typique de la matrice : les transitions  $\beta$  et  $\alpha$  y sont visibles aux températures raisonnables de  $T\beta=50^\circ\text{C}$  et  $T\alpha=100^\circ\text{C}$ .

- Pour une orientation des fibres à  $90^\circ$ , l'allure des spectres obtenus est différente de celle obtenue pour une orientation de  $0^\circ$ . Nous observons, sur la tangente de l'angle de perte, une nette transition aux alentours de  $45^\circ\text{C}$ . De plus, les modules mesurés sont de l'ordre de 30 à 40 GPa (pour une température de 20°C) pour les différents types de fibres. Ces modules sont de l'ordre de ceux mesurés par Masse [7] pour les fibres de polyéthylène traitées plasma et irradiées ayant un taux de gel de 75 %.

Pour cette orientation des fibres, il est raisonnable de supposer observer la réponse de la fibre. Ainsi le pic observé à  $45^\circ\text{C}$  serait dû au pic  $\alpha$  de la fibre, dont l'intensité correspond bien à celle de la transition  $\alpha$  de la fibre seule.

- Pour une orientation des fibres à  $60^\circ$ , nous observons des différences entre les traitements. Pour le composite traité plasma, nous observons un épaulement à  $45^\circ\text{C}$  plus marqué que pour les autres composites. Nous attribuons ce pic à la transition  $\alpha$  de la fibre de polyéthylène. Pour les composites non traités et irradiés (79 % de gel), cet épaulement est moins marqué et nous attribuons cet affaiblissement à un interface moins parfait.

En conclusion, on ne voit pas apparaître de pic de frottement supplémentaire dû à l'interface fibre-matrice pour les différentes orientations de fibres et les différents types de fibres. En outre, les transitions des différents constituants étant très voisines  $45^\circ\text{C}$  pour la fibre de polyéthylène,  $55^\circ\text{C}$  pour la transition  $\beta$  du polyester, il est difficile de les séparer dans le spectre observé. L'obtention de quantités raisonnables de matériau composite unidirectionnel dans des délais raisonnables aurait permis d'examiner la réponse viscoélastique du composite et d'évaluer en particulier les problèmes d'interface. Ce type d'approche s'est révélé fructueux pour la caractérisation des premiers stades de l'endommagement de composites unidirectionnels [13,14]

IV ESSAIS MÉCANIQUE À VITESSE DE DÉFORMATION CONSTANTE

IV.1 RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES

Les barreaux de composites unidirectionnels fournis par le laboratoire de Leeds sont de deux épaisseurs différentes : 2 mm (pour les essais de traction) et 6 mm (pour les essais de compression) ceci pour chaque traitement de la fibre, irradiée ayant au taux de gel de 65 % (barreaux de 6 mm) et 79% (barreaux de 2 mm), traitée plasma et non traitée.

L'effet du renforcement apporté par les fibres est particulièrement sensible sur le comportement en traction (figure 2). Nous avons mesuré la limite élastique en traction d'un échantillon composite non traité sollicité dans le sens des fibres c'est-à-dire à 0°. La limite élastique obtenue est de 210 MPa, pour une vitesse de déformation de  $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  à 25 °C, à comparer à la contrainte de rupture, de 57 MPa, de la résine pure. Le module de traction, obtenu pour une orientation de 0° des fibres par rapport à l'axe de sollicitation, s'élève à 20 GPa alors que celui de la résine pure est de 3,5 GPa.

Il nous a été impossible de mesurer la contrainte d'écoulement des composites traités plasma (élaborés par la technique du moule ouvert et par enroulement filamentaire). Pour une contrainte d'environ 300 MPa, nous avons observé un cisaillement dans les têtes de nos échantillons bien avant l'obtention de la contrainte d'écoulement, ceci quelque soit la géométrie de l'échantillon ou le système de préparation des têtes d'échantillons.

Une préparation d'échantillon du type NF-57-151 [15], permettrait peut être de réaliser les essais de traction en évitant le cisaillement prématuré des têtes d'échantillons. Cette technique [15] consiste à renforcer les têtes d'échantillon en insérant, lors de la mise en œuvre du composite par enroulement filamentaire, des tablettes de renfort au niveau des extrémités supérieures et inférieures de la plaque à chaque pli de l'enroulement.



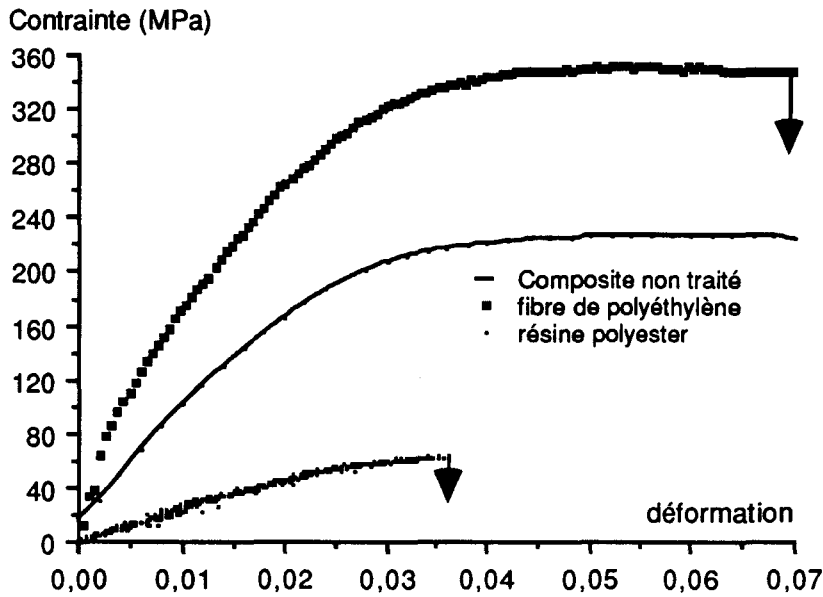


figure 2 : Courbes de traction de la fibre polyéthylène non traitée, de la résine polyester et du composite unidirectionnel sollicité à 0°, pour une vitesse de déformation constante de  $3.10^{-5}$  s<sup>-1</sup>

Nous avons donc limité notre étude du comportement mécanique du composite à des essais de compression sur les composites de 6 mm d'épaisseur fournis par le laboratoire de Leeds.

D'après les essais de déchaussement [7] réalisés sur des fibres irradiées, un taux de gel de 65 % n'est pas suffisant pour obtenir une bonne adhésion de la fibre à la matrice.

Nous avons en effet constaté que les échantillons réalisés avec ces fibres présentent un comportement mécanique en compression particulièrement fragile.

En conséquence, nous n'avons évalué les performances en compression que de deux sortes de composites comportant des fibres traitées plasma (composites traités plasma) et des fibres non traitées (composites non traités).

Malgré ces quelques restrictions, nous avons évalué les propriétés mécaniques de nos composites grâce à des essais de compression à vitesse de déformation constante et des essais de fluage en compression.

### III.2- COMPRESSION

Afin de différencier les composites contenant des fibres de traitement différent, nous avons effectué des essais de compression sur des échantillons parallélépipédiques de dimension :  $6 \times 6 \times 13 \text{ mm}^3$ .

Les essais ont été réalisés à température ambiante sur des échantillons présentant des orientations de fibres différentes de  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $45^\circ$  par rapport à l'axe de compression à une vitesse de déformation constante de  $3.10^{-5} \text{ s}^{-1}$

La figure 3 rassemble les courbes contrainte-déformation des composites traités plasma et non traités pour les différentes orientations de fibres. Nous observons la rupture des composites après quelques pour-cent de déformation seulement.

L'évaluation du comportement mécanique du composite montre que celui-ci présente une certaine fragilité lorsqu'il est sollicité en compression; quelque soit le type de fibre, le composite a une contrainte de rupture inférieure à la contrainte d'écoulement de la résine. Une orientation de  $0^\circ$  donne une contrainte de rupture de 80 MPa, à  $90^\circ$  une contrainte de rupture de 30 MPa et pour  $45^\circ$  une contrainte de rupture de 45 MPa alors que la contrainte d'écoulement de la résine est d'environ 100 MPa (figure 3).

De plus, nous observons (figure 3) que les orientations à  $45^\circ$  et  $90^\circ$  font apparaître les différences de traitement des fibres. Cet effet d'orientation est particulièrement sensible pour une orientation des fibres de  $45^\circ$  par rapport à l'axe de la sollicitation (figure 4). En effet la contrainte d'écoulement passe de 25 MPa pour des composites non traités à 45 MPa pour des composites traités plasma, tout en restant bien au dessous des 100 MPa de la résine pure. La tenue mécanique de l'interface est donc améliorée par le traitement plasma effectué sur les fibres.

L'augmentation d'adhésion obtenue grâce au traitement plasma des fibres est particulièrement visible pour d'autres essais mécaniques : les essais de fluage en compression à  $45^\circ$  de l'axe des fibres.

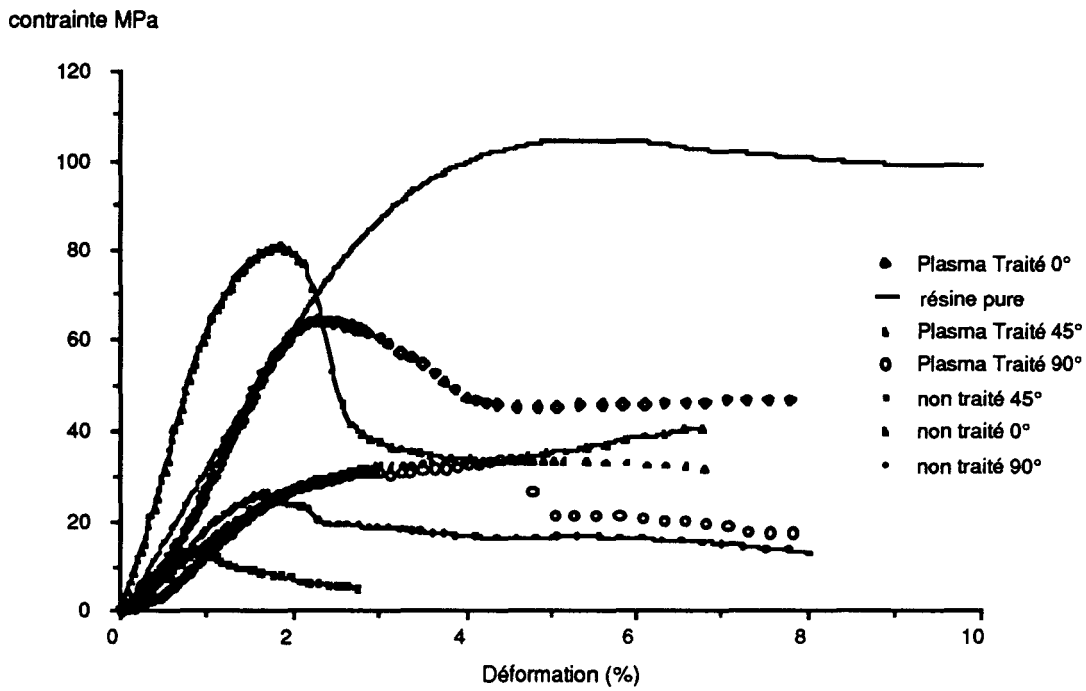


Figure 3 : Courbes contrainte-déformation pour des composites sollicités à 0°, 45° et 90° de l'axe des fibres

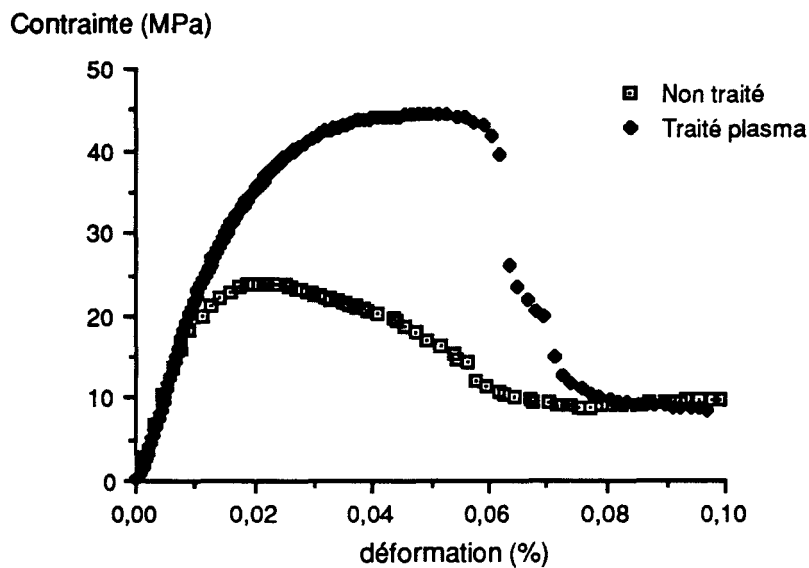


figure 4 : Courbe contrainte déformation obtenue, pour des composites sollicités à 45° de l'axe des fibres, lors d'un essai de déformation à vitesse de déformation constante de  $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

V. FLUAGE EN COMPRESSION

Nous avons effectué des essais de fluage en compression sur les composites traités plasma, irradiés (taux de gel de 65 %) et non traités fournis par le laboratoire de Leeds. Les échantillons sont parallélépipédiques de dimensions  $6 \times 6 \times 13 \text{ mm}^3$  et présentent une orientation de fibres de  $45^\circ$  par rapport à l'axe de compression.

Nous allons montrer dans cette partie que l'essai de fluage en compression à  $45^\circ$  permet de mettre en évidence :

- non seulement, les effets du traitement plasma qui améliore la tenue mécanique de l'interface fibre/matrice,
- mais aussi, l'influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique du composite.

V.1 EFFET DU TRAITEMENT DES FIBRES

Les essais de fluage ont été réalisés à température ambiante sur des composites traités plasma et non traités.

Les résultats obtenus pour une contrainte de fluage de 30 MPa sont présentés sur la figure 5.

Comme le montre cette figure, le traitement plasma de la fibre augmente de façon importante le temps de fluage. Pour des contraintes de fluage inférieures (20 MPa et 12 MPa), un effet analogue est observé.

Remarque :

Pour une contrainte de fluage de 30 MPa, nous avons observé la rupture quasi-instantanée des échantillons composites irradiés (ayant un taux de gel de 65 %). Pour des contraintes inférieures, 12 et 20 MPa, on observe une grande dispersion des résultats, mais pas de réelles différences par rapport au composite non traité. Ceci confirme la non amélioration de l'adhésion fibre-matrice obtenue par irradiation à cette dose.

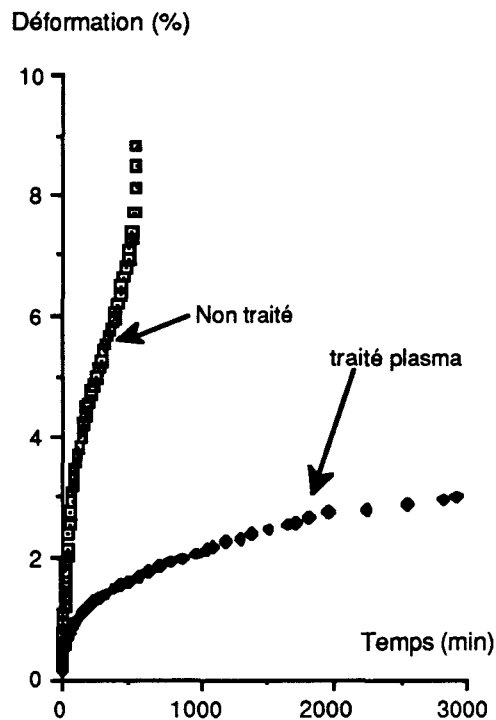


Figure 5 : Évolution de la déformation en fonction du temps lors d'un essai de fluage en compression pour des composites non traités et traités plasma, sous une contrainte de 30 MPa, sollicités à 45° de l'axe des fibres.

## V.2 INFLUENCE DE LA MATRICE SUR LES PROPRIÉTÉS DU COMPOSITE

Les essais de fluage en compression ont été menés sur les composites traités plasma. Les essais ont été effectués à différentes températures (20, 50 et 70 °C) pour différentes contraintes (30,20,15 et 12 MPa).

Comme nous l'avons fait au chapitre II-B pour l'étude du fluage de la résine polyester, nous allons présenter les résultats de fluage du composite de façon à mettre en évidence l'effet de la température, l'effet de la déformation, l'effet du vieillissement de la matrice polyester et l'effet de la charge.

Nous rappelons que l'interprétation du fluage repose sur une compétition entre deux phénomènes : la consolidation qui s'atténue avec la déformation et la restauration qui guérit la structure (chapitre II-B p 83). C'est dans ce contexte que sont observés les différents effets cités précédemment.

V.2-a effet de la température

Pour une contrainte de fluage de 12 MPa, la figure 6 montre l'effet de la température, qui au dessus de 50°C facilite nettement la déformation. Les figures présentant un effet analogue pour des contraintes de fluage de 30 MPa et 20 MPa, sont présentées en annexe 7.

Comme le montre la figure 6, la déformation obtenue au bout d'une durée de fluage de 50000 s est de 0,25 % à 20 °C alors qu'elle est de 4 % à 70 °C. L'augmentation de la déformation observée à 70°C est due à l'activation des mobilités moléculaires de la T $\beta$  du polyester ou de la T $\alpha$  du polyéthylène.

Pour toutes les charges et toutes les températures étudiées, le fluage n'est pas logarithmique. En effet, le tracé de la déformation en fonction du temps dans un diagramme log-log (figure 7), établit une loi de fluage de la forme :  $\epsilon = Bt^m$

Ceci implique qu'il existe, comme pour la résine (cf.chap. II-B p83), un mécanisme de restauration du matériau même à 20°C

La valeur de l'exposant m est déterminée par régression linéaire sur la partie linéaire des courbes représentant  $\ln(\epsilon)$  en fonction de  $\ln(t)$ .

La figure 8 rassemble les valeurs de l'exposant m, obtenues pour différentes contraintes de fluage, en fonction de la température. Cette figure montre que l'exposant m augmente avec la température c'est-à-dire que le matériau s'adoucit (ou encore que la consolidation diminue) et que la restauration devient plus active lorsque la température augmente.

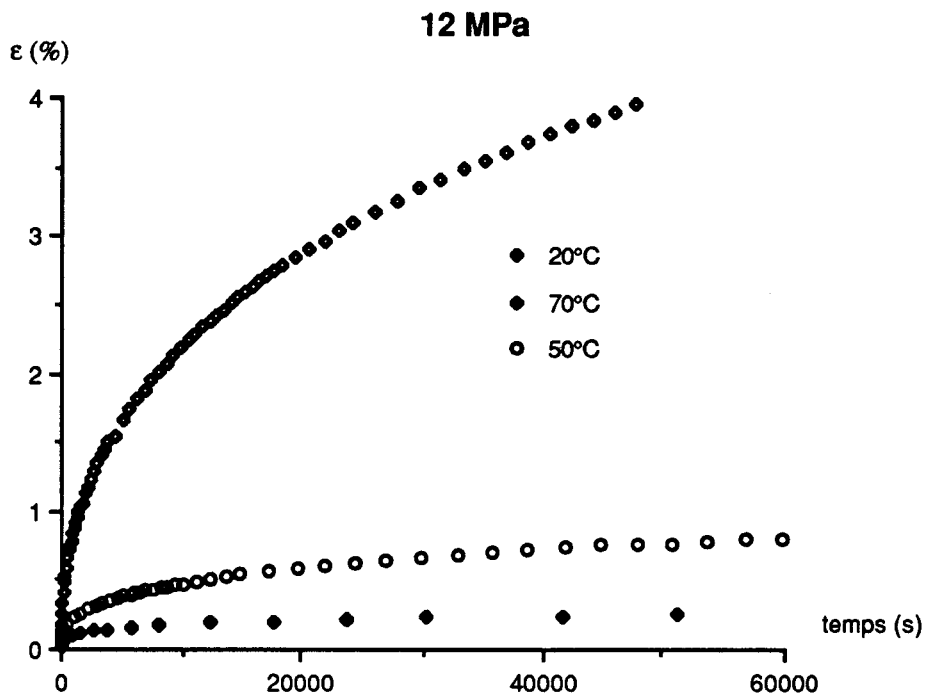


Figure 6 : Courbes de fluage en compression obtenues pour une contrainte de 12 MPa, à différentes températures.

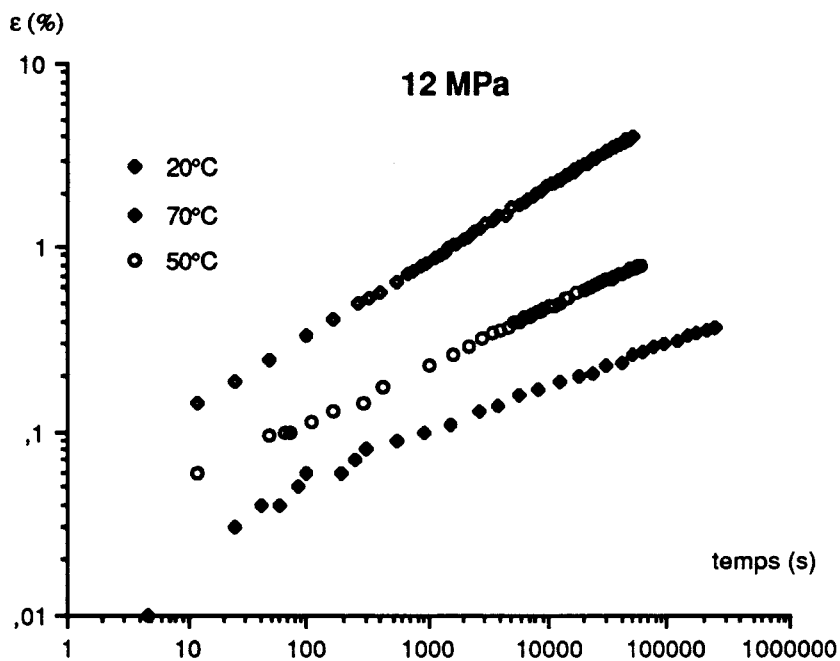


Figure 7 : Évolution de la déformation en fonction du temps, représentée dans un diagramme log-log, pour une contrainte de 12 MPa, à différentes températures.

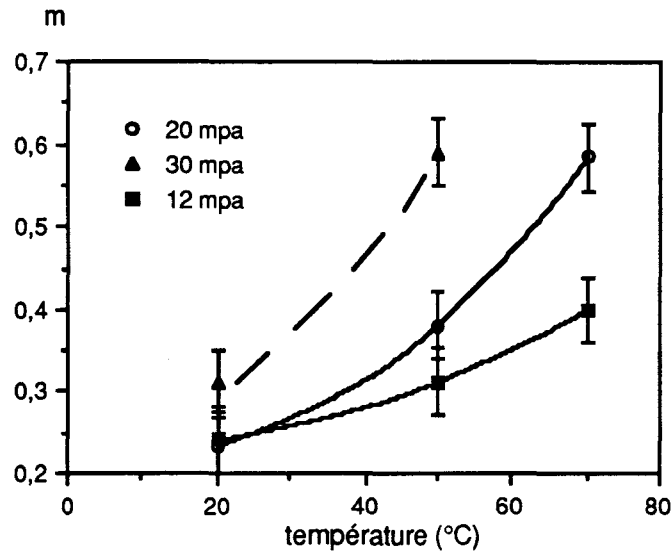


Figure 8 : Évolution de l'exposant m, de la loi de fluage  $\epsilon=Br^m$ , en fonction de la température, pour différentes contraintes.

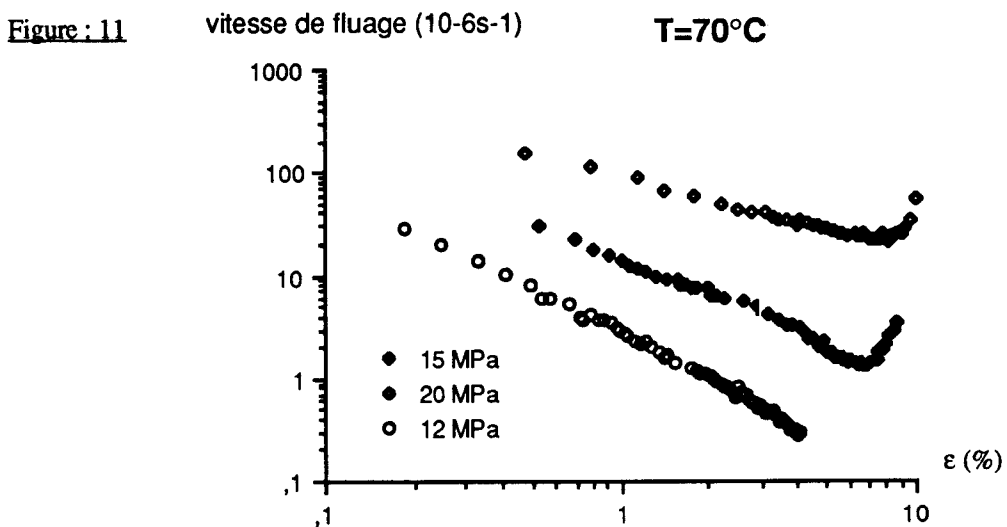
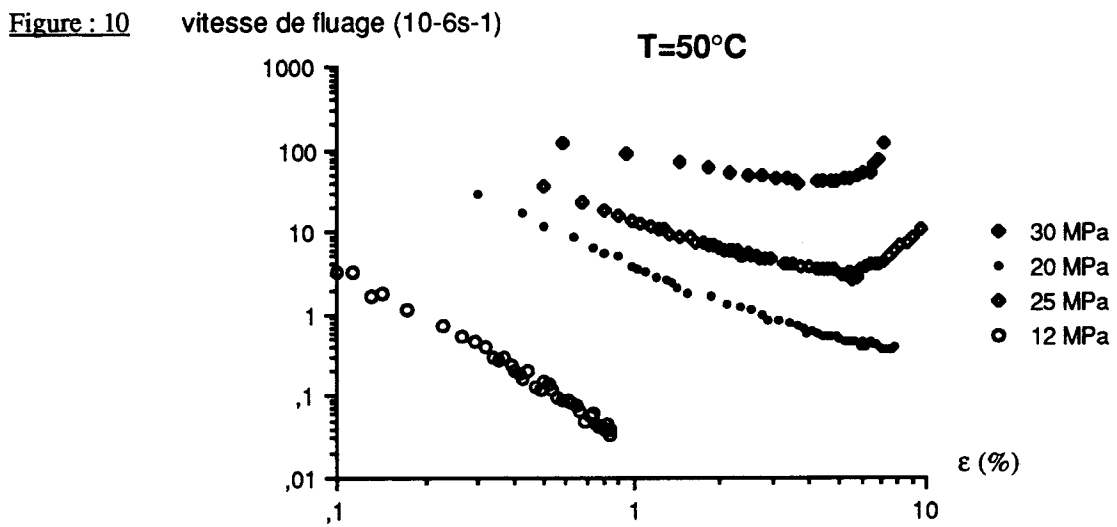
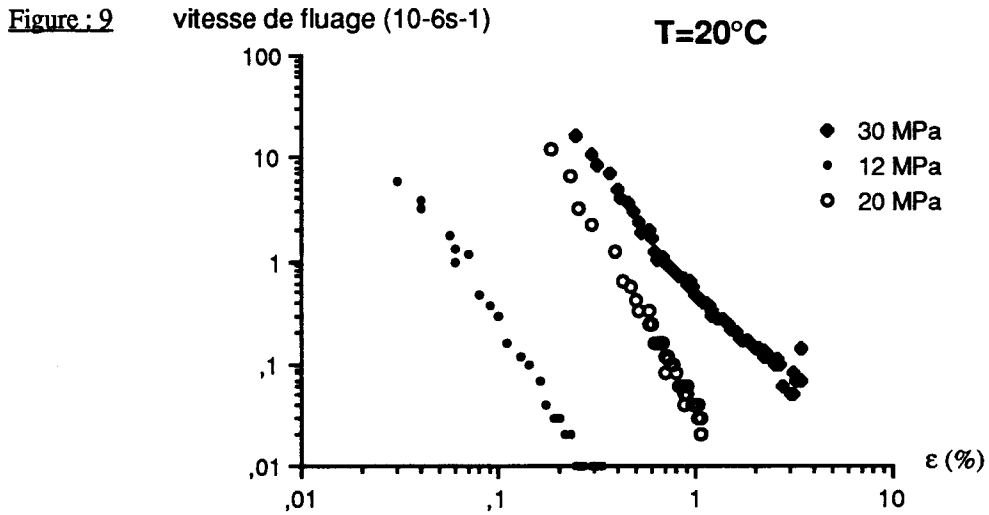
### V.2-b effet de la déformation

L'effet de la déformation observé sur la résine pure est de faire apparaître le fluage secondaire (équilibre entre consolidation et restauration), pour environ 2 à 3 % de déformation.

Pour le composite, à 20°C (figure 9), la consolidation reste forte. Même à une contrainte de 30 MPa pour laquelle la déformation correspond à une consolidation déjà moins forte, nous n'observons pas d'équilibre entre consolidation et restauration, mais seulement un endommagement du composite.

Par contre, à 50°C, nous observons un fluage secondaire (figure 10). Nous remarquons que l'équilibre entre restauration et consolidation s'installe plus vite quand la contrainte est élevée; la consolidation plus faible à ce niveau de déformation, et la restauration plus importante à cette température favorisent de bonnes conditions d'apparition du fluage secondaire.





Figures 9,10,11 : Évolution de la vitesse de fluage en fonction de la déformation à différentes températures et pour différentes contraintes.

A 70°C, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, c'est le vieillissement de la matrice qui détermine la rupture de l'échantillon. Sous une contrainte de 20 MPa, le vieillissement apparaît pendant la durée de l'expérience et l'équilibre entre consolidation et restauration n'est pas observé. Nous observons le fluage tertiaire correspondant à la rupture de l'échantillon (figure 11).

Pour des contraintes plus faibles (12 MPa, figure 11), retardant le phénomène d'apparition du vieillissement (comme nous l'avons remarqué au chapitre II, p74), nous n'observons pas non plus de fluage secondaire; la consolidation étant encore trop forte, nous ne réalisons pas les conditions du fluage secondaire.

#### V.2-c effet du vieillissement

Le vieillissement physique de la résine polyester a été mis en évidence au dessus de 50 °C. Nous montrons ci dessous que ce phénomène peut également se produire dans le composite, comme un effet de la matrice, et être à l'origine de la rupture du matériau. Pour des températures plus basses (20 °C), la rupture de l'interface se produit sans doute en premier.

A 70 °C, les échantillons composites se cassent lors de l'essai de fluage en compression. Le fluage tertiaire qui apparaît avant rupture du matériau est sans doute dû à la propagation de fissures. Le temps d'obtention de la vitesse de fluage minimum est pris comme étant le temps nécessaire pour qu'il y ait nucléation des fissures. En raison des faibles niveaux de contrainte, nous pouvons supposer que le vieillissement de la matrice en est la cause. Pour vérifier cette hypothèse, il suffit de comparer, le temps au bout duquel le vieillissement fait ralentir la vitesse de fluage de la résine pure, à celui d'obtention du minimum de la vitesse de fluage, pour des conditions de fluage équivalentes (charge, vitesse).

A 70 °C, le temps d'obtention du minimum de vitesse est de 2000 s, pour une vitesse de  $2.10^{-5} \text{ s}^{-1}$  sous une contrainte de 20 MPa; et de 20000 s pour  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  sous 15 MPa (figure 12); pour des déformations de 6 % dans les deux cas. Ceci se compare assez bien au temps d'apparition du vieillissement physique dans la résine pure qui est de 2000 s pour une vitesse de  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et une contrainte de 21 MPa, et de 10000 s pour

$5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  et 18 MPa (figure 13); pour des déformations de 7 % dans les deux cas. On peut attribuer la nucléation des fissures dans le composite à une réduction des propriétés plastiques de la matrice, due au vieillissement, celle-ci devenant incapable de relâcher les concentrations de contrainte produites à l'interface fibre-matrice.

Pour une contrainte de 12 MPa, le temps d'apparition  $t_c$  du vieillissement est probablement supérieur à la durée de fluage et nous n'observons pas la rupture du composite.

Remarque :

A 50 °C, le temps d'obtention du minimum de vitesse de fluage ainsi que la rupture du matériau se produisent bien avant le temps d'apparition du vieillissement, probablement ici à cause de la rupture de l'interface. Dans ce cas, la durée de vie de fluage est trop courte pour que le vieillissement de la résine se produise.

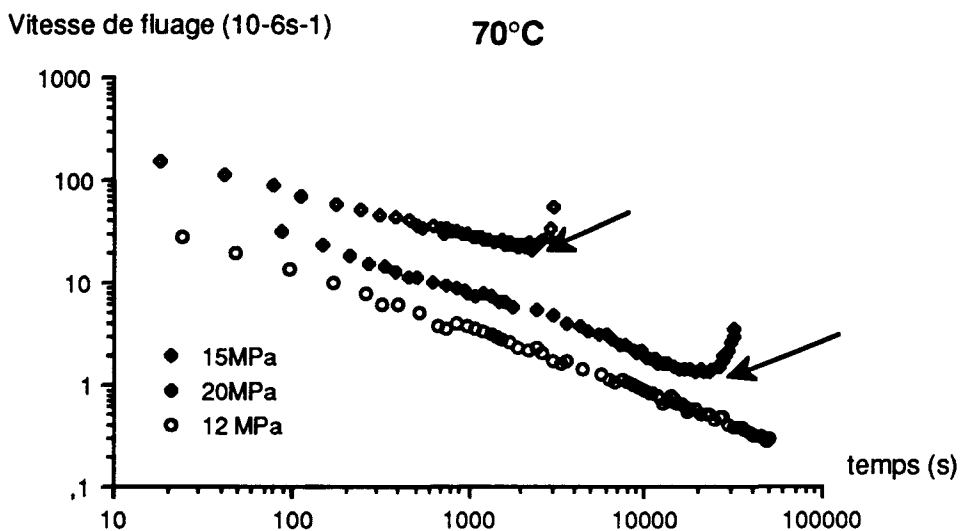


figure 12 : évolution de la vitesse de fluage en fonction du temps dans un diagramme log-log à 70°C, pour des composites traités plasma sollicités à 45° de l'axe des fibres, pour différentes contraintes: les flèches indiquent le minimum de vitesse, la déformation en fluage pour ces deux charges est de 0.06.

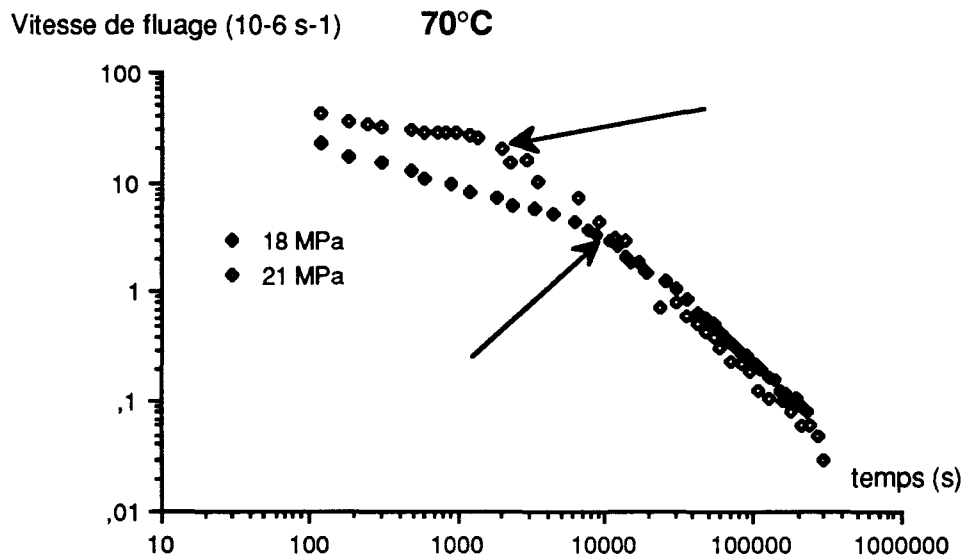


figure 13 : évolution de la vitesse de fluage en fonction du temps dans un diagramme log-log à  $70^{\circ}\text{C}$  et différentes contraintes, pour la résine pure; les flèches indiquent le changement de pente de la vitesse (apparition du vieillissement), la déformation en fluage mesurée en cet endroit est de 0,07 pour les deux charges

### V.2-d effet de la charge

La figure 14 illustre l'effet de la charge sur le comportement en fluage du composite.

A  $50^{\circ}\text{C}$ , par exemple, nous voyons que l'augmentation de charge augmente la déformation et diminue la durée de vie du composite qui se rompt pour des contraintes de 25 et 30 MPa. Ceci montre que l'augmentation de la contrainte donne une déformation plus grande en moins de temps que sous de plus faibles contraintes, c'est-à-dire que la consolidation faiblit lorsque la contrainte est plus élevée. En conséquence, la valeur de l'exposant  $m$  de la loi de fluage  $\epsilon = Bt^m$ , donne des valeurs plus élevées pour des contraintes fortes. C'est ce que montre la figure 15.

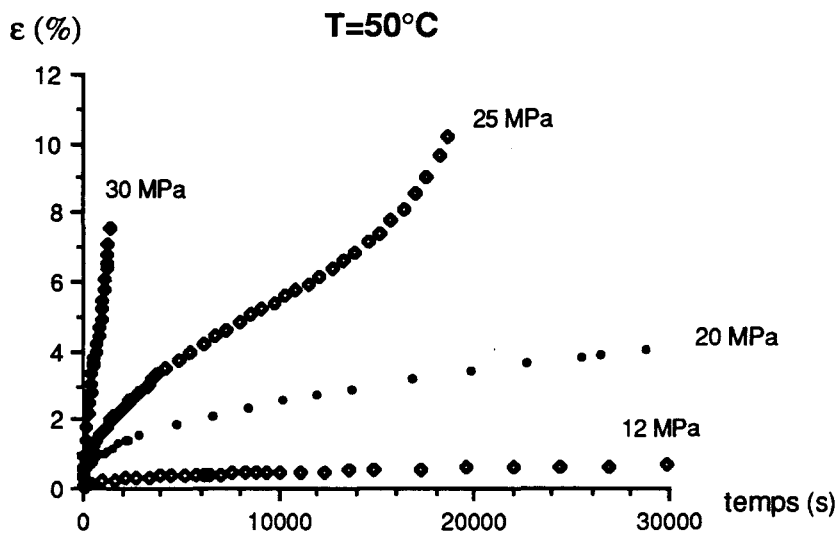


Figure 14 : Courbes de fluage obtenues à  $50^\circ\text{C}$  pour différentes contraintes

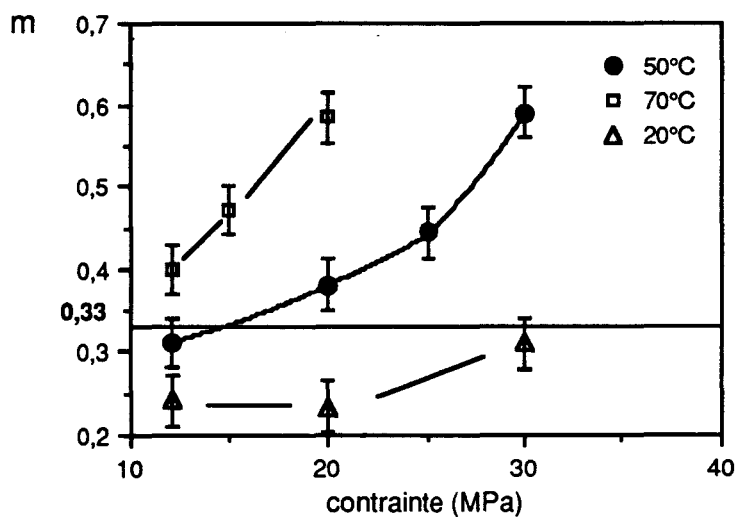


Figure 15 : Évolution de l'exposant  $m$  de la loi de fluage  $\epsilon = Bt^m$  en fonction de la contrainte de fluage pour différentes températures

V.2-e Discussion

Comme nous l'avons vu précédemment, les cinétiques de fluage de la résine pure et du composite sont toutes deux de la forme  $\epsilon=At^m$ .

Les différences observées, dans le comportement en fluage de ces deux matériaux, résultent ainsi de l'influence combinée des paramètres A et m intervenant dans la cinétique de fluage.

L'étude du comportement en fluage de la résine pure a permis d'établir que l'exposant m, intervenant dans la cinétique de fluage, est révélateur de l'état de consolidation du matériau;  $m=1/3$  lorsque celle-ci est forte,  $m>1/3$  lorsque la consolidation diminue.

L'ajout de fibres dans la résine crée des interfaces considérées comme des éléments structuraux ne dépendant pas de la température. Nous précisons, ci dessous, le rôle joué par ces interfaces dans la déformation en fluage du composite.

La figure 16 représente les courbes de fluage de la résine pure et du composite à 20 °C pour une charge de 30 MPa. Cette figure montre qu'à 20 °C, température peu élevée, la déformation du composite est considérablement plus élevée que celle de la résine. Pour un temps de fluage de 150000 s la déformation du composite est en effet multipliée par 10.

Par contre, à 70 °C (figure 17), nous remarquons que les courbes de fluage du composite et de la résine sont assez proches.

La déformation supplémentaire observée pour le composite est attribuable à la présence des interfaces qui adoucissent donc le matériau. C'est ce que nous mettons en évidence en comparant l'évolution de l'exposant m, en fonction de la contrainte et de la température, pour le composite et la résine pure.

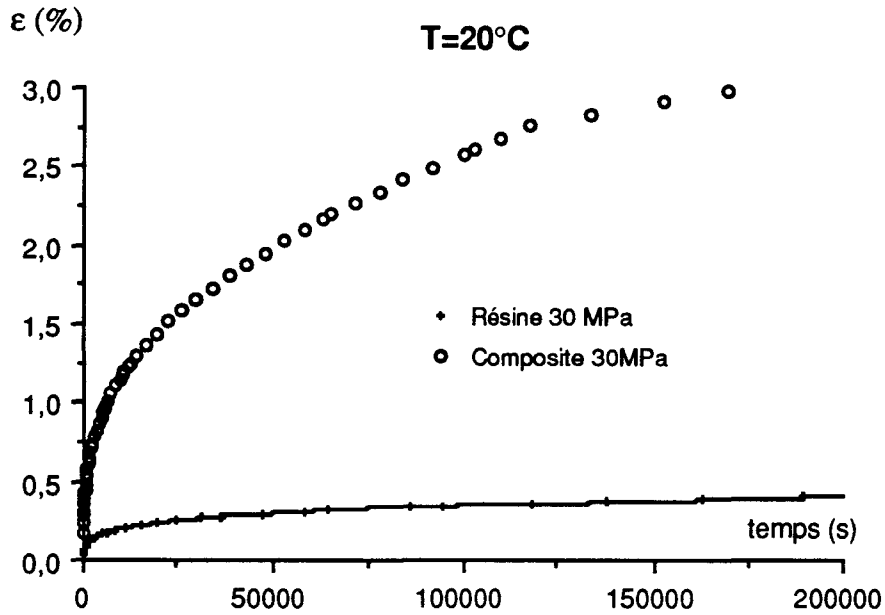


Figure 16 : Courbes de fluages obtenues pour le composite et la résine pure à  $20^{\circ}\text{C}$  pour 30 MPa

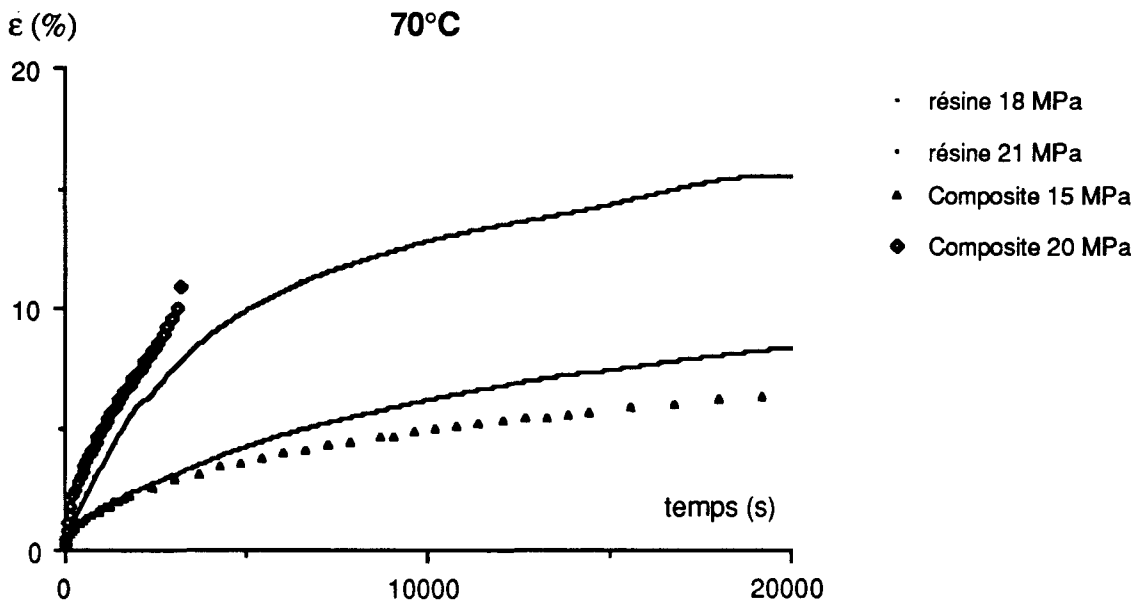


Figure 17 : Courbes de fluage obtenues pour le composite et la résine pure à  $70^{\circ}\text{C}$ , pour différentes charges

Les figures 18 et 19 montrent que, de façon générale, l'exposant  $m$  des deux matériaux augmente avec la contrainte, mais que l'exposant  $m$  relatif au composite augmente plus vite. A 20 et 50 °C, l'exposant  $m$  relatif au composite est supérieur à celui de la résine pure.

Une valeur supérieure de  $m$  est associée à une consolidation inférieure puisqu'on passe de  $m=1/3$  à  $m=1$  lorsque la consolidation passe d'une situation où elle domine la restauration à une situation où elle l'équilibre. De façon générale par ailleurs une consolidation plus faible s'observe lorsque s'accroît la déformation plastique; il en résulte donc que les valeurs supérieures de  $m$  observées sur le composite vont probablement de pair avec des valeurs supérieures de la déformation plastique dans la matrice. Celles-ci ne sont pas inattendues. Le rôle de l'interface est d'accommoder les gradients de déformation élastique dans la matrice et dans la fibre, dus à leur différence de constantes élastiques, et particulièrement, de relâcher les fortes déformations élastiques apparues dans la matrice.

Si par exemple, l'accommodation se faisait par endommagement de l'interface, c'est-à-dire par décollements, la déformation plastique de la matrice serait plus faible, et sa consolidation plus forte que celle de la résine pure. Il en résulterait un coefficient  $m$  inférieur dans le composite à ce qu'il est dans la résine pure, ce qui n'est pas observé.

Si au contraire l'interface émet vers la matrice des boucles de dislocation, y relâchant les contraintes et déformations élastiques apparues localement, la déformation plastique dans la matrice surpasse celle de la résine pure, sa consolidation y est moins forte et  $m$  doit être supérieur : c'est ce qui est observé (0,31 contre 0,24 pour une même contrainte de fluage, figure 18).



Figure 18 :

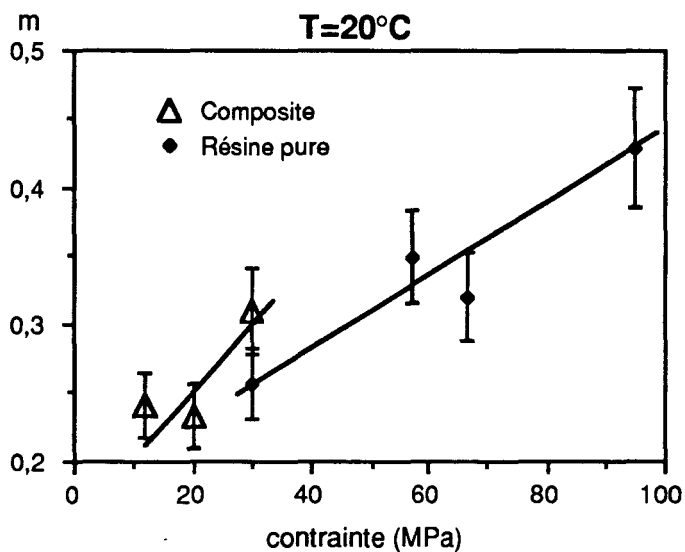


Figure 19 :

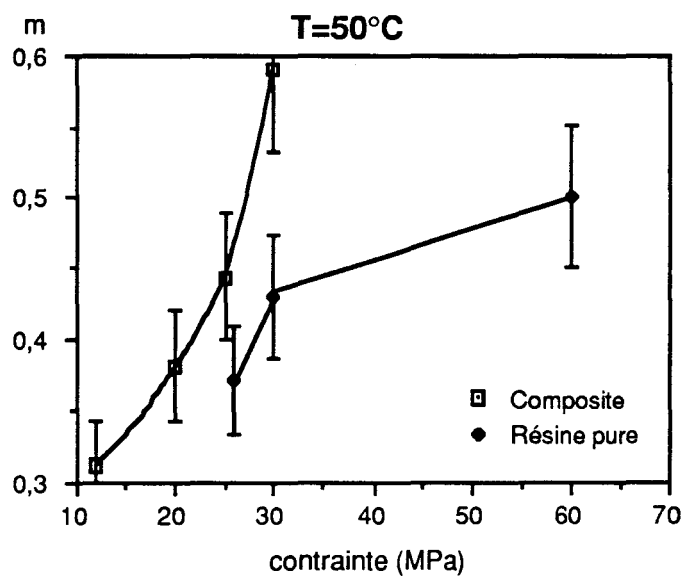
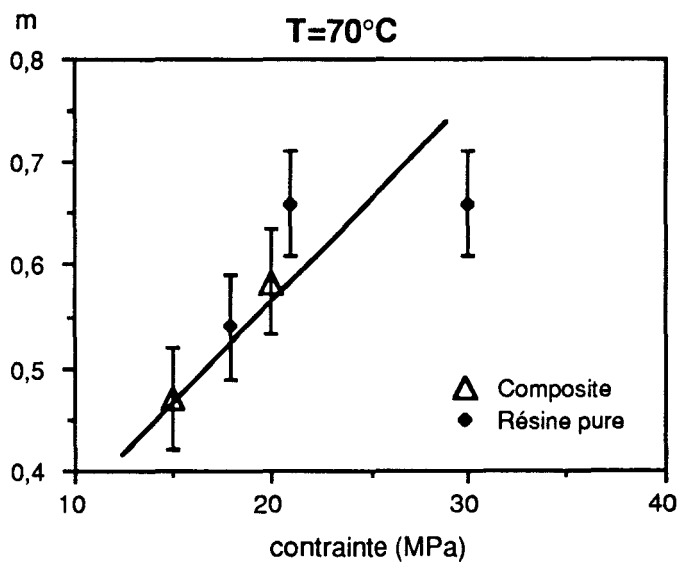


Figure 20 :



Figures 18, 19 et 20 : Évolution de l'exposant  $m$  en fonction de la contrainte à différentes températures

Ainsi l'interface apparaît non pas comme un obstacle, mais comme une source de dislocations. A 20°C, la matrice possède peu de sources, et ce sont les interfaces qui initient la déformation plastique, et sont à l'origine d'une déformation de fluage dix fois plus grande que celle de la résine pure au bout d'un temps suffisant. A 70°C, par contre, l'activation thermique permet à la matrice un nombre de sources suffisant pour accommoder elle-même les contraintes locales et le rôle de l'interface est moins sensible. On observe alors un comportement analogue à celui de la résine pure : des valeurs de  $m$  sensiblement identiques (figure 20), des courbes de fluage sensiblement voisines (figure 17), et l'apparition du vieillissement physique de la matrice en des temps sensiblement égaux (figures 12 et 13) qui mène à la rupture du composite.

## VI CONCLUSIONS

L'évaluation des propriétés mécaniques du composite unidirectionnel fibres de polyéthylène-polyester montre que le renfort apporté par les fibres est particulièrement sensible pour les essais de traction effectués parallèlement à l'axe des fibres. Les essais de compression montrent une certaine faiblesse du composite, comme il est généralement observé pour ces matériaux.

Les essais de fluage en compression sur le composite ont permis d'évaluer les différents traitements apportés aux fibres. Nous avons montré que l'effet du traitement plasma est très net et améliore la tenue au fluage du matériau. Par contre, l'irradiation des fibres à un taux de gel de 65 %, est sans doute insuffisante pour améliorer la tenue mécanique de l'interface. Des essais sur composites irradiés à plus forte dose permettraient néanmoins de vérifier l'efficacité de ce traitement. Ainsi, les essais de fluage semblent des essais relativement fiables pour évaluer des différences de traitement des fibres.

L'étude plus approfondie du comportement en fluage en compression du composite traité plasma a permis de mettre en évidence l'influence de la matrice sur le comportement mécanique du composite. Nous montrons que la loi de fluage du composite n'est pas une loi de fluage logarithmique, mais une loi de fluage primaire de type  $At^m$ . On observe, ainsi, comme pour la résine pure, les influences de la charge, de la déformation, de la température et du

vieillissement physique de la matrice. Nous avons montré, à température ambiante, que la déformation du composite est plus importante pour le composite que pour la résine pure. Cet effet s'atténue lorsque la température est augmentée et devient faible à 70°C. Nous avons interprété cela par le rôle joué par l'interface qui est celui d'une source de dislocations, à température telle que la matrice n'arrive pas à produire suffisamment de boucles de dislocations. Nous avons également montré que le vieillissement physique de la matrice, se produisant à 70°C pendant la durée de l'essai, a pour conséquence de déterminer la rupture du matériau.

VII. BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. W. Woods, I. M. Ward, Surf. Inter. An., **20**, (1993), 385
- 2 I. M. Ward, N. H. Ladizeski, in "Composites interfaces", Edited by H. Ishida and J. L. Koenig (Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1986) p37
- 3 N. H. Ladizeski, I. M. Ward, J. Mater. Sci., **24**, (1989), 3763.
- 4 B. Tissington, G. Pollard, I. M. Ward, J. Mater. Sci., **26**, (1991), 82
- 5 B. Tissington, G. Pollard, I. M. Ward, Comp. Sci. Tech., **44**, (1992), 185
- 6 S. Gao, Y. Zeng, J. Appl. Polym. Sci., **47**, (1993), 2093
- 7 P. Masse, Thèse de troisième cycle, UST Lille, (1994)
- 8 P. G. Klein, D. W. Woods, I. M. Ward, J. Polym. Sci., **25**, (1987), 1359
- 9 D. W. Woods, I. M. Ward, Plast. Rubb. Proc. Appl., **18**, (1992), 255
- 10 N. H. Ladizeski, I. M. Ward, Comp. Sci. Tech., **26**, (1986),129
- 11 N. H. Ladizeski, M. Sitepu, I. M. Ward, Comp. Sci. Tech., **26**, (1986)
- 12 J. M. Kennedy, D.D. Eddie, A. Banerjee and R. J. Cano, J. Comp. Mat., **26**, (1992),869
- 13 P. Perret, J. F. Gérard, B. Chabert, Polym. Testing, **7**,(1987),405
- 14 J. F. Gérard, H. Hamelin, G. Merle, C. Mantel, P. Perret, C. Pillot, Polymer Bulletin, **16**, (1986), 559
- 15 AFNOR, NF-57-151, (1978)

## *CONCLUSIONS GÉNÉRALES*

Notre étude des propriétés mécaniques du polyester a permis de le caractériser de façon relativement complète en effectuant des essais suivant différents modes de sollicitation.

L'analyse de la plasticité (en compression à vitesse constante) du polyester selon une approche thermodynamique a montré que l'évolution du volume apparent  $V_0$  avec la température présente deux particularités : le volume d'activation n'est pas constant à basse température; il augmente avec celle-ci. Cette particularité a été attribuée à la dépendance du volume d'activation avec la contrainte effective. Nous avons établi que cette dépendance est voisine de  $\sigma_e^{-1}$ . Nous avons montré que cette évolution semble se vérifier pour plusieurs polyesters et ainsi, pourrait se généraliser à l'ensemble des matériaux très réticulés. La seconde particularité de la courbe  $V_0(T)$ , est que le volume  $V_0$  reste constant de 250 K à 300 K. La relaxation de contraintes internes liée aux mobilités moléculaires  $\gamma$  en serait à l'origine.

La comparaison des comportements à vitesse constante en traction et en compression a permis d'établir que la hauteur de la barrière d'énergie à franchir par les microzones de cisaillements est la même dans ces deux modes de sollicitation. De plus, cette comparaison nous a permis de montrer que la différence des volumes apparents dans ces deux modes de sollicitation est liée à la différence des contraintes au seuil d'écoulement.

Les essais de fluage en traction et en compression ont montré que le polyester présente les mêmes particularités dans ces deux modes de sollicitation. Pour ce matériau très réticulé, il est assez surprenant de constater que la loi de fluage du matériau n'est pas logarithmique : cette loi est de type  $At^m$  et est sensible à différents effets. Nous avons en effet observé l'influence de la charge, de la déformation, du vieillissement physique et de la température sur la loi de fluage de notre polyester. Plus particulièrement, nous avons montré le rôle des mobilités moléculaires  $\gamma$  et  $\beta$  dans le fluage : la restauration due à la mobilité  $\gamma$  peut être modélisée par un phénomène de marche au hasard dans lequel l'activation des groupements moléculaires permet le déblocage de quelques dislocations bloquées par les noeuds de réticulation. Cette restauration donne une loi de fluage de la forme  $At^{1/3}$ . Le rôle des mobilités  $\beta$ , dues à la présence de défauts de réticulation, conduit à un adoucissement du matériau provoqué par l'activation de ces mobilités et à une loi de fluage aux temps courts de type  $At^m$  avec  $m > 1/3$ . Le vieillissement physique interrompant le fluage primaire, au dessus de la température de la

transition  $\beta$ , proviendrait de la disparition progressive des défauts de réticulation. A remarquer que ces essais de fluage ont également montré qu'ils sont plus adaptés à déceler des différences de réticulation que les mesures du taux de consolidation plastique  $K'$ . Bien que présentant les mêmes particularités, les essais de fluage font eux aussi apparaître une différence de comportement en traction et en compression, le polyester résistant moins au fluage en traction.

La différence des contraintes au seuil d'écoulement en traction et en compression du polyester étudié montre que le comportement de celui-ci ne peut être décrit par un critère de plasticité ne faisant intervenir qu'un seul paramètre. Nous avons ainsi montré, à l'aide des essais de compression sous pression de confinement que le critère de Coulomb (critère à deux paramètres) approche le mieux nos résultats expérimentaux. Nous avons proposé une modélisation du comportement du polyester en supposant que la contrainte peut être décomposée suivant une composante normale  $\sigma_n$  et une composante de cisaillement  $\tau$ , ceci implique une décomposition du volume d'activation en deux composantes  $V_n$  et  $V_c$  suivant les mêmes directions. Les essais de sauts de vitesse et de pression sous pression de confinement, nous ont permis de vérifier, à température ambiante, les dépendances théoriques des grandeurs  $V_n$  et  $V_c$  introduites dans notre modèle.

Les différentes informations recueillies sur la plasticité du polyester, ont été utilisées pour l'étude d'un matériau composite matrice polyester renforcé de fibres de polyéthylène ayant subi différents traitements (plasma-irradiation).

L'évaluation des propriétés mécaniques du composite unidirectionnel fibres de polyéthylène-polyester montre que le renfort apporté par les fibres est particulièrement sensible pour les essais de traction effectués parallèlement à l'axe des fibres. Par contre, les essais de compression montrent une certaine faiblesse du composite, comme il est généralement observé pour ces matériaux.

Les essais de fluage en compression sur le composite ont permis d'évaluer les différents traitements apportés aux fibres. Nous avons montré que l'effet du traitement plasma est très net et améliore la tenue au fluage du matériau. Par contre, l'irradiation des fibres à un taux de gel de 65 % est sans doute insuffisante pour améliorer la tenue mécanique de l'interface. Des

essais sur composites irradiés à plus forte dose permettraient néanmoins de vérifier l'efficacité de ce traitement. Ainsi, les essais de fluage semblent relativement fiables pour évaluer des différences de traitements des fibres.

L'étude plus approfondie du comportement en fluage en compression du composite traité plasma a permis de mettre en évidence l'influence de la matrice sur le comportement mécanique du composite. Nous montrons que la loi de fluage du composite n'est pas une loi de fluage logarithmique, mais une loi de fluage primaire de type  $At^m$ . On observe, ainsi, comme pour la résine pure, les influences de la charge, de la déformation, de la température et du vieillissement physique de la matrice. Nous avons montré, à température ambiante, que la déformation du composite est plus importante pour le composite que pour la résine pure. Cet effet s'atténue lorsque la température est augmentée et devient faible à 70°C. Nous avons interprété cela par le rôle joué par l'interface qui est celui d'une source de dislocations, à température telle que la matrice n'arrive pas à produire suffisamment de boucles de dislocations. Nous avons également montré que le vieillissement physique de la matrice, se produisant à 70°C pendant la durée de l'essai, a pour conséquence de déterminer la rupture du matériau.

Cette étude relativement complète de la plasticité de la résine polyester a permis de montrer que cette dernière joue un rôle important dans la réponse mécanique du composite. Les prolongements directs de ce travail consisteraient à examiner le cas de systèmes combinant traitement plasma et irradiation.

Enfin, une perspective intéressante dans ce type de matériau composite serait d'associer renforts verre et polyéthylène afin de combiner rigidité et ductilité. Des travaux préliminaires réalisés à Leeds indiquent une capacité supérieure de résistance à l'endommagement dans de telles associations.



# *Annexe 1*

## I Description du système d'extensométrie optique.

Le système de mesure optique des déformations est constitué de:

- deux caméras IVC 800 (fournisseur I2S, BP 76, 33041 Bordeaux) qui sont les organes capteurs des images. Chacune de ces caméras est équipée d'un soufflet ( Nikon PB-6 ) et d'un objectif zoom Vivitar (70-210 mm ). A travers cet objectif, l'image de la zone cible est formée sur un élément photosensible CCD qui la découpe en 262144 pixels (512x512). En fait le nombre de pixels délivrés par ces caméras est supérieur, mais la carte de contrôle ne peut en traiter que 512x512.
- un système informatique destiné à la numérisation et au traitement de ces images et constitué de:
  - un micro-ordinateur de traitement (COMPAQ 386-25)
  - une carte d'acquisition et de numérisation (carte MATROX MVP-AT) placée à l'intérieur de l'unité centrale de l'ordinateur.
  - trois écrans de contrôle: deux pour les images analogiques et un pour les images traitées.

Cet ensemble est détaillé sur la figure 1.

Les deux caméras sont pointées vers la zone centrale de l'échantillon:

- l'une en regard de la face avant (face portant la cible) mesure les déformations dans les directions 1 et 3.
- l'autre en regard de la face latérale blanche, mesure la déformation dans la direction 2.

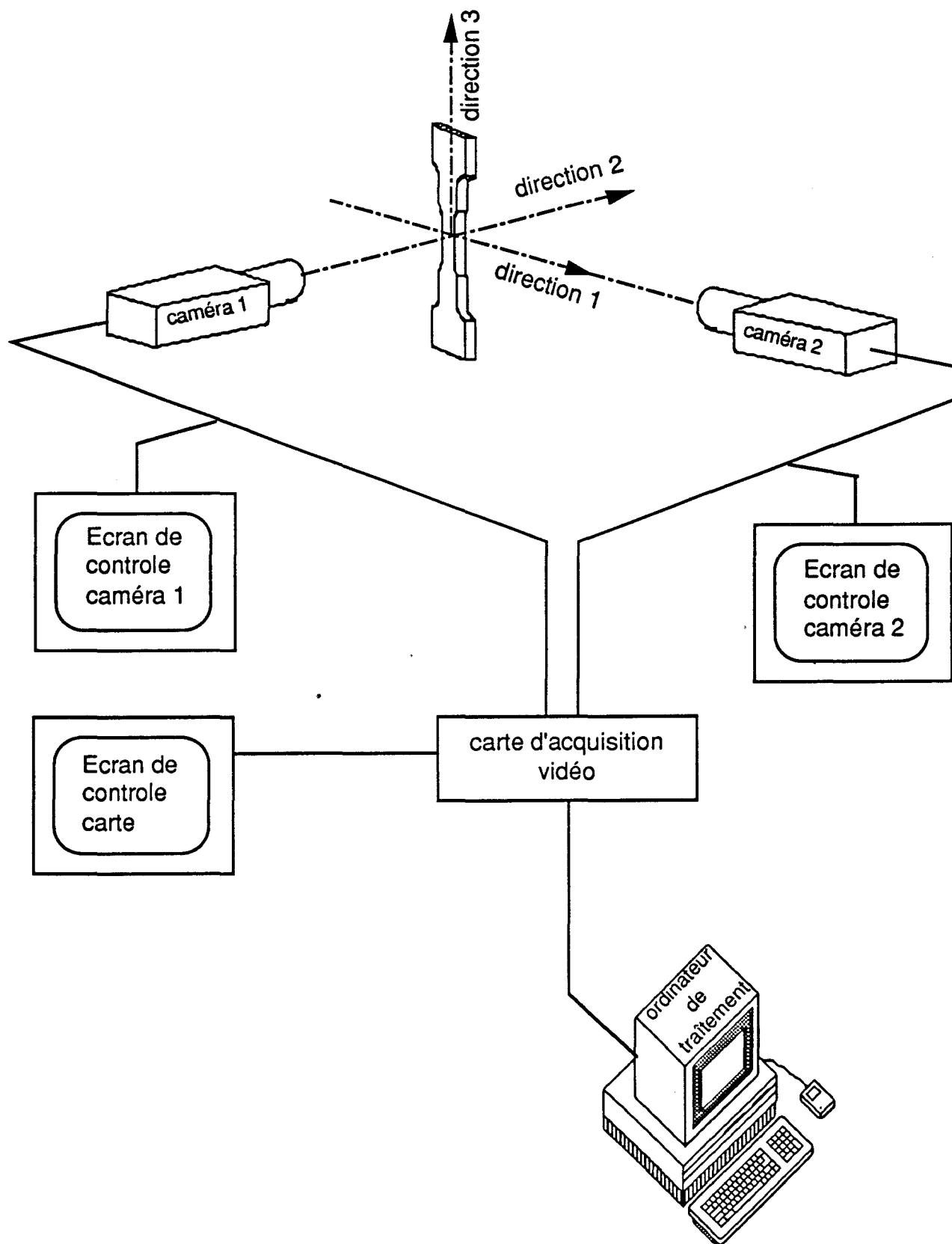


figure 1 : principe de fonctionnement.

## II Principe de fonctionnement.

Les images élaborées par les caméras sont chacune à leur tour numérisées par la carte d'acquisition vidéo. Dans cette opération, à chaque pixel est affecté un nombre compris entre 0 et 255 correspondant à son niveau de gris: un pixel à 0 correspond à un élément d'image noir, et un pixel à 255 correspond à un élément d'image blanc. Une image est alors représentée par un tableau de 512x512 nombres entiers compris entre 0 et 255.

A la suite de cette acquisition, les images subissent un traitement simple de seuillage. Ce traitement consiste à positionner à 0 le niveau de gris de tout pixel dont le niveau de gris initial est inférieur à une certaine valeur appelée Seuil, et à 255 le niveau de gris de tout pixel dont le niveau initial est supérieur au seuil. A la fin de ce traitement les images obtenues, visualisées sur l'écran de contrôle, sont binaires, c'est à dire qu'elles ne contiennent plus que des détails blancs ou noirs. Toutes les mesures sont exécutées sur ces images seuillées. Elles se présentent comme sur la figure suivante:

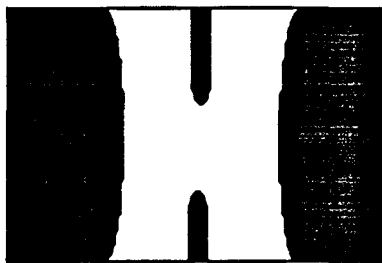


Image caméra 1

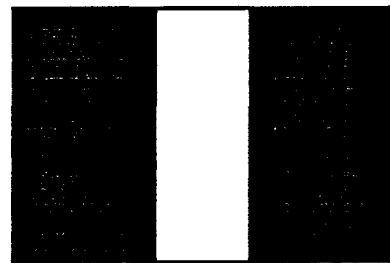


Image caméra 2

figure 2 : Images seuillées.

La forme de l'échantillon se découpe en blanc sur fond noir, et les éléments de la cible apparaissent nettement. Les images sont transmises à l'unité centrale sous la forme de tableaux de nombres égaux soit à 0, soit à 255.

Le programme de mesure est capable de déterminer dans ces tableaux la position des lignes et colonnes contenant le minimum de pixels d'une couleur donnée. Dans chacune de ces lignes et colonnes, le programme peut compter le nombre de pixels de cette même couleur. Dans notre cas (traits noirs sur fond blanc), on détermine le nombre de pixels blancs des lignes et colonnes qui en contiennent le moins. A tout instant, ces nombres représentent respectivement la largeur et l'épaisseur de l'échantillon, ainsi que la distance entre les deux traits noirs. Sous l'effet de la déformation, ces grandeurs évoluent. Le rapport de ces mesures effectuées à l'instant  $t$  à celles effectuées au début de l'essai donne les valeurs instantanées des déformations:

$$\varepsilon_i = \frac{n_{i,t}}{n_{i,0}}$$

où  $\varepsilon_i$  est la déformation dans la direction  $i$  à l'instant  $t$

$n_{i,t}$  est le nombre de pixels mesuré dans la direction  $i$  à l'instant  $t$ .

$n_{i,0}$  est le nombre de pixels mesuré dans la direction  $i$  à l'instant  $t=0$ .

Une fois déterminées les déformations dans les trois directions principales, il est aisé de calculer la variation locale de volume [12] :

$$\frac{\Delta V}{V} = \prod_{i=1}^3 \varepsilon_i - 1 \approx \sum_{i=1}^3 \varepsilon_i$$

Parallèlement à la mesure des déformations, la force appliquée à l'échantillon est enregistrée par le programme. A partir de ces mesures et des données initiales, on est en mesure de déterminer la contrainte réelle appliquée à l'échantillon par:

$$\sigma_a = \frac{F}{S_0} \frac{1}{(1+\varepsilon_2)(1+\varepsilon_3)}$$

où  $\sigma_a$  est la contrainte réelle appliquée à l'échantillon

$F$  est la force mesurée

$S_0$  est la section initiale de l'échantillon.

### III Précision des mesures.

Les images numérisées couvrent une zone de 8x8 mm et leurs largeur et hauteur sont de 512 pixels. La résolution des mesures optiques est donc limitée à 16  $\mu\text{m}$ . Comptes tenu des dimensions de la cible et de l'épaisseur de l'échantillon, les ordres de grandeur des résolutions atteintes sur les déformations sont:

$$\delta\varepsilon_1 \approx 3.10^{-3}$$

$$\delta\varepsilon_2 \approx 2.10^{-3}$$

$$\delta\varepsilon_3 \approx 5,5.10^{-3}$$

La précision finale des mesures peut être améliorée à posteriori par un lissage numérique des courbes  $\varepsilon_i(t)$ . Elle dépend alors du nombre de mesures acquises ainsi que de leur dispersion autour de la courbe moyenne. Une légère dispersion de plus ou moins un pixel peut en effet être observée sous l'effet des variations des conditions d'éclairage. Par le traitement numérique, on atteint facilement une précision de  $5.10^{-4}$ .

# *Annexe 2*

## **I Dispositifs de mise en pression**

Les essais ont été réalisés sur une machine Instron sur laquelle ont été adapté les différents montages (figure1).

### **I.1- Le montage "Griggs"**

La machine de Griggs est un système mécanique adapté sur une machine de déformation Instron permettant d'appliquer sur un échantillon une charge axiale et une pression de confinement dans une gamme de 100 MPa à 800 MPa (figure 2). Le milieu de confinement est constitué d'un assemblage de plomb et de silicone.

L'échantillon, collé sur une pastille de tungstène, est placé dans l'assemblage en plomb préalablement rempli de silicone. Le silicone superflu est enlevé et l'ensemble est inséré dans l'enceinte de pression.

Le système de mise en pression est constitué d'une pompe électrique qui alimente un vérin de basse pression (10 MPa maximum, vérin de 100 tonnes). La pression de confinement est appliquée grâce au vérin hydraulique qui vient appuyer sur le piston de pression.

Le milieu de confinement étant solide, la pression est mesurée dans le circuit basse pression et non dans l'enceinte. La force est appliquée sur l'échantillon par l'intermédiaire du piston de force (figure 2). Des bagues anti-extrusion en acier, enduites de graisse, assurent l'étanchéité de l'enceinte.

L'enceinte est entourée d'un collier chauffant qui permet les essais en température. Le thermocouple se situe dans la pièce inférieure du montage et mesure la température juste au dessous de l'échantillon.



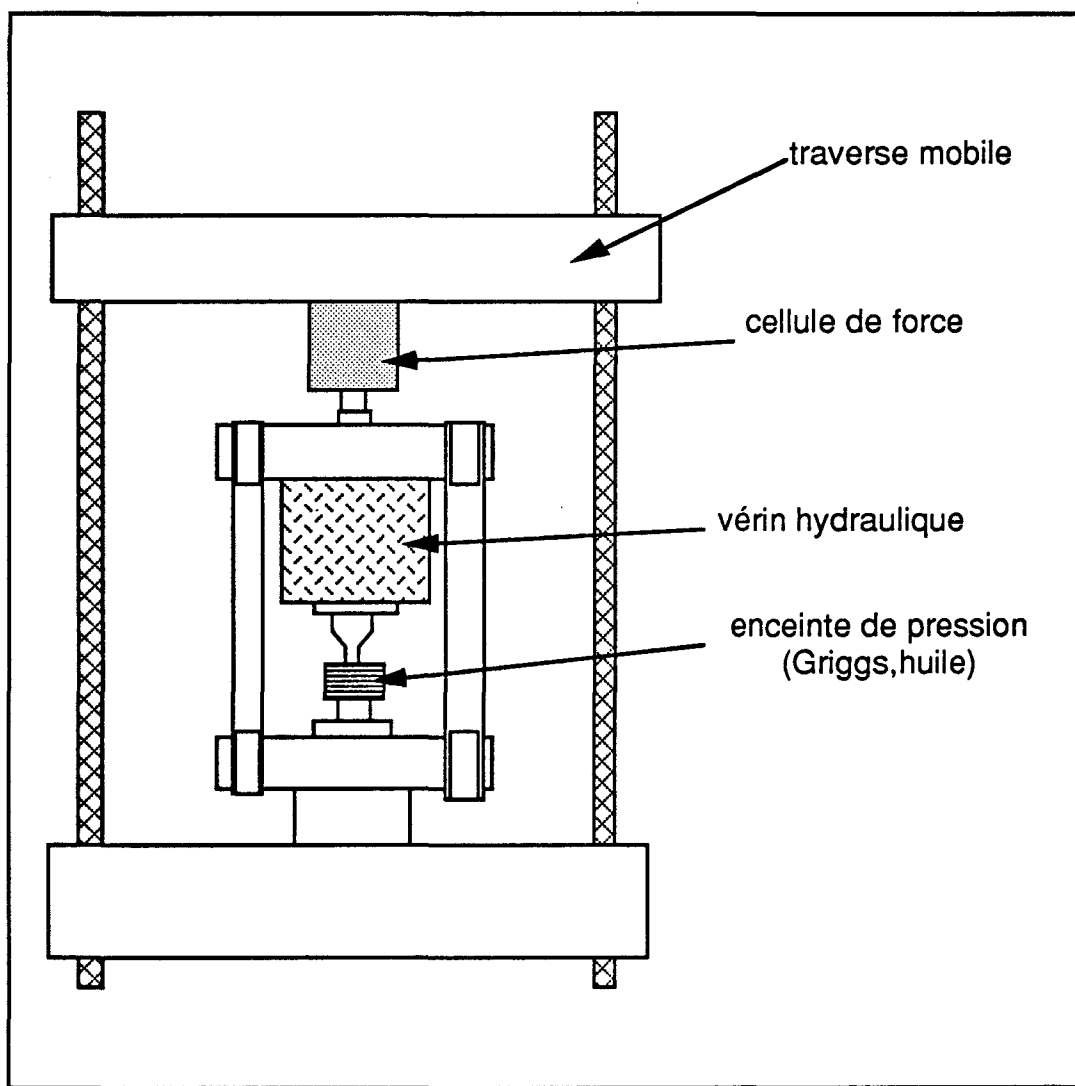


figure 1: Machine de déformation Instron équipée du dispositif  
de mise en pression

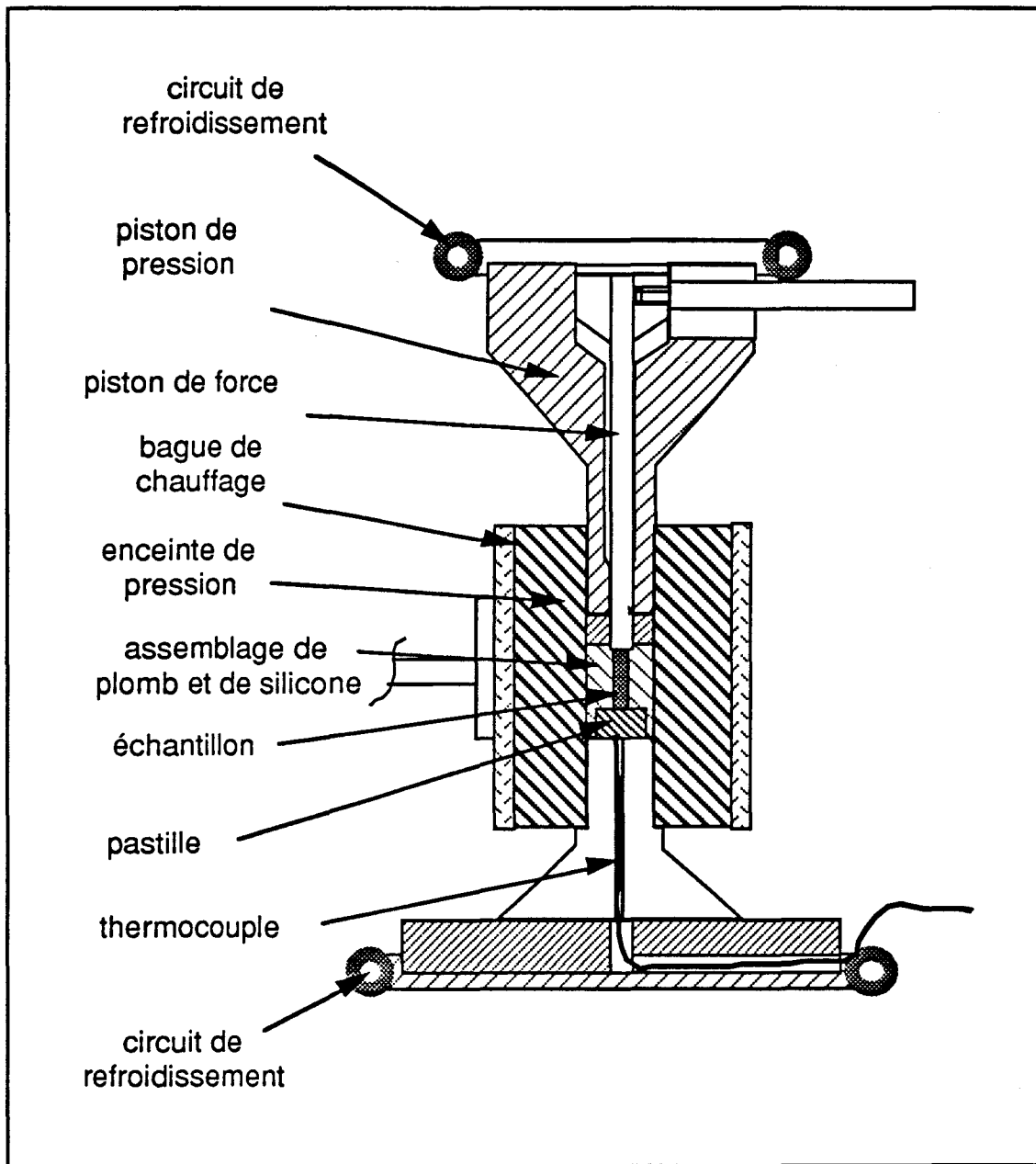


figure 2 : Représentation schématique du montage "Griggs"

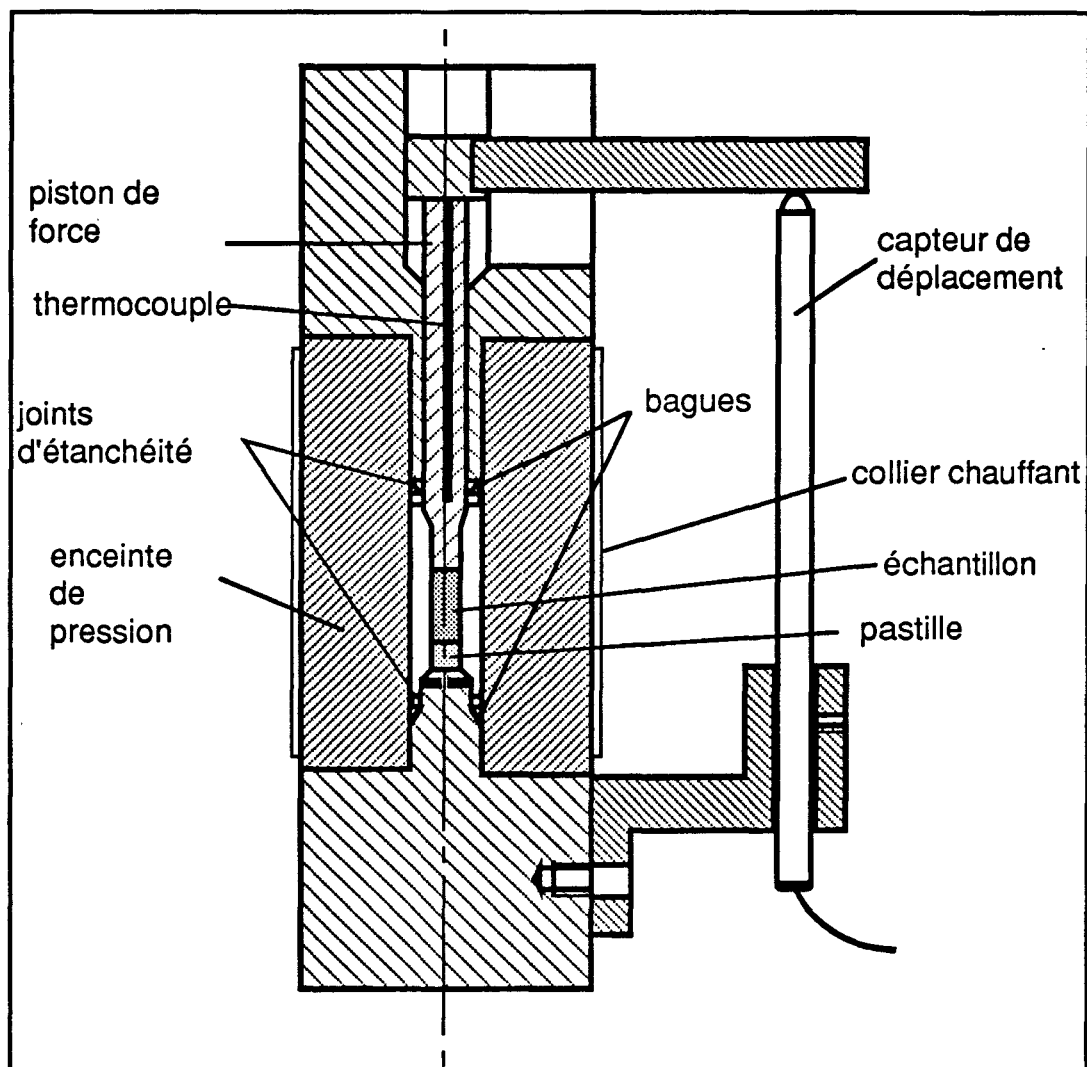


figure 3 : Représentation schématique du montage "huile"

*Annexe 2 : Dispositifs Expérimentaux utilisés pour les essais de compression sous pression de confinement*

---

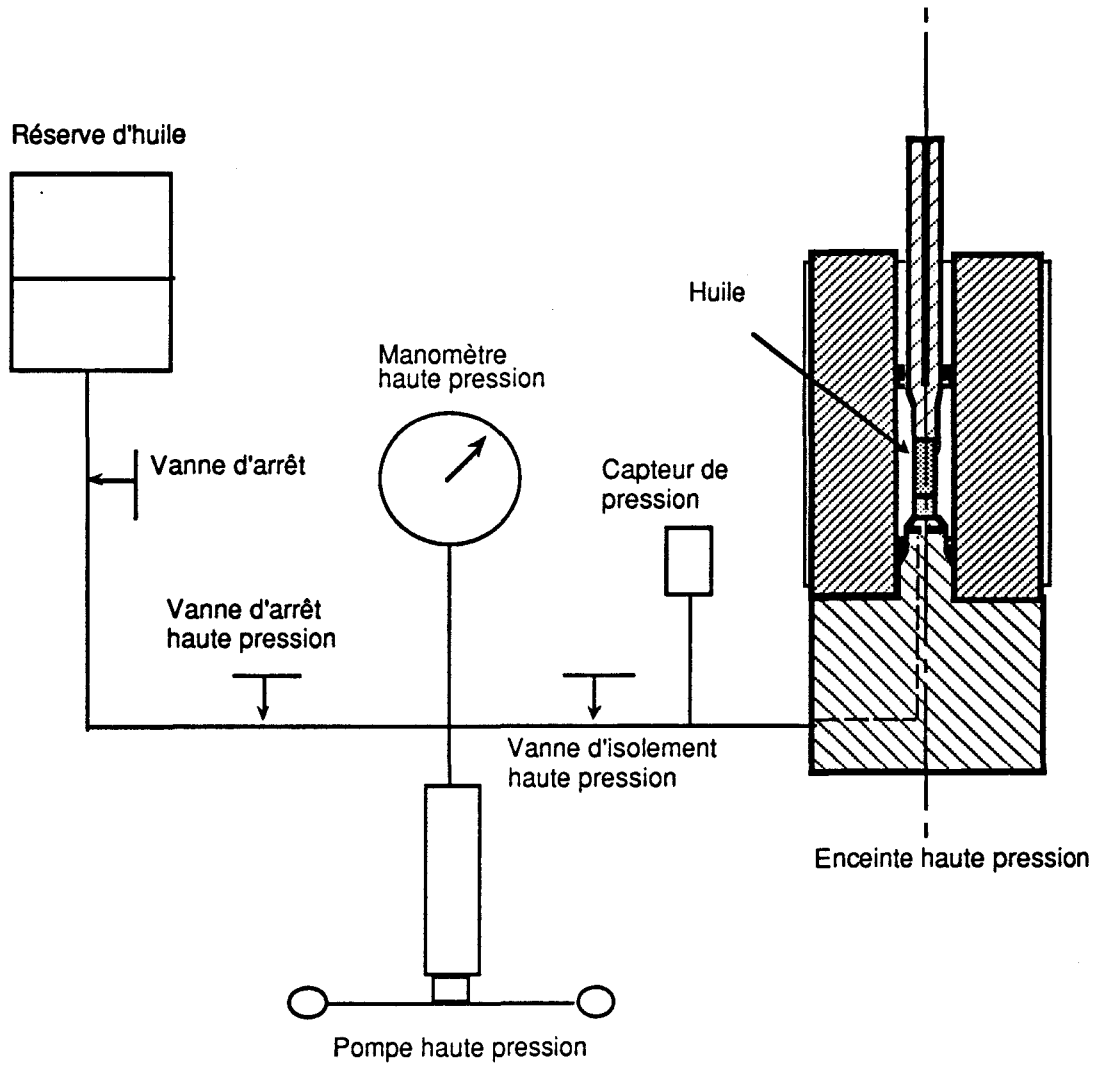


figure 3 : Dispositif de mise en pression du montage huile

### **I.2- Le montage "huile"**

Ce montage (figure 3) utilise l'huile comme milieu de confinement et permet les essais pour des pressions inférieures à 300 MPa.

L'échantillon est maintenu entre un piston et une pastille de même diamètre soit par collage soit par encapsulation dans une gaine thermorétractable. L'ensemble piston-échantillon-pastille est placé dans l'enceinte; celle-ci est alors remplie d'huile. La partie inférieure du montage est alors mise en place permettant ainsi l'évacuation du trop plein d'huile.

Le système de mise en pression est constitué d'une pompe à main et d'un système de vannes (figure 4); la mise en pression s'effectue manuellement. L'huile est injectée dans un conduit situé dans la pièce inférieure du montage. La pression est mesurée directement dans le circuit de haute pression. L'étanchéité est réalisée grâce à des bagues anti-extrusion et des joints en PTFE graphité.

L'enceinte entourée d'un collier chauffant permet les essais en température. Le thermocouple est placé dans le piston supérieur et mesure la température juste au dessus de l'échantillon.

### **I.3- le montage "Leeds"**

Le montage utilisé a été réalisé par A. Duckett et adapté par nos soins pour la compression sous pression.

Le milieu de confinement utilisé est l'huile et la mise en pression est effectuée à l'aide d'une pompe électrique munie d'un régulateur de pression qui maintient la pression constante lors des essais.

Ce montage permet les essais dans une gamme de pression de 100 MPa à 800 MPa.

Ce montage ne permet pas les essais en température.

## **II Détermination des forces de frottement**

### **II.1- Le montage "Griggs"**

La figure 5 représente l'allure des courbes obtenues lors d'un essai de déformation avec ce montage.

Entre A et B, la pression est augmentée dans l'enceinte alors que la traverse reste fixe. La force mesurée augmente avec la pression de confinement.

Entre B et C, on laisse le système se stabiliser, pour qu'il y ait dissipation des effets thermiques dus à la montée en pression.

Au point C, la traverse part en compression à vitesse constante.

Entre C et D, l'échantillon est déformé. La force croît d'abord rapidement de façon linéaire puis se stabilise.

L'obtention des courbes de déformation des échantillons nécessite la connaissance des courbes de frottement.

La détermination des forces de frottement a été effectuée en réalisant des essais sans échantillon c'est à dire en enfonçant le piston de compression dans l'assemblage plomb+silicone aux pressions et températures d'expérience. Les résultats obtenus sont présentés en annexe. Nous remarquons, sur la figure 6, que les frottements ne sont ni constants, ni linéaires. Aux frottements secs dus aux bagues viennent s'ajouter des frottements liés à l'utilisation de l'assemblage plomb+silicone. Ce frottement est évolutif ; il varie avec l'enfoncement du piston dans l'assemblage et avec la plasticité des éléments de celui-ci.

La force réellement appliquée à l'échantillon pour un enfoncement du piston est donc obtenue en retranchant à la force mesurée, la force obtenue pour ce même enfoncement lors d'un essai de frottement.

*Annexe 2 : Dispositifs Expérimentaux utilisés pour les essais de compression sous pression de confinement*

---

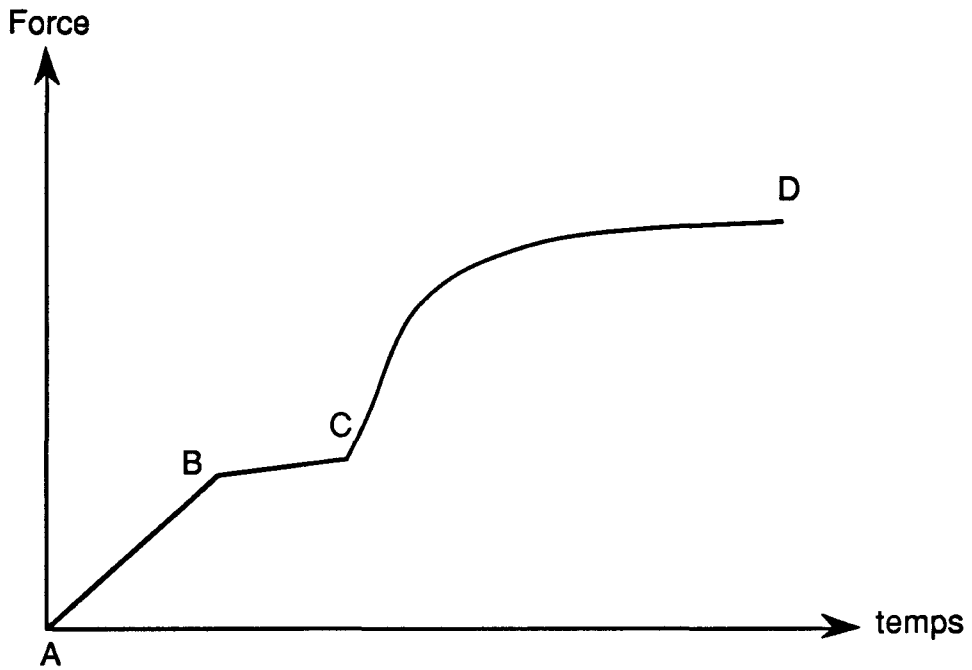


figure 5 : Courbe F(t) obtenue avec le montage Griggs

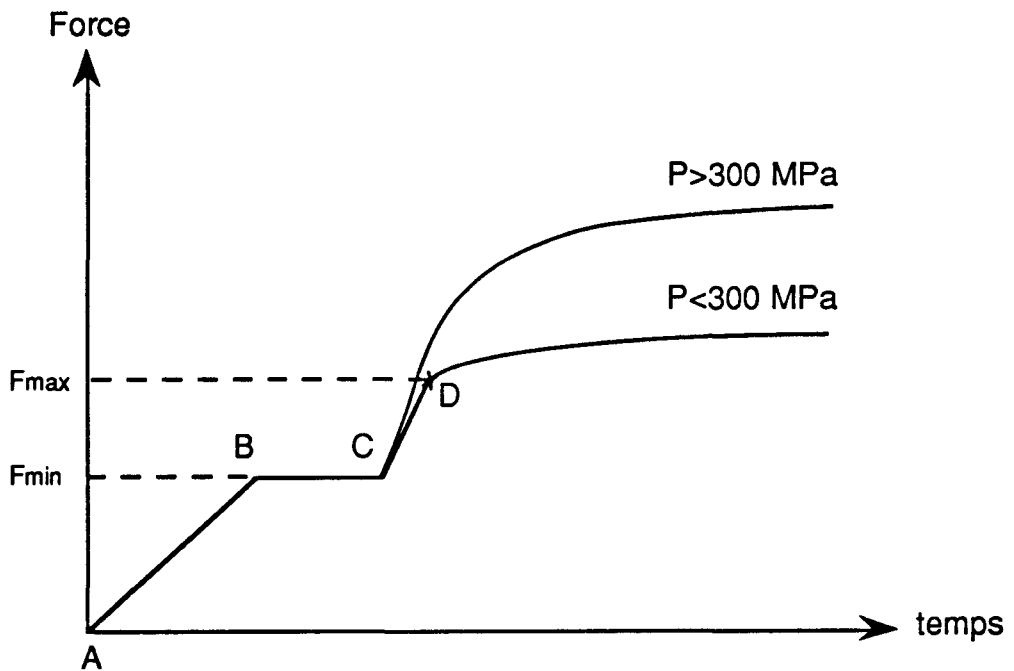


figure 6 : courbes de frottement obtenue pour le montage Griggs

La pression n'étant pas mesurée dans l'enceinte de pression, mais dans l'enceinte basse pression, l'incertitude sur la valeur réelle de la pression est relativement élevée (d'environ MPa). Cependant, à partir des courbes de frottement, il est possible d'approcher cette valeur de façon plus précise. La figure 7 présente l'allure des courbes de frottement pour  $P < 300$  MPa et pour  $P > 300$  MPa.

Entre A et B, la pression augmente alors que la traverse reste immobile. La force mesurée sur le piston croît avec la pression jusqu'à une valeur  $F_{min}$  qui résulte de la pression interne  $P$  diminuée des frottements secs dus aux bagues d'étanchéité  $F_s$ .

$$F_{min} = PS - F_s \text{ avec } S \text{ la section du piston de force}$$

Le temps qui s'écoule entre B et C, est un temps de stabilisation au cours duquel il y a dissipation des effets thermiques dus à la montée en pression.

Entre les points C et D la traverse se déplace en compression à vitesse constante : on observe une croissance rapide de la force mesurée jusqu'à un certain niveau  $F_{max}$  (point D). En ce point la courbe marque une rupture de pente.

$$F_{max} = PS + F_s$$

Entre C et D la force augmente lentement.

Pour  $P < 300$  MPa, la rupture de pente est nettement observable et  $F_{max}$  est facilement déterminée.

Il n'en est pas de même pour  $P > 300$  MPa (figure 7). Les courbes sont plus "molles" ; cela peut être expliqué par la déformation des bagues.

La force  $F_{max}$  n'étant pas directement mesurable, est définie comme suit : pour un enfoncement supérieur à 0,2 mm,  $F_{max}$  est prise comme étant l'ordonnée à l'origine du polynôme de degré deux approchant les courbes de frottements.



La valeurs  $F_{min}$  et  $F_{max}$  sont reportées sur un graphe en fonction de la pression lue. La moyenne  $\frac{F_{max} + F_{min}}{2} = PS$  représentant la pression de confinement effective sur le piston est une droite. Cette droite peut être approchée par régression linéaire.

### incertitudes de mesure

Les incertitudes de mesures relatives à la détermination de la pression réelle  $P$  et aux forces de frottements sont directement liées au montage lui-même : utilisation d'une enceinte basse pression ne permettant pas une mesure directe de la pression et utilisation d'un assemblage plomb+silicone donnant lieu à des frottements non constants.

Afin de réduire cette erreur sur les mesures, nous avons utilisé un autre montage permettant une mesure directe de la pression et dont le milieu de confinement est l'huile.

### **II.2- montage "huile"**

La procédure de détermination des forces de frottement utilisée est valable pour les deux montages utilisant l'huile comme milieu de confinement.

La détermination des forces de frottement s'effectue lors de l'essai de déformation.

La figure 8 représente l'allure d'une courbe  $F(t)$  obtenue avec ces montages. La partie AB de la courbe, représente l'augmentation de la pression dans l'enceinte, elle donne lieu à une augmentation de la force. Celle-ci est suivie d'un temps de stabilisation de B à C. En C, la traverse se déplace dans le sens de la compression à vitesse constante; cela se traduit par une augmentation rapide de la force jusqu'au point D. En ce point, les frottements secs dans les bagues sont vaincus et le piston commence à s'enfoncer dans l'enceinte. Du point D au point E, on observe un palier de force dont la fin se traduit par l'entrée en contact du piston avec l'échantillon. La force augmente alors et l'échantillon commence à se déformer.

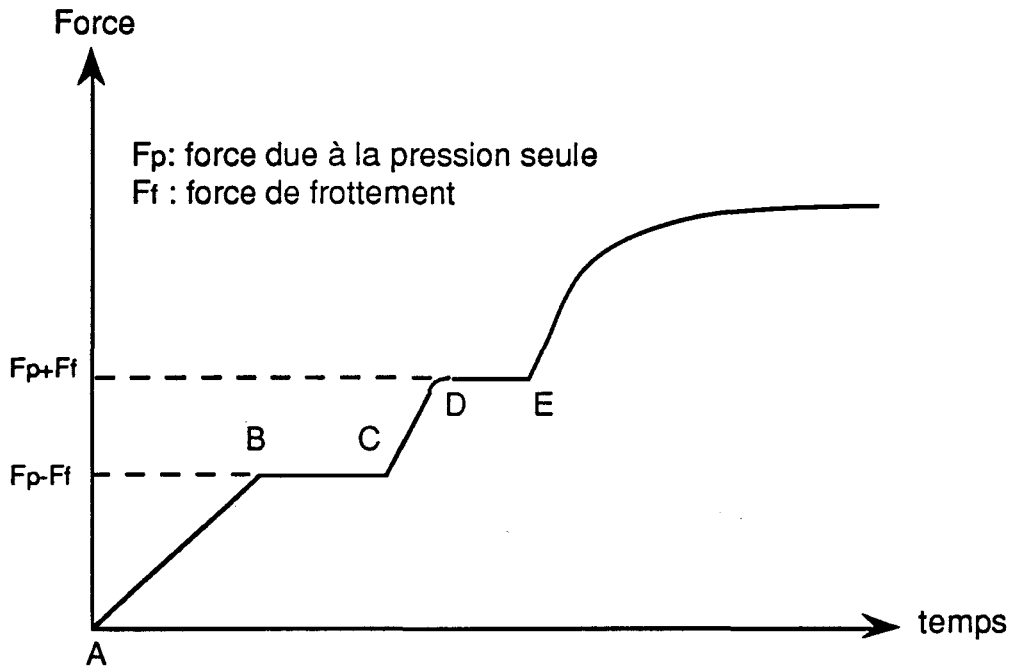


figure 8: Evolution de la force en fonction du temps lors d'un essai de déformation sur un montage utilisant l'huile comme milieu de confinement

avantages des montages "huile" :

Le dépouillement des essais est beaucoup plus simple qu'avec le montage Griggs : aucun essai préalable n'est à faire et la pression lue correspond à la pression réelle dans l'enceinte. Les forces de frottement sont parfaitement mesurables en début d'essai et elles sont constantes.

L'incertitude sur la valeur des frottements est évaluée à 5 MPa.

Pour obtenir la force appliquée sur l'échantillon  $F_a$ , il suffit de soustraire à la force mesurée  $F_m$ , la force de "palier" ( $F_p + F_f$ ) où  $F_p$  et  $F_f$  représentent respectivement la force due à la pression seule et la force de frottement.

Certaines précautions sont à prendre lors de la mise en pression de l'échantillon. La mise en pression s'effectue par incrément de 200 MPa environ avec à la fin de chaque incrément de pression une recherche du contact avec l'échantillon. Ceci évite de solliciter en traction le joint de colle ou de déformer l'échantillon.

Il est donc nécessaire en début d'essai, de remonter la traverse pour ne plus être en contact avec l'échantillon, de façon à pouvoir mesurer les forces de frottement.

#### Remarque

Lorsque la traverse est rendue mobile, nous observons une évolution de la pression. Pendant toute la durée de l'essai, nous devons maintenir la pression constante; pour le montage griggs, ceci est réalisé en effectuant une légère fuite par ouverture d'une vanne de réglage. Pour le montage huile cette régulation de la pression est effectué manuellement en actionnant la vanne de mise en pression. Pour le montage Leeds, un régulateur de pression, ajuste en permanence la pression à la pression de consigne.

# *Annexe 3*

**Prévisions des Critères de plasticité à deux paramètres**

Pour un échantillon cylindrique soumis à une contrainte axiale  $\sigma_a$  sous une pression hydrostatique P, le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\begin{pmatrix} -P & 0 & 0 \\ 0 & -P & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_a \end{pmatrix}$$

dans les trois directions principales, définies sur la figure 1, avec  $P > 0$ .

Nous examinerons trois cas :

- $\sigma_a > 0$  avec  $\sigma_a > P$  (cas de la traction)
- $\sigma_a < 0$  et  $|\sigma_a| < P$  (cas de la traction sous pression)
- $\sigma_a < 0$  et  $|\sigma_a| > P$  (cas de la compression sous pression)

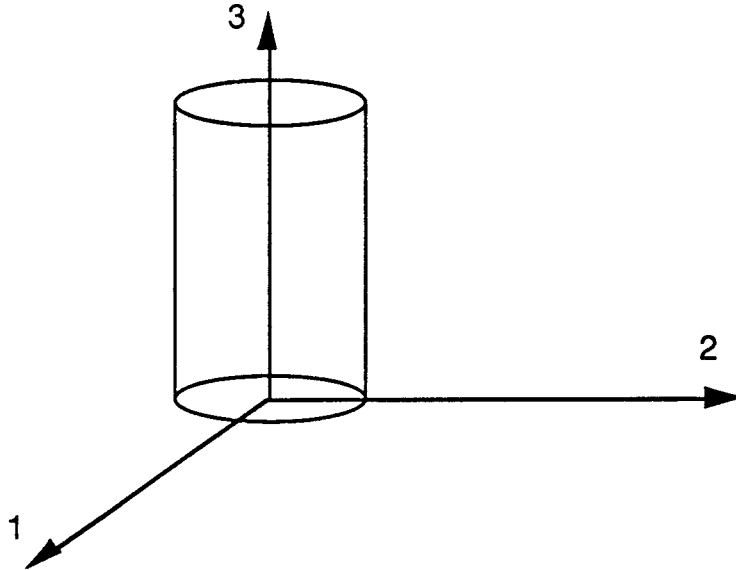


figure 1

Soit une section orientée d'un angle  $\theta$  par rapport à l'axe 3 (défini sur la figure 2), par raison de symétrie de révolution autour de l'axe 3, nous pourrions admettre sans altérer la généralité du calcul, que la section en question contient la direction 1.

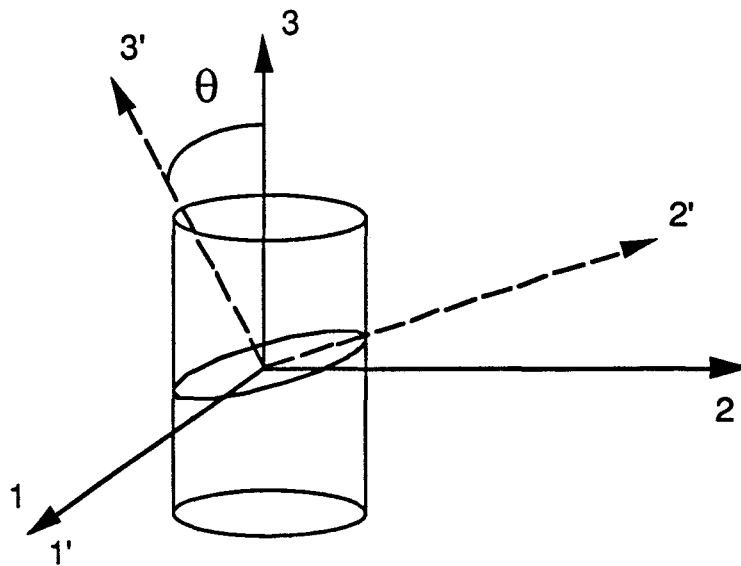


figure 2

### I Critère de Tresca modifié

Le critère s'écrit :

$$|\tau| = \tau_T - \mu_T H \quad (1) \quad \text{avec} \quad H = \frac{-2P + \sigma_a}{3} \quad (2)$$

le cisaillement s'écrit :

$$|\tau| = |\sigma_a + P| \sin \theta \cos \theta$$

d'où l'équation :

$$\tau_T = |\sigma_a + P| \sin \theta \cos \theta + \mu_T \left( \frac{-2P + \sigma_a}{3} \right) \quad (3)$$

Trois cas sont alors à envisager

**1er cas** :  $\sigma_a > 0$  avec  $\sigma_a > P$  (cas de la traction)

$$|\sigma_a + P| = \sigma_a + P$$

La plasticité apparaît lorsque :

$$(\sigma_a + P)\sin\theta\cos\theta + \mu\left(\frac{-2P + \sigma_a}{3}\right) \geq \tau_T \quad (4)$$

En pratique, ceci est réalisé en premier pour le maximum de la fonction  $(\sigma_a + P)\sin\theta\cos\theta + \mu\left(\frac{-2P + \sigma_a}{3}\right)$ .

Ce maximum est obtenu pour  $\theta = \frac{\pi}{4}$ .

et l'expression de  $\sigma_a$  qui en découle est la suivante

$$\sigma_a = \frac{6\tau_T}{(3+2\mu)} + \frac{(-3+4\mu)}{(3+2\mu)}P \quad (7)$$

**2ème cas :**  $\sigma_a < 0$  et  $|\sigma_a| < P$  (cas de la traction sous pression)

$$|\sigma_a + P| = \sigma_a + P$$

les calculs sont les mêmes que pour le 1er cas.

**3ème cas :**  $\sigma_a < 0$  et  $|\sigma_a| > P$  (cas de la compression sous pression)

$$|\sigma_a + P| = -(\sigma_a + P)$$

La plasticité apparaît lorsque

$$-(\sigma_a + P)\sin\theta\cos\theta + \mu\left(\frac{-2P + \sigma_a}{3}\right) \geq \tau_T \quad (6)$$

En pratique, ceci est réalisé en premier pour le maximum de la fonction  $-(\sigma_a + P)\sin\theta\cos\theta + \mu\left(\frac{-2P + \sigma_a}{3}\right)$ .

Ce maximum est obtenu pour  $\theta = \frac{\pi}{4}$ .

et l'expression de  $\sigma_a$  qui en découle est la suivante

$$\boxed{|\sigma_a| = \frac{6\tau_T}{(3-2\mu)} + \frac{(3+4\mu)}{(3-2\mu)}P} \quad (7)$$

**Cas particulier : P=0**

La pression atmosphérique est négligeable devant les contraintes d'écoulement observées; celles-ci correspondent donc aux équations précédentes en y faisant P=0.

les équations (5) et (7) donnent,

$$\sigma_{yt} = \frac{6\tau_T}{(3+2\mu)} = T \quad (8) \quad \text{et} \quad -\sigma_{yc} = \frac{6\tau_T}{(3-2\mu)} = C \quad (9)$$

où T et C représentent les valeurs absolues de  $\sigma_{yt}$  et  $\sigma_{yc}$  respectivement.

Nous pouvons maintenant exprimer le critère de Tresca en fonction des deux paramètres expérimentaux T et C.

**Evolution de la contrainte axiale  $\sigma_a(P)$  avec la pression, selon Tresca :**

Les équations (8) et (9) donnent les expressions de  $\tau_T$  et  $\mu$  en fonction de T et C :

$$\boxed{\tau_T = \frac{CT}{C+T}} \quad (10) \quad \text{et} \quad \boxed{\mu = \frac{3}{2} \left( \frac{C-T}{C+T} \right)} \quad (11)$$

d'où l'expression du critère de Tresca modifié dans le cas de la **compression sous pression** obtenue en remplaçant  $\tau_T$  et  $\mu$  par leur expression dans l'équation (7)

$$\boxed{|\sigma_a| = C + \left( \frac{3C-T}{2T} \right)P} \quad (12)$$



## II Le critère de Von Mises modifié

Le critère s'écrit :

$$\tau_{\text{oct}} = \tau_o - \mu H \quad (1)$$

$$\tau_{\text{oct}} = \frac{1}{3} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}$$

comme dans le cas précédent,

$$H = \frac{-2P + \sigma_a}{3}$$

et

$$\tau_{\text{oct}} = \frac{\sqrt{2}}{3} |\sigma_a + P|$$

d'où

$$\tau_o = \frac{\sqrt{2}}{3} |\sigma_a + P| + \mu \left( \frac{-2P + \sigma_a}{3} \right)$$

trois cas sont à envisager

**1er cas** :  $\sigma_a > 0$  avec  $\sigma_a > P$  (cas de la traction)

$$|\sigma_a + P| = \sigma_a + P$$

L'expression de la contrainte appliquée en traction est la suivante :

$$\sigma_a = \frac{3\tau_o}{\mu + \sqrt{2}} + \frac{(2\mu - \sqrt{2})}{\mu + \sqrt{2}} P \quad (14)$$

**2ème cas** :  $\sigma_a < 0$  et  $|\sigma_a| < P$  (cas de la traction sous pression)

$$|\sigma_a + P| = \sigma_a + P$$

les calculs sont les mêmes que pour le 1er cas.

**3ème cas :**  $\sigma_a < 0$  et  $|\sigma_a| > P$  (cas de la compression sous pression)

$$|\sigma_a + P| = -(\sigma_a + P)$$

L'expression de la contrainte appliquée en compression sous pression hydrostatique est la suivante :

$$|\sigma_a| = \frac{3\tau_0}{\sqrt{2}-\mu} + \frac{(\sqrt{2}+2\mu)}{\sqrt{2}-\mu} P \quad (15)$$

**Cas particulier :**  $P=0$

Examinons maintenant le cas où  $P=0$ , qui nous donne les expressions de  $\sigma_{yt}$  et  $\sigma_{yc}$  en fonction de  $\tau_0$  et  $\mu$  :

$$\sigma_{yt} = \frac{3\tau_0}{(\mu + \sqrt{2})} = T \quad (16)$$

$$-\sigma_{yc} = \frac{3\tau_0}{(-\mu + \sqrt{2})} = C \quad (17)$$

où  $T$  et  $C$  représentent les valeurs absolues de  $\sigma_{yt}$  et  $\sigma_{yc}$  respectivement. Ceci conduit à exprimer la contrainte axiale  $\sigma_a(P)$ .

**Evolution de la contrainte axiale  $\sigma_a(P)$  avec la pression, selon Von Mises :**

Les deux équations (16) et (17) donnent les expressions de  $\tau_0$  et  $\mu$  en fonction de  $T$  et  $C$  :

$$\boxed{\tau_0 = \frac{2\sqrt{2}}{3} \left( \frac{CT}{C+T} \right)} \quad (18)$$

$$\text{et } \boxed{\mu = \sqrt{2} \left( \frac{C-T}{C+T} \right)} \quad (19)$$

d'où l'expression du critère de Von Mises modifié dans le cas de la **compression sous pression** obtenue en remplaçant  $\tau_0$  et  $\mu$  par leur expression dans l'équation (15)

$$\boxed{|\sigma_a| = C + \left( \frac{3C-T}{2T} \right) P} \quad (20)$$

### III Le critère de Mohr-Coulomb

Ce critère fait intervenir la cission  $\tau$  sur le plan ( $\theta$ ) et la contrainte  $\sigma_n$  normale à ce plan.(figure 2). Ce critère s'écrit :

$$|\tau| = S - \mu\sigma_n \quad (21)$$

le cission s'écrit,

$$|\tau| = |\sigma_a + P|\sin\theta\cos\theta$$

et la contrainte normale  $\sigma_n$ ,

$$\sigma_n = -P\sin^2\theta + \sigma_a\cos^2\theta$$

Le critère  $|\tau| = S - \mu\sigma_n$  devient ainsi :

$$|\sigma_a + P|\sin\theta\cos\theta = S + \mu P\sin^2\theta - \mu\sigma_a\cos^2\theta \quad (22)$$

Trois cas sont à envisager

**1er cas** :  $\sigma_a > 0$  avec  $\sigma_a > P$  (cas de la traction)

$$|\sigma_a + P| = \sigma_a + P$$

La plasticité apparaît lorsque :

$$\left(\frac{1}{2}\sin 2\theta + \mu\cos^2\theta\right)\sigma_a + \left(\frac{1}{2}\sin 2\theta - \mu\sin^2\theta\right)P \geq S \quad (23)$$

En pratique, ceci est réalisé en premier pour le maximum de la fonction  $\left(\frac{1}{2}\sin 2\theta + \mu\cos^2\theta\right)\sigma_a + \left(\frac{1}{2}\sin 2\theta - \mu\sin^2\theta\right)P$

Le maximum est obtenu pour une valeur de  $\theta \in \left[0; \frac{\pi}{2}\right]$  telle que

$$\operatorname{tg}2\theta = \frac{1}{\mu} \quad (24) \quad \text{ou, en posant } \mu = \operatorname{tg}\Phi$$

$$\theta_l = \frac{\pi}{4} - \frac{\Phi}{2}$$

**Calcul de  $\sigma_a(P)$  :**

Il est commode d'introduire le paramètre  $m = \text{tg}\theta$

$$\mu = \text{tg}\Phi = \text{tg}\left(\frac{\pi}{2} - 2\theta\right) = \frac{1}{\text{tg}2\theta} = \frac{1-m^2}{2m} \quad (25)$$

ce qui donne en définitive d'après (23)

$$\sigma_a = 2Sm - m^2P \quad (26)$$

**2ème cas :**  $\sigma_a < 0$  et  $|\sigma_a| < P$  (cas de la traction sous pression)

$$|\sigma_a + P| = \sigma_a + P$$

les calculs sont les mêmes que pour le 1er cas et l'expression de  $\sigma_a(P)$ , selon Coulomb, qui en découle est la suivante :

$$|\sigma_a| = -2Sm + m^2P \quad (27)$$

**3ème cas :**  $\sigma_a < 0$  et  $|\sigma_a| > P$  (cas de la compression sous pression)

$$|\sigma_a + P| = -(\sigma_a + P)$$

La plasticité apparaît lorsque

$$\left(-\frac{1}{2}\sin 2\theta + \mu \cos^2 \theta\right)\sigma_a - \left(\frac{1}{2}\sin 2\theta + \mu \sin^2 \theta\right)P \geq S \quad (28)$$

En pratique, ceci est réalisé en premier pour le maximum de la fonction  $\left(-\frac{1}{2}\sin 2\theta + \mu \cos^2 \theta\right)\sigma_a - \left(\frac{1}{2}\sin 2\theta + \mu \sin^2 \theta\right)P$ .

Le maximum est obtenu pour une valeur de  $\theta \in \left[0; \frac{\pi}{2}\right]$  telle que

$$\text{tg}2\theta = -\frac{1}{\mu} \quad (29) \quad \text{ou, en posant } \mu = \text{tg}\Phi$$

$$\boxed{\theta_c = \frac{\pi}{4} + \frac{\Phi}{2}}$$

**Calcul de  $\sigma_a(P)$  :**

$$\text{En remarquant que } m = \text{tg}\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\phi}{2}\right) = \frac{1}{\text{tg}\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2}\right)} \quad (30)$$

$$\mu = \text{tg}\Phi = \text{tg}\left(2\theta - \frac{\pi}{2}\right) = -\frac{1}{\text{tg}2\theta} = \frac{1-m^2}{2m} \quad (31)$$

on obtient l'expression de  $\sigma_a$  :

$$|\sigma_a| = \frac{2S}{m} + \frac{P}{m^2} \quad (32)$$

**Cas particulier :  $P=0$**

Les équations (26) et (32) donnent,

$$\sigma_{yt} = 2Sm = T \quad (33)$$

$$-\sigma_{yc} = \frac{2S}{m} = C \quad (34)$$

où T et C représentent les valeurs absolues de  $\sigma_{yt}$  et  $\sigma_{yc}$  respectivement. Ceci conduit à l'expression de  $\sigma_a(P)$  en fonction de T et C.

**Evolution de la contrainte axiale  $\sigma_a(P)$  avec la pression, selon Coulomb :**

Les équations (33) et (34) donnent :

$$\boxed{m = \sqrt{\frac{T}{C}}} \quad (35), \text{ ce qui nous donne d'après (31) : } \boxed{\mu = \frac{C-T}{2\sqrt{CT}}} \quad (36)$$

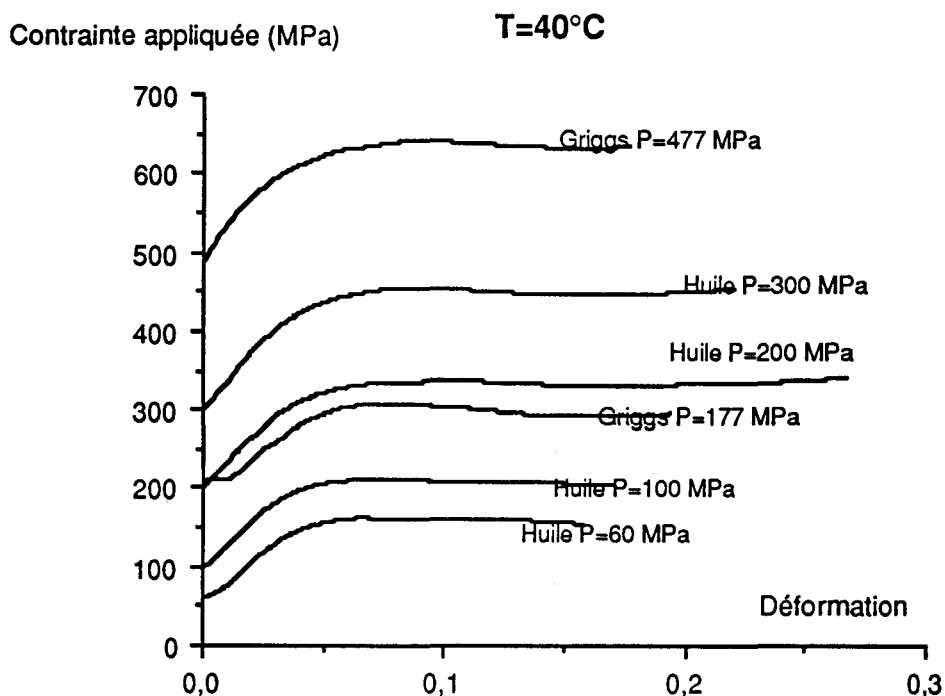
et

$$\boxed{S = \frac{\sqrt{CT}}{2}} \quad (37)$$

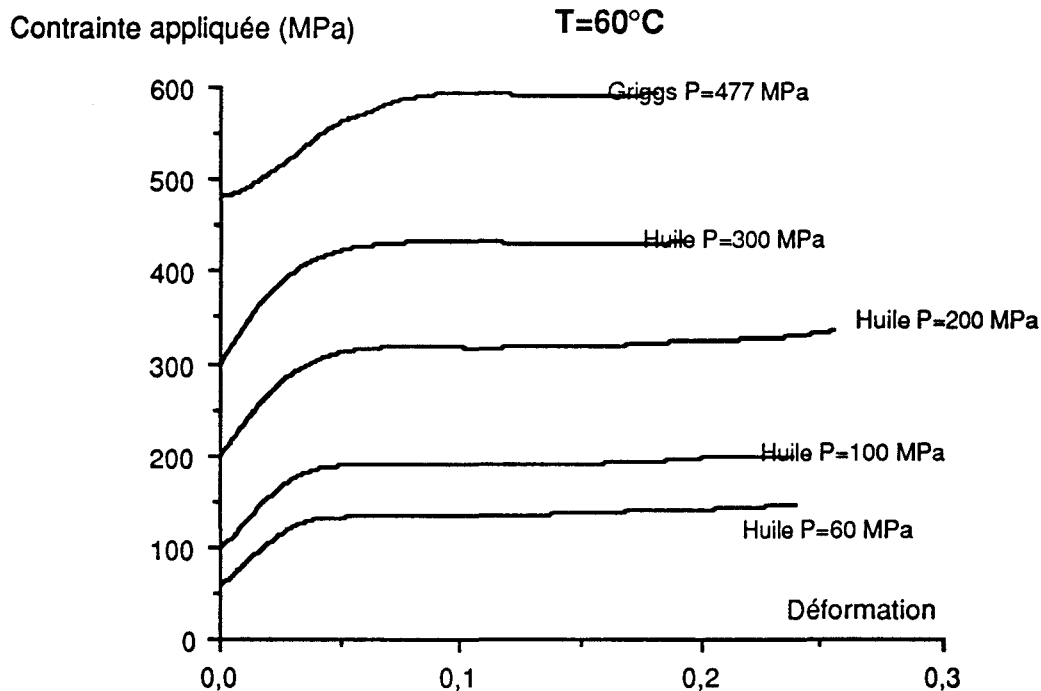
L'Expression du critère de Mohr-Coulomb dans le cas de la **compression sous pression** est obtenue en remplaçant dans l'équation (32), S et m par leur expression en fonction de T et C.

$$\boxed{|\sigma_a| = C + \frac{C}{T}P} \quad (38)$$

# *Annexe 4*



Évolution de la contrainte appliquée en fonction de la déformation lors d'un essai de compression sous différentes pressions de confinement à T=40°C



Évolution de la contrainte appliquée en fonction de la déformation lors d'un essai de compression sous différentes pressions de confinement à T=60°C



# *Annexe 5*

SAUTS DE PRESSION T=40°C

P (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\Delta P$ (MPa)	$V_{u,t}-V_{u,c}$ (A <sup>3</sup> )	$(V_{u,t}-V_{u,c})_{Patm}$ (A <sup>3</sup> )
	133	+10	109,5	480
		+10	313	
	132	-10	437	
		-10	394	
	142	+10	154	
		+10	215	
		-20	278	
	143	-10	289	
		-10	149	

SAUTS DE PRESSION T=60°C

P (MPa)	$\sigma_u$ (MPa)	$\Delta P$ (MPa)	$V_{u,t}-V_{u,c}$ (A <sup>3</sup> )	$(V_{u,t}-V_{u,c})_{Patm}$ (A <sup>3</sup> )
	107	+10	280	630
		+10	298	
		-20	189	

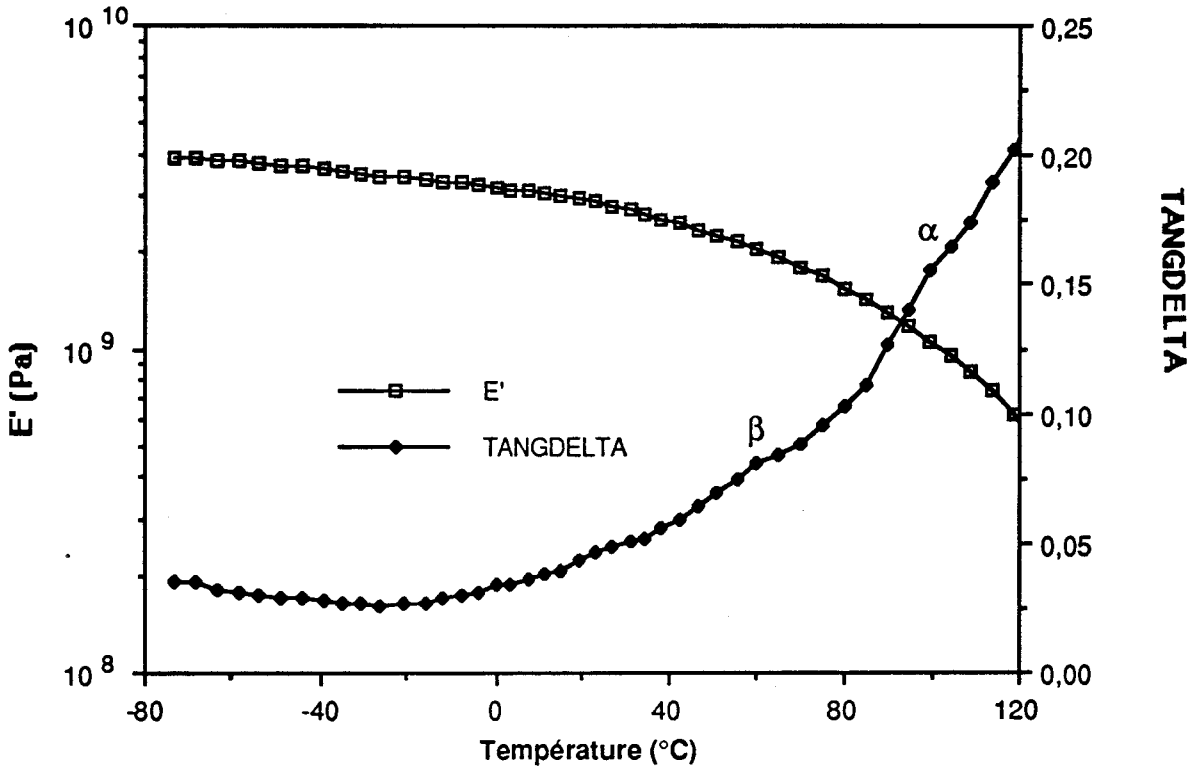
**SAUTS DE VITESSE T=40°C**

Pression (MPa)	$\dot{\epsilon}_1 \rightarrow \dot{\epsilon}_2$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	$\Delta\sigma_u$ (MPa)	$2V_{u,c}(P)$ (A <sup>3</sup> )	$(2V_{u,c})_{\text{Patm}}$ (A <sup>3</sup> )
150	100→10	-19,9	999	950
	10→200	+34 (SB)	761	
		+18,5 (CB)	1398	
	200→20	-24,2	822	
	20→100	+29,1(SB)	477	
	100→10	-29,5	674	
	10→100	+42	473	
		+37	537	

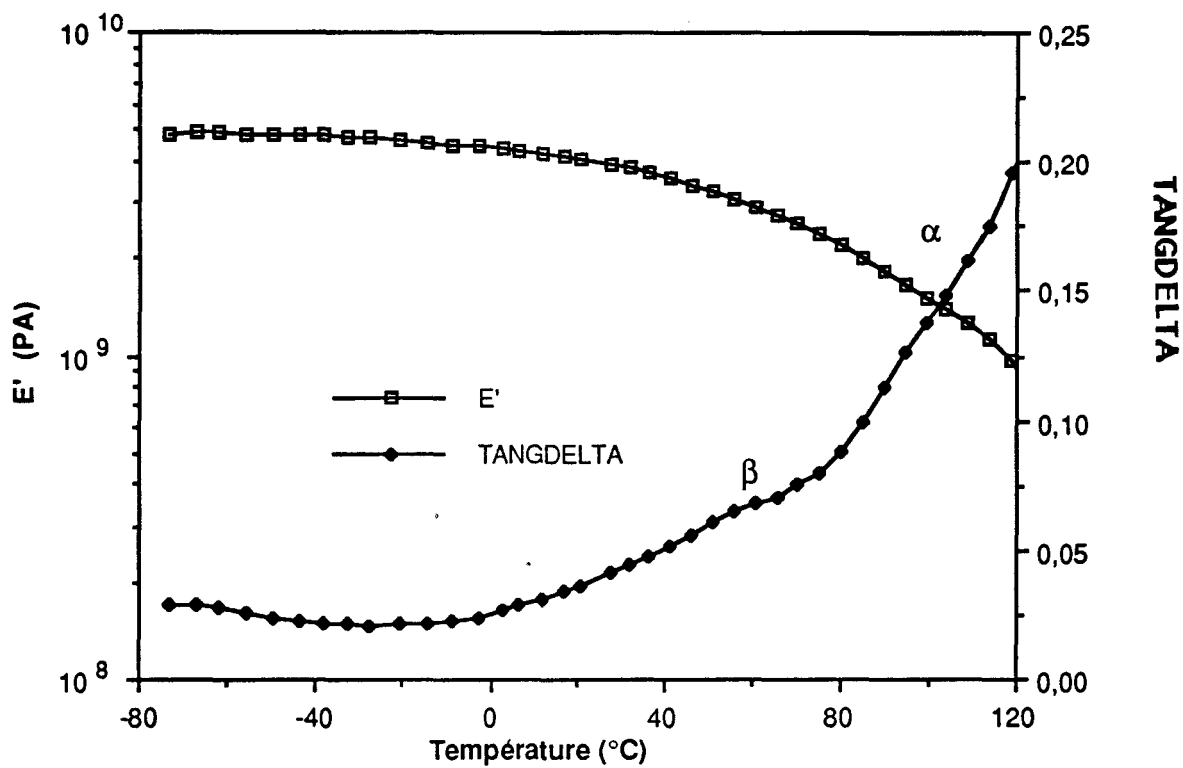
SAUTS DE VITESSE T=60°C

Pression (MPa)	$\dot{\epsilon}_1 \rightarrow \dot{\epsilon}_2$ ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	$\Delta\sigma_u$ (MPa)	$2V_{u,c}(P)$ (A <sup>3</sup> )	$(2V_{u,c})_{\text{Patm}}$ (A <sup>3</sup> )
150	100→10	-21,4	989	1400
	10→200	+37,5 (SB)	734	
		+25 (CB)	1101	
	200→20	-26,8	789	
	20→200	+42,8(SB)	494	
		35,7 (CB)	593	
	200→100	-7,1	473	
	10→100	+42	897	

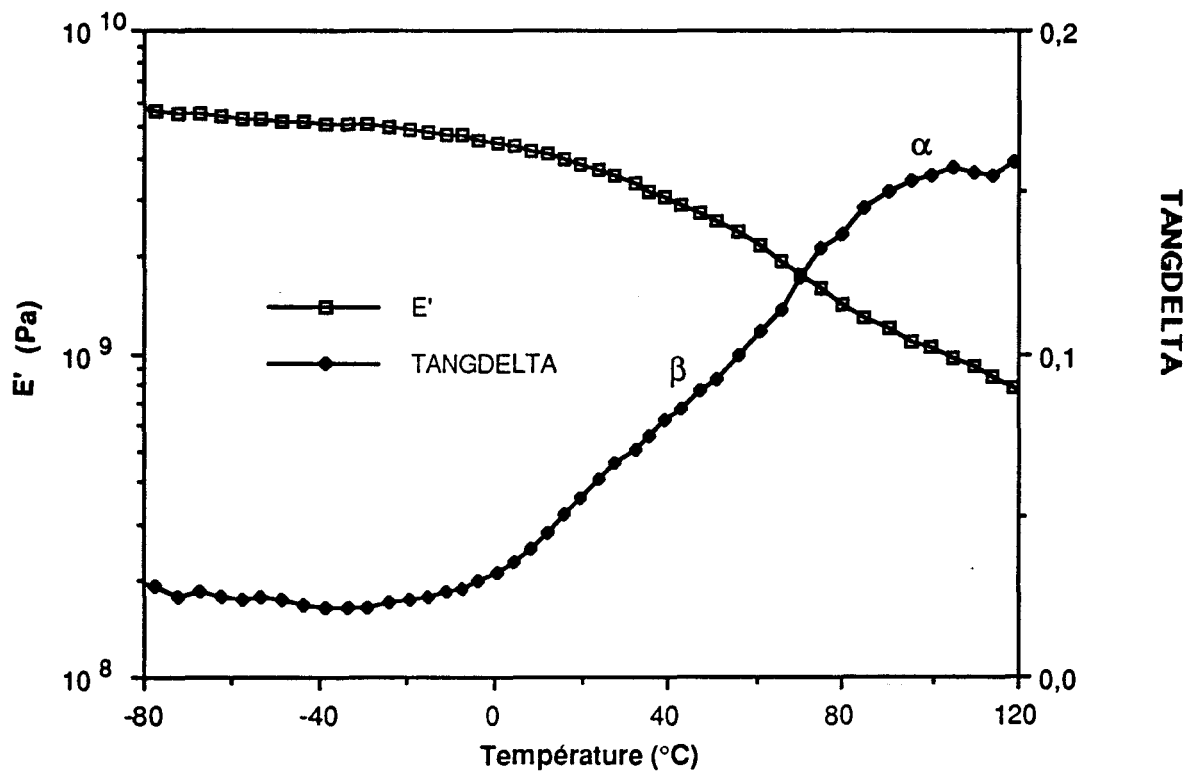
# *Annexe 6*



Composites irradiés sollicités à 0° de l'axe des fibres, à une fréquence de 1 Hz.

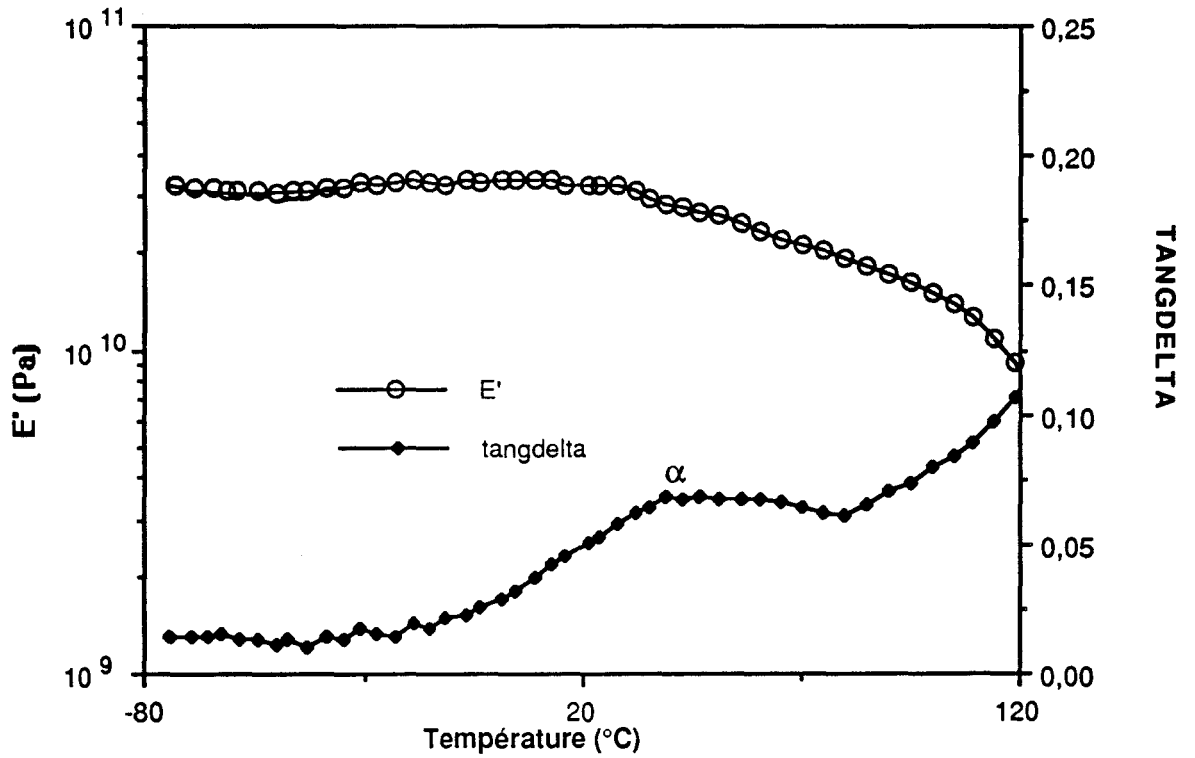


Composites non traités sollicités à 0° de l'axe des fibres, à une fréquence de 1 Hz.

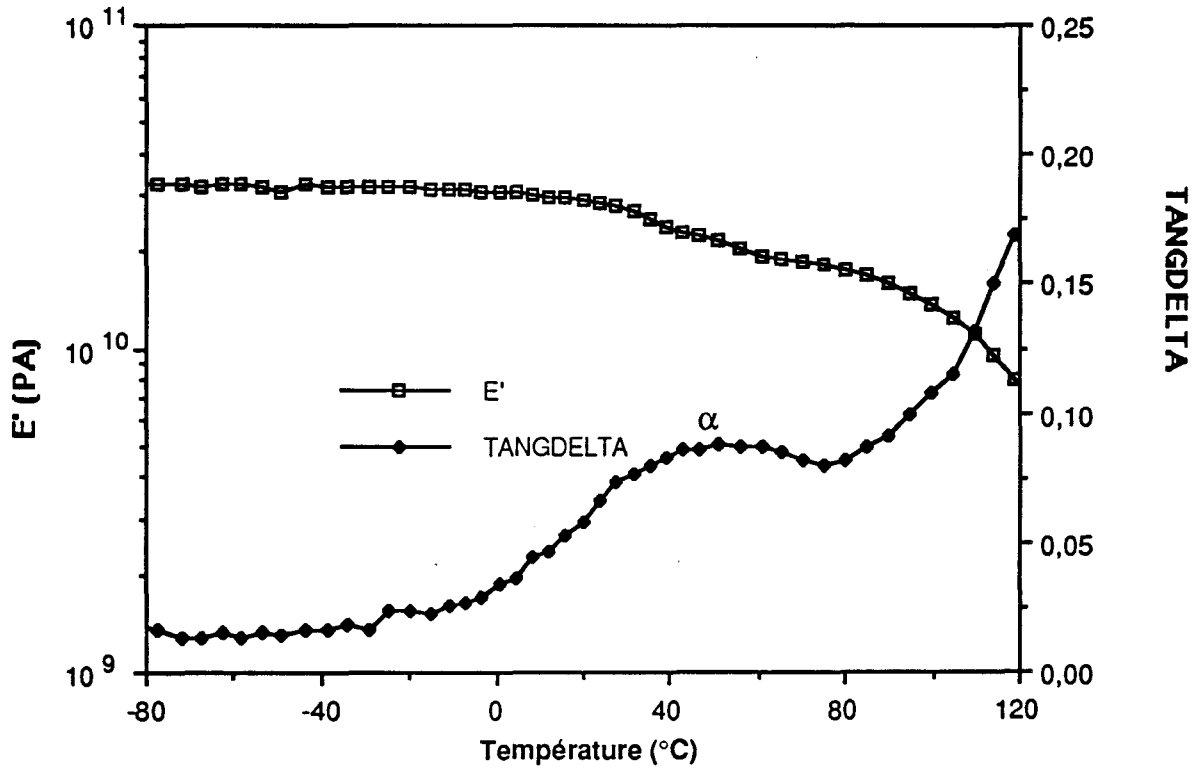


Composites traités plasma sollicités à 0° de l'axe des fibres, à une fréquence de 1 Hz.

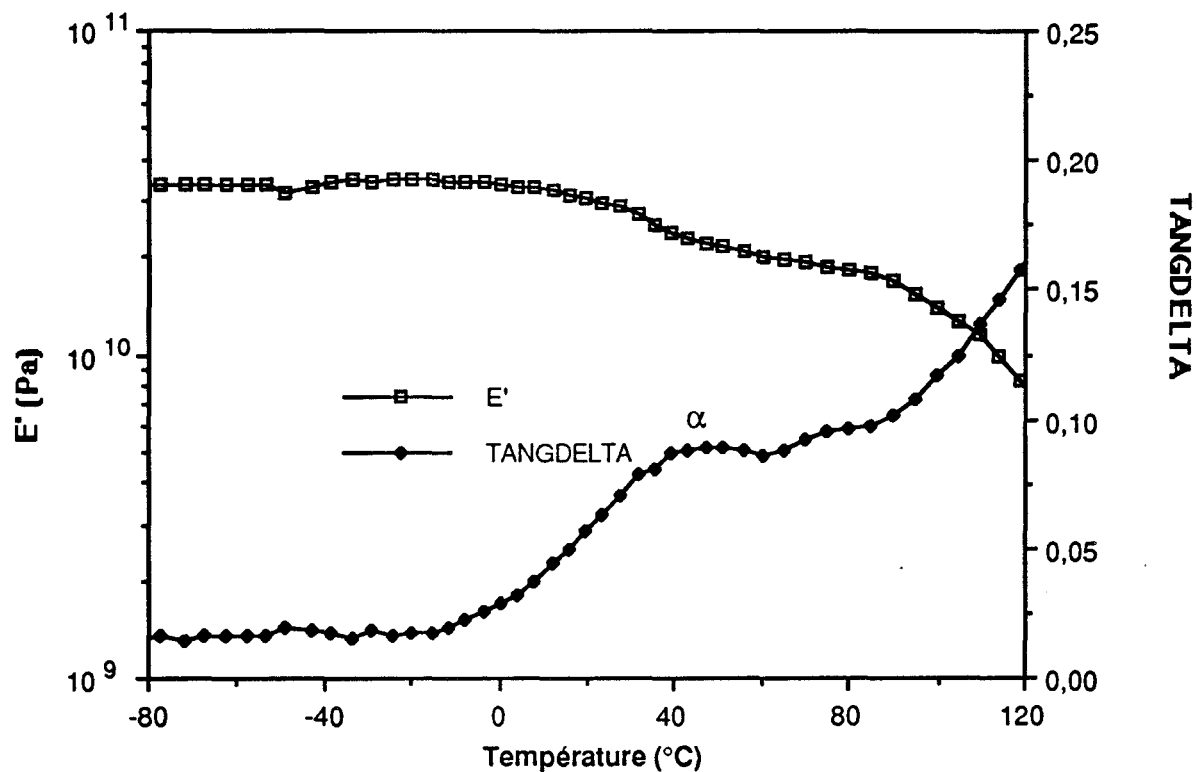




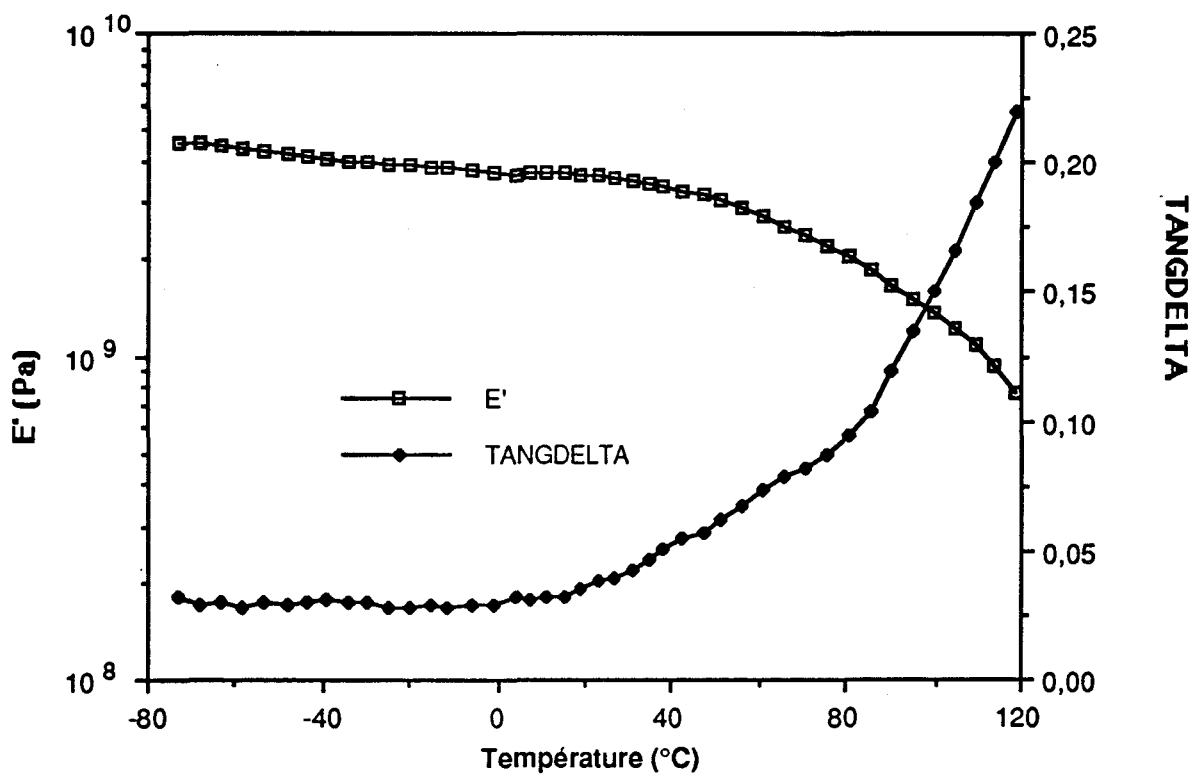
Composites irradiés sollicités à 90° de l'axe des fibres, à une fréquence de 1 Hz.



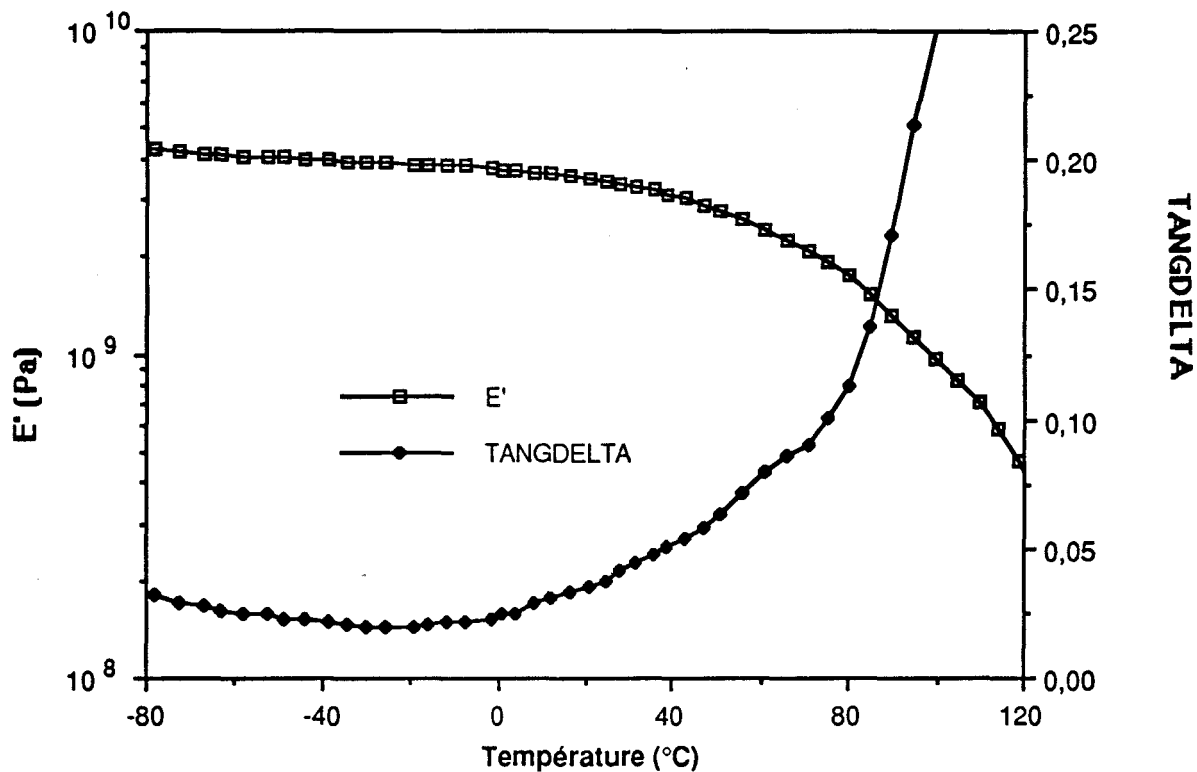
Composites non traités sollicités à 90° de l'axe des fibres, à une fréquence de 1 Hz.



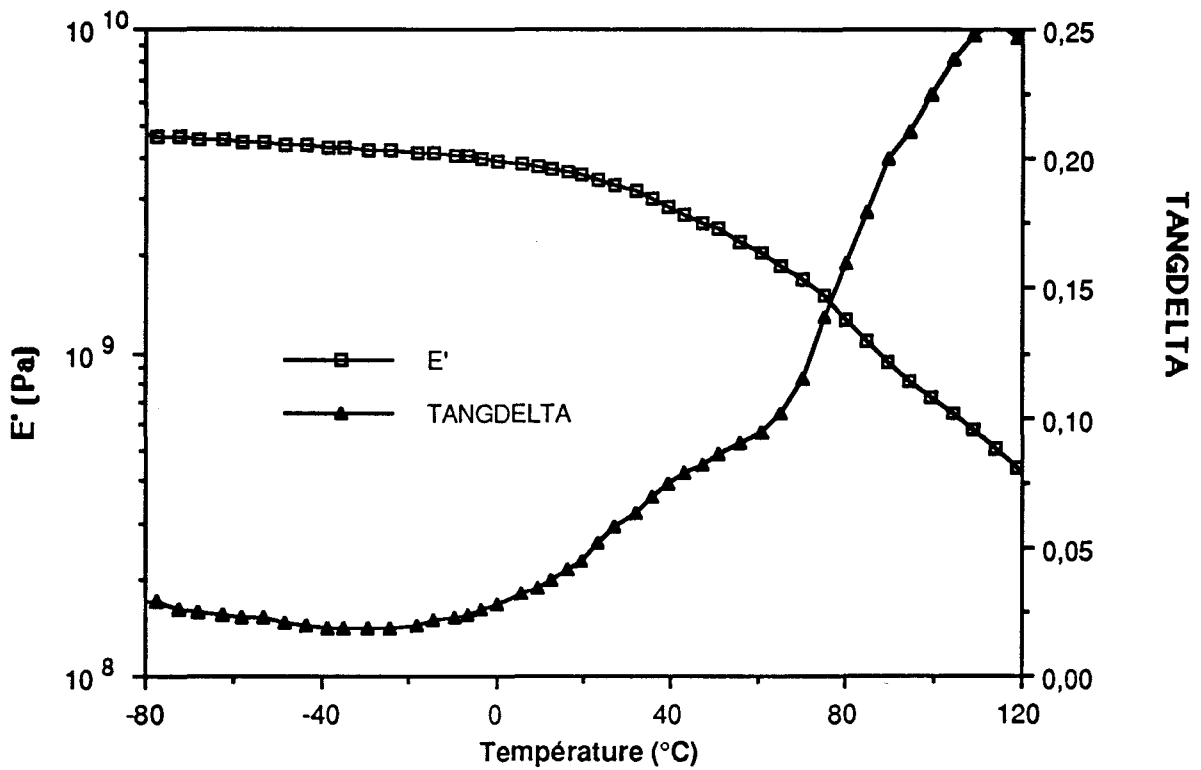
Composites traités plasma sollicités à 90° de l'axe des fibres, à une fréquence de 1 Hz.



Composites irradiés sollicités à 90° de l'axe des fibres, à une fréquence de 1 Hz.



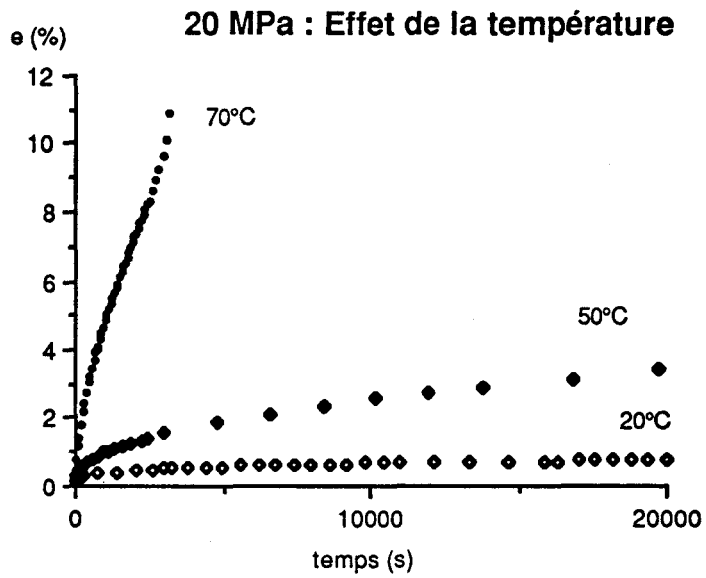
Composites non traités sollicités à  $90^{\circ}$  de l'axe des fibres, à une fréquence de 1 Hz.



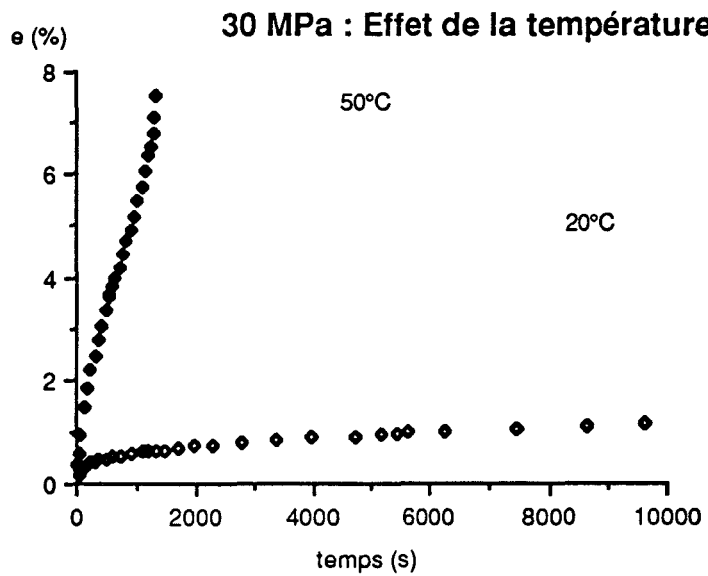
Composites traités plasma sollicités à 90° de l'axe des fibres, à une fréquence de 1 Hz.



# *Annexe 7*



Courbes de fluage en compression obtenues pour une contrainte de 20 MPa à différentes températures



Courbes de fluage en compression obtenues pour une contrainte de 30 MPa à différentes températures



## RÉSUMÉ

Ce travail s'attache à décrire le comportement mécanique d'un réseau polyester insaturé dans différents modes de sollicitation ainsi que son application comme matrice d'un matériau composite renforcé de fibres de polyéthylène.

La plasticité de la résine polyester a été évaluée en traction et en compression à vitesse de déformation constante et en fluage.

L'analyse thermodynamique de la déformation à vitesse de déformation imposée indique que la barrière locale d'énergie à la propagation des microzones cisillées est la même en traction et en compression. En outre, la différence des volumes d'activation dans ces deux modes de sollicitation traduit une différence de contrainte d'écoulement.

Les cinétiques de fluage en traction et en compression sont exprimées par une loi de type  $\epsilon = At^m$ . Nous mettons en évidence le rôle joué par les mobilités moléculaires et le vieillissement physique sur le comportement en fluage du polyester.

Comme pour les essais à vitesse de déformation constante, une différence de comportement entre traction et compression est observée.

Des essais complémentaires de compression sous pression de confinement conduisent à rendre compte de l'ensemble de nos résultats expérimentaux par un critère de plasticité de Coulomb.

La connaissance de la plasticité de réseau polyester permet, dans le cas des composites à fibres de polyéthylène et matrice polyester d'identifier les contributions respectives de la matrice et de renfort dans la réponse mécanique globale du matériau.

**Mots clés :** polyester insaturé, pression de confinement, plasticité, composite, interface.