

THESE

Présentée devant

L'ECOLE CENTRALE DE LYON

Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

par

Jihed JELLID

Ingénieur Tunisie

SUIVI DU CYCLE DE VIE D'UN COMPOSITE CFRP HYBRIDE PAR MESURE DE RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE

Soutenue le 17 juillet 2009 devant la commission d'examen

Rapporteurs : M. MARTINEZ-VEGA Juan

**Professeur
(LGE, UPS, Toulouse)**

M. BEN DALI Hachmi

**Maître de Conférences, HDR
(ENIM, Tunisie)**

Examineurs : Mme MALISHEVA Galina

**Professeur
(Université Bauman, Russie)**

Mme. SALVIA Michelle

**Maître de Conférences, HDR
(ECL)**

M. BENAYOUN Stéphane

**Professeur
(ECL)**

M. MORIN Michel

**Maître de Conférences, HDR
(INSA Lyon)**



ECOLE CENTRALE DE LYON

DIRECTION DE LA RECHERCHE

Liste des personnes Habilitées à Diriger des Recherches en poste à l'Ecole Centrale de Lyon

Nom-Prénom	Corps grade	Laboratoire ou à défaut département ECL	Etablissement
AURIOL Philippe	professeur	AMPERE	ECL
BEROUAL Abderrahmane	professeur	AMPERE	ECL
BURET François	maître de conférences	AMPERE	ECL
JAFFREZIC-RENAULT Nicole	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
KRÄHENBÜHL Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
MARTELET Claude	professeur	AMPERE	ECL
NICOLAS Alain	professeur	AMPERE	ECL
NICOLAS Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
SIMONET Pascal	chargé de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
THOMAS Gérard	professeur	AMPERE	ECL
VOLLAIRE Christian	maître de conférences	AMPERE	ECL

Nbre Ampère 11

HELLOUIN Yves	maître de conférences	DER EEA	ECL
LE HELLEY Michel	professeur	DER EEA	ECL

Nbre DER EEA 2

GUIRALDENQ Pierre	professeur émérite	DER STMS	ECL
VINCENT Léo	professeur	DER STMS	ECL

Nbre DER STMS 2

LOHEAC Jean-Pierre	maître de conférences	ICJ	ECL
MAITRE Jean-François	professeur émérite	ICJ	ECL
MARION Martine	professeur	ICJ	ECL
MOUSSAOUI Mohand	professeur	ICJ	ECL
MUSY François	maître de conférences	ICJ	ECL
ROUY MIRONESCU Elisabeth	professeur	ICJ	ECL
ZINE Abdel-Malek	maître de conférences	ICJ	ECL

Nbre ICJ 7

DAVID Bertrand	professeur	ICTT	ECL
----------------	------------	------	-----

Nbre ICTT 1

CALLARD Anne-Ségolène	maître de conférences	INL	ECL
CLOAREC Jean-Pierre	maître de conférences	INL	ECL

GAFFIOT Frédéric	professeur	INL	ECL
GAGNAIRE Alain	maître de conférences	INL	ECL
GARRIGUES Michel	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
GENDRY Michel	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
GRENET Geneviève	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
HOLLINGER Guy	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
JOSEPH Jacques	professeur	INL	ECL
KRAWCZYK Stanislas	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
LETARTRE Xavier	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
MARTIN Jean-René	professeur émérite	INL	ECL
O'CONNOR Ian	maître de conférences	INL	ECL
PHANER-GOUTORBE Magali	professeur	INL	ECL
ROBACH Yves	professeur	INL	ECL
SAINT-GIRONS Guillaume	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
SEASSAL Christian	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
SOUTEYRAND Eliane	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
TARDY Jacques	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
VIKTOROVITCH Pierre	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL

Nbre INL 20

CHEN Liming	professeur	LIRIS	ECL
-------------	------------	-------	-----

Nbre LIRIS 1

BAILLY Christophe	professeur	LMFA	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BLANC-BENON Philippe	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BOGEY Christophe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CAMBON Claude	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CARRIERE Philippe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CHAMPOUSSIN J-Claude	professeur émérite	LMFA	ECL
COMTE-BELLOT geneviève	professeur émérite	LMFA	ECL
FERRAND Pascal	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GALLAND Marie-Annick	maître de conférences	LMFA	ECL
GODEFERD Fabien	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GOROKHOVSKI Mikhail	professeur	LMFA	ECL
HENRY Daniel	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
JEANDEL Denis	professeur	LMFA	ECL
JUVE Daniel	professeur	LMFA	ECL
LE RIBAUT Catherine	chargée de recherche	LMFA	CNRS/ECL
LEBOEUF Francis	professeur	LMFA	ECL
PERKINS Richard	professeur	LMFA	ECL
ROGER Michel	professeur	LMFA	ECL
SCOTT Julian	professeur	LMFA	ECL
SHAO Liang	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
SIMOENS Serge	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
TREBINJAC Isabelle	maître de conférences	LMFA	ECL

Nbre LMFA 23

BENAYOUN Stéphane	professeur	LTDS	ECL
CAMBOU Bernard	professeur	LTDS	ECL
COQUILLET Bernard	maître de conférences	LTDS	ECL

DANESCU Alexandre	maître de conférences	LTDS	ECL
FOUVRY Siegfried	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
GEORGES Jean-Marie	professeur émérite	LTDS	ECL
GUERRET Chrystelle	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
HERTZ Dominique	past	LTDS	ECL
ICHCHOU Mohamed	maître de conférences	LTDS	ECL
JEZEQUEL Louis	professeur	LTDS	ECL
JUVE Denyse	ingénieur de recherche	LTDS	ECL
KAPSA Philippe	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LE BOT Alain	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LOUBET Jean-Luc	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MARTIN Jean-Michel	professeur	LTDS	ECL
MATHIA Thomas	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MAZUYER Denis	professeur	LTDS	ECL
PERRET-LIAUDET Joël	maître de conférences	LTDS	ECL
SALVIA Michelle	maître de conférences	LTDS	ECL
SIDOROFF François	professeur	LTDS	ECL
SINOUE Jean-Jacques	maître de conférences	LTDS	ECL
STREMSDOERFER Guy	professeur	LTDS	ECL
THOUVEREZ Fabrice	professeur	LTDS	ECL
TREHEUX Daniel	professeur	LTDS	ECL
VANNES André-Bernard	professeur émérite	LTDS	ECL

Nbre LTDS 25

Total HdR ECL

91

Remerciements

Ce travail de mémoire de Thèse a été réalisé au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes à l'Ecole Centrale de Lyon. Il a été encadré par Madame Michelle SALVIA, Maître de Conférences et HDR dans le même établissement. Je voudrais donc lui exprimer ma vive reconnaissance pour les directives qu'elle m'a fournies pour mener ce travail de recherche ainsi que pour m'avoir aidé à mettre en valeur ce travail que ce soit à travers les discussions concernant les différentes expériences réalisées ou du point de vue de l'organisation des idées lors de la phase de la rédaction.

J'exprime ma profonde gratitude à M. J. MARTINEZ-VEGA, professeur au Laboratoire de Génie Electrique, Université Paul Sabatier à Toulouse et à M. H. BEN DALI, Maître de Conférences et HDR à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir en Tunisie qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire. Je tiens à remercier Mme G. MALISHEVA Professeur à l'Université Bauman en Russie et M. M. MORIN, Maître de Conférences et HDR à l'INSA de Lyon pour leur participation dans mon jury et en particulier M. S. BENAYOUN Professeur à l'ECL qui a accepté d'être le président du jury.

Je ne saurais terminer ces remerciements sans une pensée pour tous les membres du laboratoire avec lesquels j'ai passé l'ensemble de ces quatre années (et quelques mois...). J'ai énormément apprécié la bonne ambiance qui règne au sein de l'équipe, grâce à laquelle cette thèse a pu être réalisée dans d'excellentes conditions, un grand merci à Mme Dominique VINCENELLI pour sa cordialité et pour les agréables moments qui nous ont tous réunis en jouant au tarot.

En dehors du contexte même du laboratoire, je tiens à remercier mes amis pour leur soutien et leurs encouragements. En particulier Franck PENNING ainsi que ses parents, sa sœur et sa marraine, qui m'ont accueilli avec tant de gentillesse et d'hospitalité. Je remercie également Samir AKROUT, Sophie sa femme et leurs enfants ainsi que leurs familles avec qui j'ai passé d'agréables moments.

Je voudrais finir par remercier mes parents et ma sœur pour leur patience et pour leurs encouragements permanents et leur soutien inconditionnel malgré la distance qui nous sépare. Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance la plus sincère.

ABSTRACT

This Thesis investigates the use of the electric resistance measurement technique in hybrid carbon fibre reinforced polymer/shape memory alloy (TiNiCu).

The electric conductivity of the unidirectional carbon fibre reinforced epoxy will be treated by studying the effect of some parameters: carbon fibre orientation against current direction, carbon fibre volume fraction, dimensions of the sample...

Since the most important factor which controls the properties of the matrix and of the fibre-matrix interface is the cross-linking density resulting from the manufacturing process, carbon fibres are used as sensors for the cure monitoring of the epoxy matrix. The results were compared to classical DMA technique. Another test consists in using the electric resistance variation of the SMA as a sensor for the cure monitoring.

In the last part, the research dealt with the possibility to detect damage in the hybrid composite under bending stress by measuring the electric resistance variation and acoustic emission on the stretched side of the sample, and how to slow down the damage propagation by activating the memory alloy, heated by joule effect.

RESUME

Ce travail de Thèse traite de l'utilisation de la technique de la mesure de la résistance électrique dans un composite hybride : polymères renforcés par des fibres de carbone avec un alliage à mémoire de forme (TiNiCu) incorporé.

La conductivité électrique du composite unidirectionnel époxy renforcé par des fibres de carbone sera étudiée en s'intéressant à l'influence de plusieurs paramètres : orientation des fibres de carbone par rapport au sens du courant, fraction volumique des fibres, dimensions de l'échantillon...

A partir du moment où le facteur le plus important qui contrôle les propriétés de la matrice ainsi que de l'interface fibre-matrice la densité de la réticulation, qui résulte du procédé de mise en œuvre, nous avons utilisé les fibres de carbone comme un capteur de suivi de réticulation de la matrice époxy. Les résultats seront comparés à des essais classiques sur DMA. Une autre approche consistera à mesurer la variation de la résistance électrique de l'alliage à mémoire de forme comme un moyen de suivi de réticulation.

Dans la dernière partie, la possibilité de détecter l'endommagement dans le composite hybride soumis à une flexion trois points et ce en mesurant la résistance électrique et l'émission acoustique sur la face tendue de l'échantillon, ainsi que la possibilité de contrôle de la propagation de cet endommagement en activant l'alliage à mémoire, chauffé par effet joule ont été étudiées.

Sommaire

<u>INTRODUCTION : Les matériaux intelligents ou smart</u>	1
<u>CHAPITRE I : Etude bibliographique</u>	8
<u>1. Présentation des polymères renforcés par des fibres de carbone (CFRP)</u>	8
<u>1.1. Caractéristiques générales</u>	8
<u>1.2. Constituants des CFRP</u>	10
1.2.1. Les fibres de carbone	10
1.2.2. Les matrices polymères.....	15
1.2.3. Interface fibre/matrice.....	17
<u>1.3. Comportement mécanique des CFRP</u>	19
<u>1.4. Mécanismes de conduction électriques dans les CFRP et leur exploitation pratique</u>	22
1.4.1. Comportement électrique des CFRP.....	22
1.4.2. Exemples d'utilisation des fibres de carbone en tant que capteur	25
<u>2. Présentation des Alliages à Mémoire de Forme (AMF)</u>	34
<u>2.1. Brève description de la transformation martensitique dans les AMF</u>	35
2.1.1. Définition	35
2.1.2. Caractéristiques géométriques	36
<u>2.2. Aspects thermodynamiques et mécanismes de la transformation</u>	37
2.2.1. Effet de la température.....	37
2.2.2. Effet d'une contrainte appliquée.....	38
<u>2.3. Propriétés thermomécaniques des AMF</u>	39
2.3.1. Effets mémoire de forme simple sens (EMFSS).....	39
2.3.2. Effet mémoire de forme double sens (EMFDS) et superélasticité	41
<u>2.4. Présentation des alliages à base Ti-Ni</u>	42
2.4.1. Effet du cuivre en substitution au nickel ($Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$).....	43
2.4.2. Effet des traitements thermomécaniques	45
<u>2.5. Applications des alliages à mémoire de forme dans les composites : les composites hybrides</u>	45
2.5.1. Le contrôle des vibrations.....	45
2.5.2. Le contrôle de forme.....	46
2.5.3. Le ralentissement de l'endommagement	46
<u>3. Conclusion</u>	47

CHAPITRE II : Matériaux et techniques expérimentales	49
1. Matériaux étudiés	49
1.1. Constituants	49
1.1.1. Nappe préimprégnée	49
1.1.2. Résine.....	50
1.1.3. Alliage à mémoire de forme (AMF)	52
1.2. Elaboration des composites	60
2. Techniques expérimentales	61
2.1. Essais mécaniques	61
2.1.1. Essais de caractérisation monotone	61
2.1.2. Essais de caractérisation statique (fluage)	62
2.2. Acquisition de la résistance électrique	62
2.3. L'émission acoustique	62
2.4. Mesure de la fraction volumique des fibres	63

CHAPITRE III : Mécanismes de conduction dans les composites unidirectionnels carbone/époxy	65
1. Tenseur de résistivité du pli unidirectionnel	65
2. Etude expérimentale de la résistance suivant les axes d'orthotropie	67
2.1. Réalisation des éprouvettes	67
2.2. Etude de la résistance longitudinale	69
2.2.1. Analyse expérimentale et résultats obtenus	69
2.2.2. Discussion.....	70
2.3. Etude de la résistance transversale	72
2.3.1. Résultats obtenus	72
2.3.2. Discussion et théorie de la percolation	73
3. Etude de la résistance électrique hors axes	80
3.1. Préparation du disque	81
3.2. Résultats obtenus et discussion	82
4. Conclusion	83

CHAPITRE IV : Aspect sensible du composite hybride CFRP/TiNiCu	86
1. Réticulation dans les systèmes époxydes-amines	87
1.1. Mécanismes réactionnels	87
1.2. Transformation sol-gel ou gélification	88
1.3. Vitrification	90
1.4. Diagramme TTT	91
1.5. Etudes expérimentales de la polymérisation	92
2. Suivi insitu de la cuisson du composite par mesure de résistance électrique	97
2.1. Résultats expérimentaux	100
2.2. Discussion des résultats	103
2.2.1. Analyse sous microscope optique.....	103
2.2.2. Analyse au DMA	105
2.2.3. Interprétation des courbes de résistances	112
2.2.4. Evolution de la résistance électrique d'un échantillon après cuisson complètement réticulé.....	113
3. Suivi de la réticulation à l'aide d'alliages à mémoire	114
4. Conclusion	121

<u>CHAPITRE V : Suivi du dommage et autoréparation du composite hybride CFRP/TiNiCu</u>	123
<u>1. Introduction</u>	123
<u>2. Mesure de résistance électrique pour la mesure du dommage</u>	124
<u>2.1. Caractérisation de la signature acoustique de la rupture des fibres de carbone</u>	124
2.1.1. Analyse des résultats de l'essai de traction.....	125
2.1.2. Analyse des résultats de l'émission acoustique	128
2.1.3. Analyse des résultats de la résistance électrique.....	131
<u>2.2. Suivi du dommage d'un CFRP par mesure couplée de résistance électrique et émission acoustique aux cours d'un chargement quasi-statique</u>	133
<u>3. Composite hybride</u>	138
<u>3.1. Effet de l'activation de l'AMF sur un composite hybride : approche à travers des essais de fluage</u>	138
<u>3.2. Suivi d'endommagement et tentative de ralentissement d'une fissure dans un composite hybride</u>	141
<u>4. Conclusion</u>	145
CONCLUSION GENERALE	146
Bibliographie	149

ANNEXES

INTRODUCTION :
Les matériaux intelligents
ou smart

INTRODUCTION : Les matériaux intelligents ou smart

L'idée de matériau et de structure « smart » est apparemment née outre atlantique dans les années 80, des réflexions d'une poignée d'ingénieurs de l'aéronautique rêvant d'une voilure évolutive s'adaptant en temps réel aux conditions d'usage, signalant ses faiblesses, et permettant ainsi d'exploiter au mieux les possibilités de l'aéronef. Dans la foulée est apparue au Japon la notion encore plus chargée de biomimétisme (qui est l'art de s'inspirer du fonctionnement des êtres vivants pour l'intégrer dans l'organisation et les technologies humaines), de matériau « intelligent » voire « sage » ou écologique en harmonie avec l'homme et son environnement.

Bien entendu cette nouvelle mouvance ne s'est pas développée « ab initio » mais elle est apparue dans un contexte favorable où les ingrédients nécessaires à son émergence étaient déjà réunis : développement de matériaux-systèmes complexes, composites à texture aisément modulable, progrès constants dans les capteurs et l'élaboration de matériaux à propriétés variables, miniaturisation et émergence des techniques d'usinage sur silicium, développement des processeurs et des techniques de calcul et de modélisation, etc....

Ce concept ambitieux s'est assez rapidement structuré et on a coutume de distinguer aujourd'hui plusieurs niveaux de difficultés croissantes où la distinction entre matériaux « stricto sensu », mélanges de matériaux et systèmes n'est pas toujours claire (figure 1) :

Un matériau est dit « sensible » s'il est susceptible de fournir des informations sur son environnement ou sur lui-même, par exemple sur son endommagement (à la fonction primitive le plus souvent structurale on ajoute une composante « information »).

Il est « adaptable » si, de lui même ou grâce à des actionneurs (ou matériaux « actifs ») intégrés, il est capable de faire évoluer au moins une de ses caractéristiques essentielles (forme, module, viscosité, transparence, résistance électrique,) sous l'effet d'une sollicitation localement appliquée (champ électrique, magnétique, température, pH...). (À la fonction primitive on ajoute une composante « action »).

Un matériau dit « adaptatif » ou « intelligent » est à la fois « sensible » et « adaptable » et susceptible de réagir par lui-même et dans le bon sens à l'évolution des variables externes ou internes. On pourrait éventuellement distinguer entre matériaux adaptatifs et matériaux intelligents par la prise en compte du niveau de traitement de l'information. Un matériau serait adaptatif s'il n'est susceptible de réagir qu'à un type de sollicitation. Un matériau « intelligent » évidemment multifonctionnel posséderait toute une

gamme de sensibilités à des sollicitations diverses et serait susceptible d'un choix dans la réponse ou même d'un éventuel auto-apprentissage.

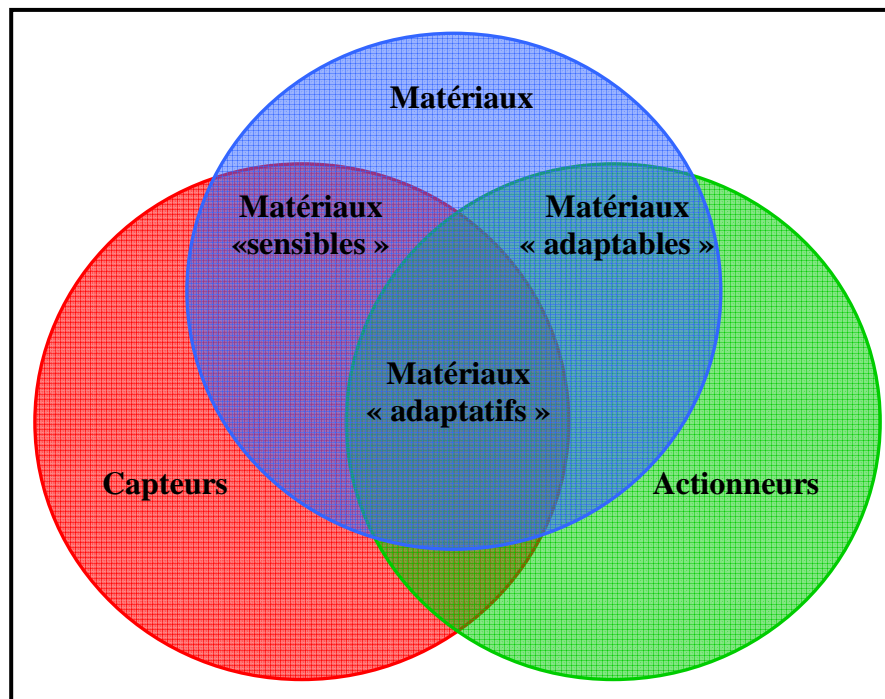


Figure 1 : Matériaux sensibles, adaptables et adaptatifs (GOBIN P.F et al. 1991)

Dans cette nouvelle approche dynamique et « optimiste » le matériau « intelligent » moderne est à la fois observateur de son environnement et de son évolution et acteur de son propre destin. La variation de la ou des réponses de ce matériau suite à des stimuli internes ou externes, peut être intrinsèque à celui-ci, comme elle peut nécessiter l'intervention d'un opérateur ou d'un système automatisé ; pour ce dernier cas, le matériau est partiellement adaptatif.

Dans cette perspective, les matériaux composites paraissent des candidats bien adaptés pour évoluer vers des matériaux intelligents. En effet, les composites constituent par leur nature hétérogène et par leurs techniques de fabrication qui permettent l'insertion de capteurs et d'actionneurs de taille mésoscopique, microscopique et éventuellement nanoscopiques une base tout à fait adaptée à la réalisation de matériaux-systèmes « sensibles » et/ ou « actifs ». En outre, le suivi des endommagements ou des changements physico-chimiques dans des structures en matériaux composites reste un objectif capital pour un nombre important de domaines, où la sécurité reste la priorité (industrie militaire, nucléaire, aéronautique et civile). Par exemple, pour l'industrie aéronautique, les structures composites sont sujettes à des agressions extérieures, allant des chocs balistiques jusqu'au vieillissement hygrothermique

engendrant des défauts qui, même de faible étendue, peuvent être un précurseur d'endommagements entraînant une ruine dramatique de la structure. Les techniques classiques du type : inspection ultrasonore en transmission (C-scan), radiographie X, thermographie infrarouge, ... sont capables de détecter et de quantifier ces défauts pendant un contrôle périodique mais elles nécessitent un arrêt de l'ensemble, éventuellement des démontages locaux, et en tout état de cause, un investissement important en matériel et en personnel compétent. De plus ces vérifications périodiques ne peuvent garantir la présence d'un éventuel dommage entre deux inspections successives comme l'ont démontré quelques incidents spectaculaires (GANDHI M.V. et al. 1992).

La demande des réalisateurs de systèmes industriels s'oriente donc à moyen et long terme vers un contrôle in-situ et en temps réel du cycle de vie des matériaux et structures, de l'élaboration au comportement en service. L'usage de composites « sensibles », avec capteur inséré dans la structure peut constituer une solution. Cependant la présence des capteurs ne doit évidemment pas perturber l'intégrité de la pièce finie. Il apparaît désormais possible de disposer de capteurs compatibles avec l'élaboration d'un composite donnant en temps réel des informations sur la phase de mise en œuvre (CHAILLEUX E. et al. 2003) et la "santé" du matériau en service (TAKEDA N. 2002 ; GOBIN P.F. et al. 2002 ; MUTO N. 2000) (émission acoustique, capteurs et émetteurs piézo-résonnants, micro-capteurs interdigités pour suivi des propriétés diélectriques, fibres de verre diverses, fibres de carbone....).

Même si cette approche est plus prospective, le contrôle santé des structures ne saurait se limiter aux suivis passifs de l'élaboration et de l'initiation puis de la progression des dommages par la composante sensible. Au delà d'un seuil d'endommagement, il devient nécessaire de réparer in situ le dommage ou éventuellement de ralentir la croissance de l'endommagement (matériaux actifs) afin d'allonger la durée de vie du matériau. Cette fonction nécessite l'utilisation d'actionneur (matériaux actifs). Dans cette configuration le matériau à la fois sensible et actif devient donc « adaptable » ou même « adaptatif » si on y insère aussi une unité de traitement du signal et de commande. L'autoréparation "chimique" des composites à matrice organique a été tentée grâce à l'usage de fibres de verre creuses ou de micro capsules remplies de monomères polymérisables. Lors d'un endommagement local ces micro-réservoirs se brisent, et la rencontre d'un durcisseur permet en principe de combler les fissures et de restaurer au moins partiellement les caractéristiques initiales (DRY C. 1996 ; JUNG D. et al. 1997 ; BROWN E. N. et al. 2002 ; WILLIAM G. et al. 2007). Bien qu'ingénieuses et apparemment efficaces ces technologies sont complexes en particulier en ce qui concerne l'étape de réalisation des composites. D'autres auteurs (FURUYA Y. 1995 ;

TAKEDA N. et al. 2002, 2005) ont choisi d'utiliser le ralentissement de l'endommagement associé à la présence et à l'activation de fils d'alliage à mémoire de forme (AMF).

On se propose donc dans notre travail, de prendre en compte l'ensemble du « cycle de vie » d'un composite à **renfort carbone (CFRP : Carbon Fiber reinforced Polymer) et matrice thermodurcissable (résine époxyde)** de l'élaboration jusqu'à la dégradation à long terme et enfin d'étudier sa possibilité d'être contrôlé, c'est à dire susceptible de compenser son endommagement ou du moins capable de ralentir la progression du dommage.

Une des caractéristiques des systèmes vivants est la densité du système nerveux sensible permettant d'accéder à un « endommagement » des tissus à une échelle réellement microscopique et le matériau dans son ensemble devient donc un capteur. Cette opportunité existe dans le cas des composites à matrice organique renforcée par des fibres de carbone (SCHULTE K. et al. 1989 ; MUTO N. et al . 1992), les fibres de carbone étant conductrices malgré une résistivité assez élevée alors que la matrice époxy peut être considérée comme isolante. La **fonction sensible** sera donc assurée par une partie du matériau lui-même, les **fibres de carbone** du matériau. L'insertion d'**AMF de type TiNi (fonction actionneur)** devra permettre par chauffage de développer des contraintes capables de s'opposer ou au moins de ralentir la progression de l'endommagement.

Une approche biomimétique de notre matériau dit « hybride » est illustrée sur la figure 2. L'analogie formelle avec le vivant est évidente. Dans ce cas, le matériau est vu comme un système complexe avec des « nerfs » représentés par le réseau de capteurs (fibres de carbone) comme évoqué précédemment, des « muscles » simulés par les actionneurs (AMF) et un « cerveau » c'est à dire un opérateur ou un dispositif analysant les données fournies par le matériau lui même pour choisir la bonne réponse et restaurer grâce à ses « muscles » (activation de l'alliage) sa forme et/ou ses caractéristiques globales.

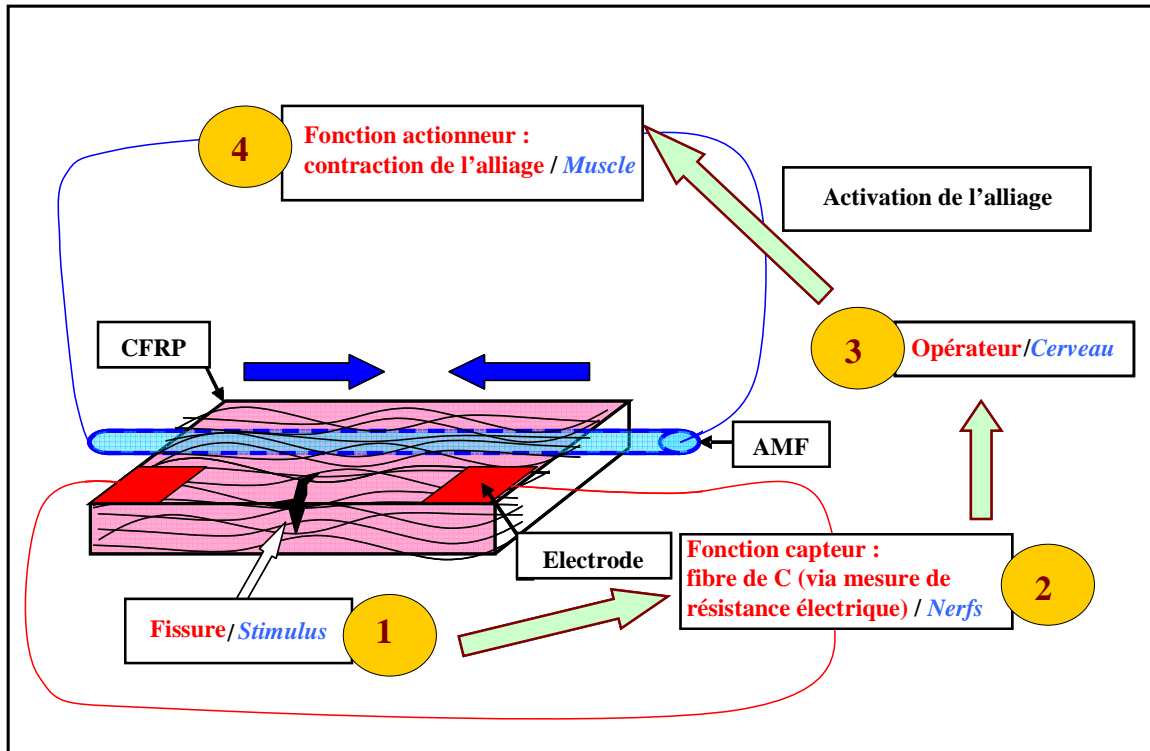


Figure 2 : Analogie entre le matériau hybride et le système neuro-musculaire

CHAPITRE I : Etude bibliographique	8
1. Présentation des polymères renforcés par des fibres de carbone (CFRP).....	8
1.1. Caractéristiques générales.....	8
1.2. Constituants des CFRP	10
1.2.1. Les fibres de carbone.....	10
1.2.2. Les matrices polymères	15
1.2.3. Interface fibre/matrice	17
1.3. Comportement mécanique des CFRP	19
1.4. Mécanismes de conduction électriques dans les CFRP et leur exploitation pratique	22
1.4.1. Comportement électrique des CFRP	22
1.4.2. Exemples d'utilisation des fibres de carbone en tant que capteur.....	25
2. Présentation des Alliages à Mémoire de Forme (AMF).....	34
2.1. Brève description de la transformation martensitique dans les AMF	35
2.1.1. Définition	35
2.1.2. Caractéristiques géométriques.....	36
2.2. Aspects thermodynamiques et mécanismes de la transformation	37
2.2.1. Effet de la température	37
2.2.2. Effet d'une contrainte appliquée	38
2.3. Propriétés thermomécaniques des AMF	39
2.3.1. Effets mémoire de forme simple sens (EMFSS)	39
2.3.2. Effet mémoire de forme double sens (EMFDS) et superélasticité.....	41
2.4. Présentation des alliages à base Ti-Ni	42
2.4.1. Effet du cuivre en substitution au nickel ($Ti_{50} Ni_{50-x} Cu_x$)	43
2.4.2. Effet des traitements thermomécaniques.....	45
2.5. Applications des alliages à mémoire de forme dans les composites : les composites hybrides	45
2.5.1. Le contrôle des vibrations	45
2.5.2. Le contrôle de forme	46
2.5.3. Le ralentissement de l'endommagement.....	46
3. Conclusion.....	47

CHAPITRE I : Etude bibliographique

1. Présentation des polymères renforcés par des fibres de carbone (CFRP)

1.1. Caractéristiques générales

Comme leur nom le laisse entendre, les matériaux composites sont constitués de plusieurs ingrédients. On parle classiquement de trois entités constituantes, à savoir la matrice ou phase continue, le renfort et l'interface (appelée aussi interphase) créée lors de la mise en oeuvre.

Le renfort peut se présenter sous forme de particules, de fibres discontinues (parallèles ou aléatoirement dispersées) ou continues (figure I-1).

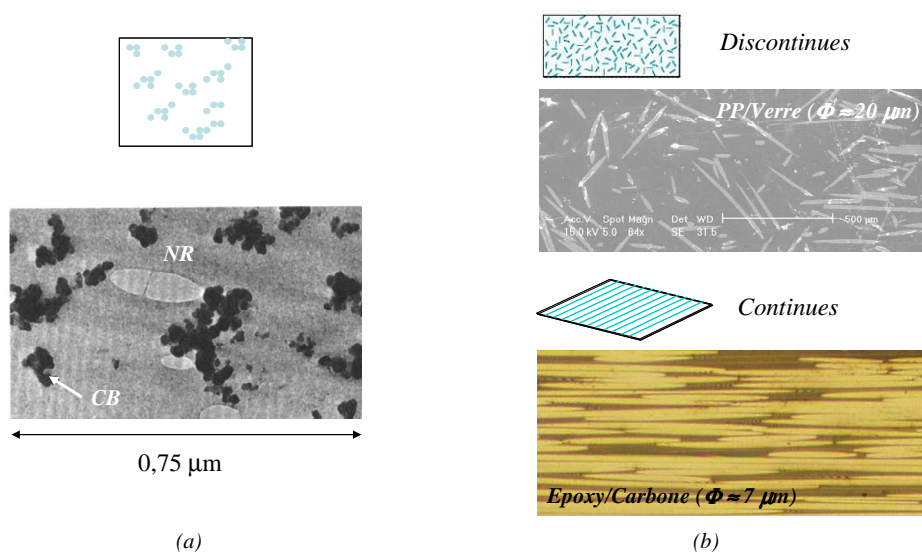


Figure I-1 : Types de renforts dans les composites (a) composites renforcés par des particules (caoutchouc naturel renforcé par du noir de carbone); (b) composites renforcés par des fibres discontinues ou continues

Ces composites sont utilisés, le plus souvent, sous forme de plaques obtenues par un empilement de plis de même orientation (composite unidirectionnel) ou d'orientations différentes (composite multidirectionnel) (figure I-2).

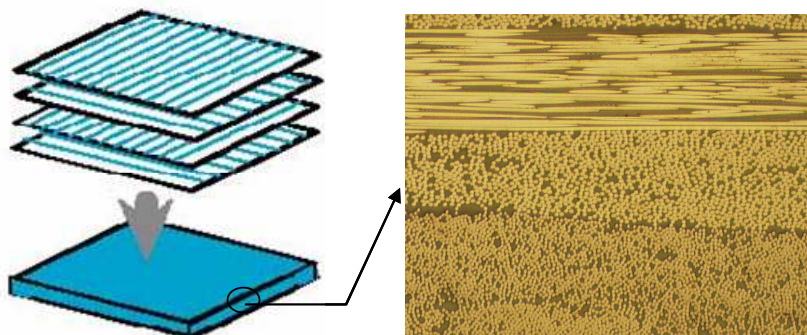


Figure I-2 : Composite multidirectionnel (exemple d'un CFRP quasi isotrope [45/0/-45/90/45/0/-45/90]s)

Les polymères renforcés par des fibres continues de carbone (CFRP), et plus particulièrement les polymères époxydes qui font l'objet de notre travail, ont des avantages bien reconnus surtout dans le domaine aéronautique (figure I-3). Par rapport aux métaux, les CFRP garantissent un gain sur le poids, une augmentation des performances mécaniques en particulier en fatigue, ainsi qu'une réduction du nombre de pièces.

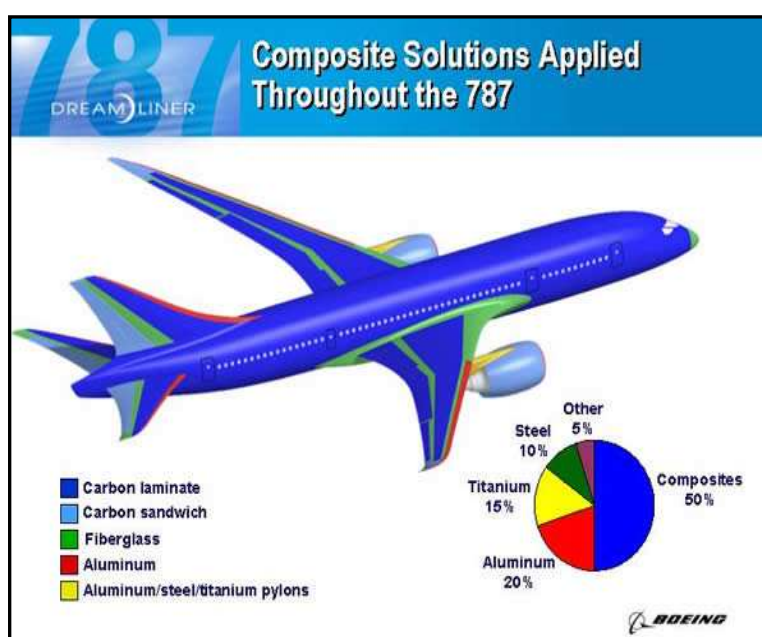


Figure I-3 : Importance de l'utilisation des composites dans l'industrie aéronautique

Dans la suite de ce paragraphe, après une description des différents constituants des CFRP, on s'intéressera aux propriétés mécaniques et plus particulièrement électriques qui nous serviront pour développer l'aspect sensible de notre matériau.

1.2. Constituants des CFRP

1.2.1. Les fibres de carbone

Le carbone est le quatrième élément le plus abondant en termes de masse, dans l'univers après l'hydrogène, l'hélium et l'oxygène, et il est à la base de la chimie organique. Cet élément se présente sous deux formes allotropiques principales, à savoir le diamant et le graphite, mais d'autres formes nanostructurales ont été découvertes récemment (1985), et baptisées fullerènes. Le diamant se présente sous structure cristalline cubique alors que le graphite est sous forme de feuilles d'anneaux hexagonaux liés ; les fullerènes ont des formes plus exotiques allant des ellipsoïdes, aux nanotubes (figure I-4).

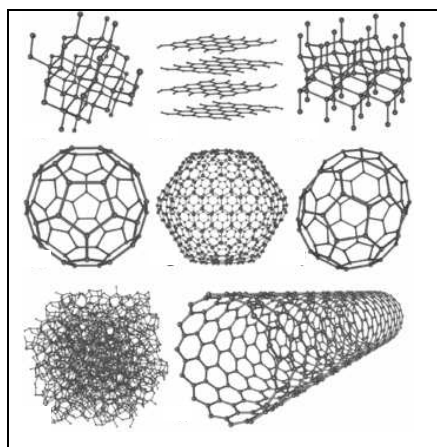


Figure I-4 : huit formes allotropiques du carbone (source WIKIPEDIA)

Les fibres de carbone utilisées comme renfort dans les polymères se présentent sous forme de graphite. La structure cristallographique du graphite est montrée dans la figure I-5 : elle est constituée de feuilles parallèles, chaque feuille étant formée par un réseau continu d'hexagones, à base d'atomes de carbone en liaison covalente avec trois autres. La liaison entre feuilles est du type Van der Waals lui conférant sa fragilité.

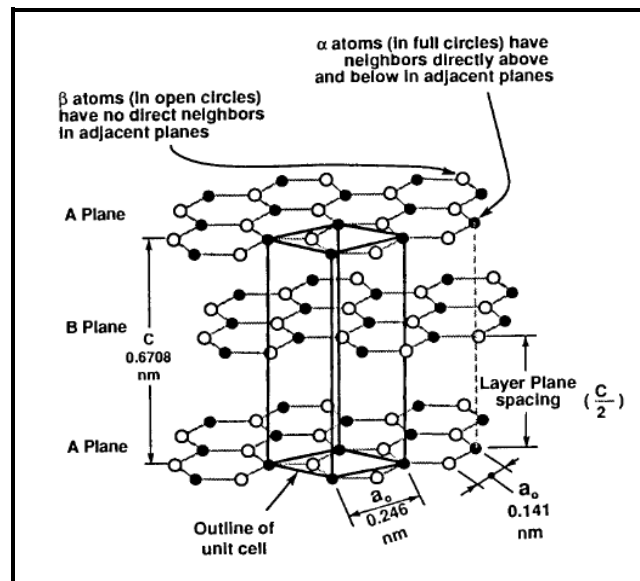


Figure I-5 : structure cristalline du graphite montrant une séquence d'empilement du type ABAB ainsi qu'une maille unitaire (PIERSON H.O. 1994).

Le caractère anisotrope du graphite, induit une anisotropie de ses propriétés physiques, en particulier sa résistivité électrique. Dans les matériaux conducteurs, en particulier les métaux, l'attraction entre les électrons de la couche externe de l'atome et son noyau est faible. Ces électrons sont donc capables de bouger aisément, par voie de conséquence, ces matériaux sont des bons conducteurs puisque le courant est essentiellement un flux d'électrons. Dans le cas des isolants, les électrons sont fortement attachés au noyau et ne sont pas libres de bouger, d'où l'aspect isolant de ces matériaux. Le graphite pourrait être considéré du point de vue électrique comme un semi-conducteur ; en effet c'est un conducteur dans les plans de base (A et B), et un isolant perpendiculairement à ce plan.

Les fibres de carbone utilisées comme renfort sont produites à partir d'un précurseur organique (matériau d'origine) que l'on convertit en carbone. Elles sont généralement fabriquées sous la forme de filaments très fins, dont le diamètre est voisin de $10\ \mu\text{m}$, et de très grande longueur. Ces filaments sont associés en fils, mèches, tissus, mats... Ces fibres sont utilisées comme renfort dans les matériaux composites sous forme de fibres continues ou discontinues, en raison de leurs propriétés mécaniques, et en particulier leur haute résistance à la traction. La phase finale consiste à réaliser le composite et afin d'améliorer les qualités d'adhérence quand les fibres sont placés dans la matrice, on procède à un traitement de surface des fibres, soit par oxydation, soit par imprégnation d'un film de résine appelée aussi ensimage. La figure I-6 illustre les procédés de fabrication des fibres de carbone pour deux précurseurs différents, un précurseur acrylique le polyacrylonitrile (PAN) et le brai dit de mésophase (Pitch).

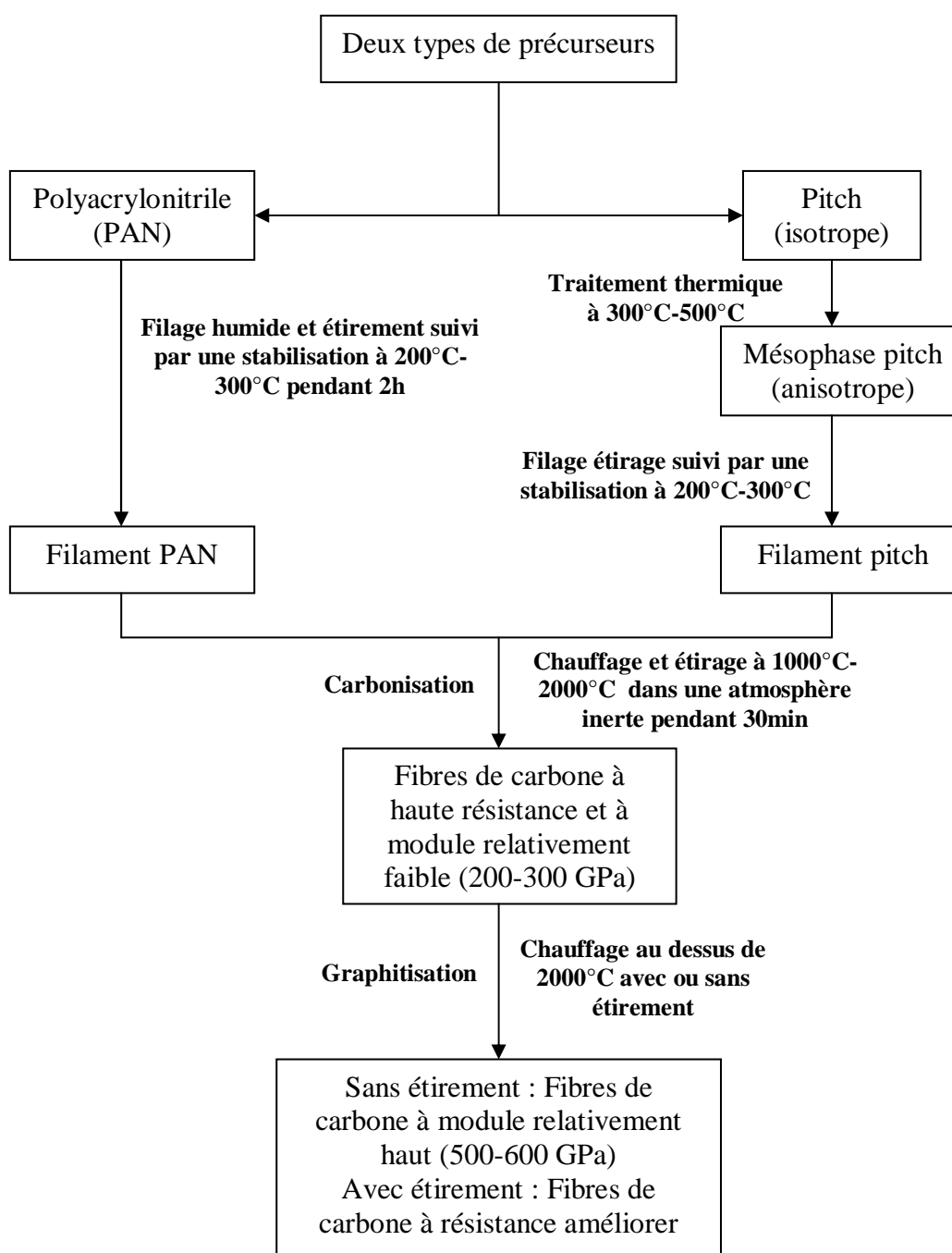


Figure I-6 : Procédés de fabrication des fibres de carbone

On ne s'intéressera ici qu'au procédé mettant en œuvre le précurseur acrylique (procédé ex-PAN) qui est actuellement le plus employé et à l'origine des fibres de notre étude. Les différentes étapes détaillées de fabrication sont :

- La stabilisation : c'est un traitement thermique entre 200°C et 300°C, dans une atmosphère riche en carbone. Ce traitement fait que le squelette polymère du

précurseur subit une série de réactions chimiques qui engendre le polynaphthyridine, une substance à structure préférentielle pour la formation du graphite.

La figure I-7 montre la structure moléculaire du PAN (a) qui contient des groupements CN hautement polarisés arrangés aléatoirement de part et d'autre de la chaîne. La stabilisation permettra de combiner les groupements CN se trouvant face à face sur les différentes chaînes, pour former une structure en échelle qui soit plus stable et plus rigide.

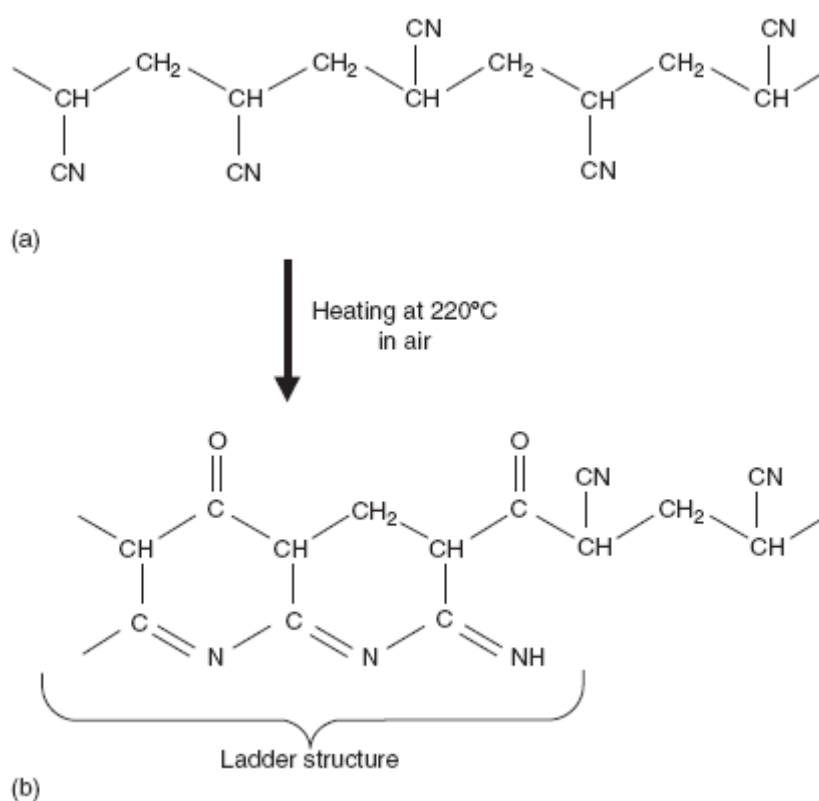


Figure I-7 : Structure en échelle dans une molécule de PAN oxydé.

(a) Structure moléculaire du PAN et (b) structure en échelle rigide

- La carbonisation : elle consiste à chauffer le précurseur stabilisé jusqu'à 1000°C, dans un gaz inerte ou une atmosphère modérément oxydante. Cette étape dure de quelques minutes à quelques heures. Afin d'augmenter la ductilité des fibres, les fibres subissent un recuit entre 1300°C et 1800°C. Au terme de cette étape, le réseau hexagonal est établi. Les feuilles sont orientées par rapport à l'axe de la fibre de 20° environ.
- La graphitisation est la phase finale, où les fibres carbonisées sont chauffées à une température qui peut atteindre 3000°C, dans une atmosphère inerte, durant

1 à 20 minutes. Afin d'améliorer les performances mécaniques des fibres (module d'Young,...) une contrainte de traction peut être appliquée aux fibres, l'objectif étant de mieux orienter les feuilles de graphite parallèlement à l'axe des fibres.

C'est la deuxième étape du procédé de fabrication qui affecte le plus la résistivité des fibres obtenues. On s'intéresse particulièrement à la résistivité puisqu'elle sera le moyen garantissant l'aspect sensible de notre matériau. Différents auteurs (WATT W. et al. 1985) ont pu étudier l'évolution de la résistivité longitudinale d'une fibre en fonction de la température de carbonisation (figure I-8).

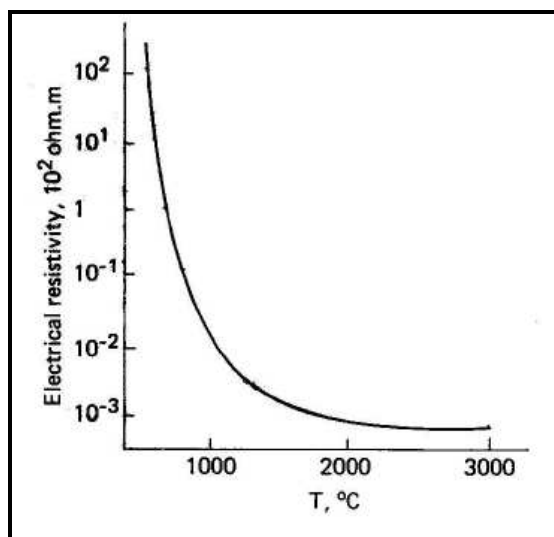


Figure I-8 : Variation de la résistivité électrique des fibres de carbone en fonction de la température du traitement thermique (WATT W. et al. 1985)

Ce comportement peut être expliqué comme suit : plus la température de carbonisation est haute, plus la structure cristalline dans les fibres se perfectionne, améliorant ainsi l'orientation des feuilles du graphite et donc la conductivité des fibres ; ceci est accompagné par une augmentation du module des fibres.

D'autres paramètres affectent la résistivité : le matériau du précurseur ainsi que le diamètre des fibres. TAHAR M. Z. et al 1986 ont pu montrer que la résistivité d'une fibre de 1,6µm ayant une résistivité de 0,25µΩ.m, augmente jusqu'à 1,75µΩ.m pour un diamètre de 34µm.

La résistivité longitudinale des fibres de carbone (parallèlement au plan de base) est de deux ou trois ordres de grandeur supérieure à celle des métaux ($30.10^{-3}\mu\Omega.m$ pour l'aluminium par exemple). La résistivité d'une fibre en graphite monocristallin est de $0,4\mu\Omega.m$. Pour les fibres ex-PAN, elle est de 18 et $8\mu\Omega.m$ respectivement pour une fibre haute résistance (HR de diamètre moyen $7\mu m$) et une fibre haut module (HM de diamètre moyen $6,5\mu m$).

1.2.2. Les matrices polymères

Les polymères sont des matériaux macromoléculaires caractérisés par des valeurs très importantes de la masse moléculaire. Ils constituent une vaste famille de matériaux dont les comportements mécaniques élastiques et thermomécaniques peuvent être très variés. Les deux grandes catégories de polymères sont les thermoplastiques (TP) qui subissent à température plus ou moins élevée un ramollissement ou une fusion et les thermodurcissables (TD) qui ne fondent pas. Ces différences de comportement sont essentiellement liées à la fonctionnalité des monomères ou oligomères et par voie de conséquence, à la structure des solides macromoléculaires obtenus (figure I-9).

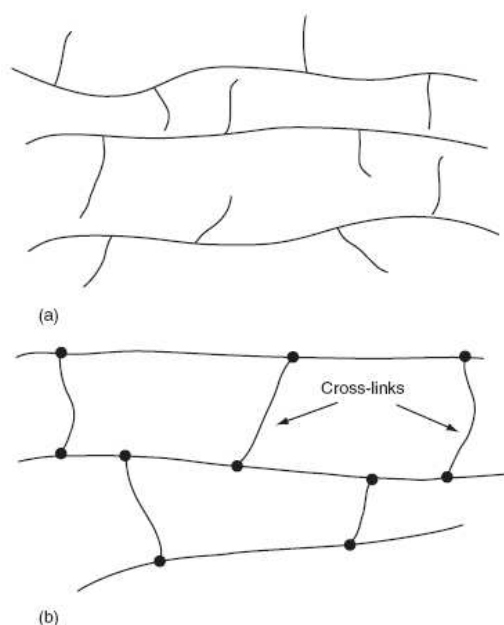
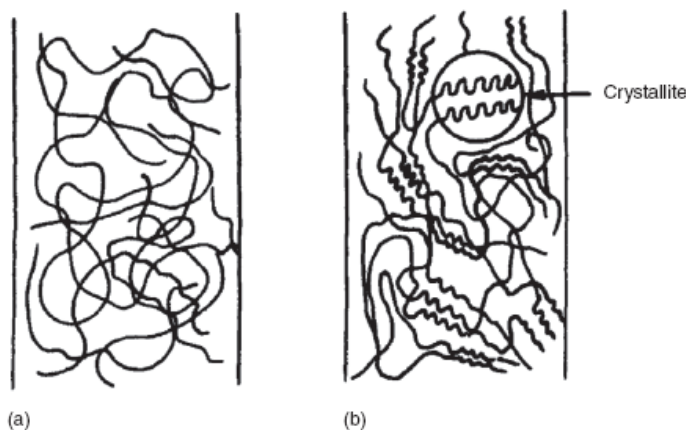


Figure I-9 : représentation schématique (a) d'un polymère thermoplastique
(b) d'un polymère thermodurcissable

Dans le premier cas, les macromolécules sont linéaires et la liaison intermoléculaire est faible et se fait via des interactions du type Van de Waals ou hydrogène (pas de liaison chimique) et des interactions mécaniques : points d'enchevêtrements jouant le rôle de nœuds de réseau virtuel.

Le ramollissement est associé à la rupture temporaire de ces interactions mécaniques sous l'effet de la température, entraînant un glissement ou un écoulement des chaînes (on parle de réseaux temporaires pour les thermoplastiques). Lorsque ces chaînes ne sont pas ou sont peu ramifiées, elles sont susceptibles de s'ordonner régulièrement dans l'espace, conférant ainsi un caractère semi-cristallin au polymère. Généralement cet ordre est présent dans des zones de faible étendue, séparées les unes des autres par des domaines dits amorphes dans lesquels l'arrangement des macromolécules est désordonné (figure I-10). Pour les polymères thermoplastiques pouvant cristalliser, le degré de cristallinité dépend de nombreux paramètres dont la structure de la chaîne ainsi que des conditions de mise en œuvre.



**Figure I-10 : arrangement des molécules dans le cas de
(a) polymère amorphe (b) polymère semi-cristallin**

Dans le second cas, les chaînes macromoléculaires sont liées entre elles par des ponts rigides plus ou moins longs, mettant en jeu des liaisons covalentes (figure I-9-(b)). En outre, des liaisons faibles s'établissent entre les segments de chaîne situés entre nœuds covalents. On a ainsi une structure tridimensionnelle non fusible : l'élévation de température provoque une destruction des liaisons covalentes, et donc à la dégradation thermique du polymère thermodurcissable. La formation des pontages entre chaînes résulte du processus de polymérisation aboutissant à la formation d'un réseau tridimensionnel appelé réticulation. On peut ainsi considérer le polymère comme étant constitué d'une unique molécule géante ; la grandeur caractéristique est alors la masse moléculaire moyenne entre deux nœuds de

réticulation. Le processus de réticulation étant aléatoire, les thermodurcissables sont donc des matériaux complètement amorphes.

Dans les deux cas, les polymères présentent le phénomène de transition vitreuse, associée sous l'effet d'une augmentation de température, à la disparition de la connectivité due aux liaisons faibles entre les segments de chaîne entre les nœuds du réseau (temporaires dans les cas des TP et covalents pour les TD) et par voie de conséquence à une augmentation de la mobilité moléculaire dans les zones amorphes.

Cette transition est marquée par une variation importante de plusieurs grandeurs physico-chimiques et mécaniques, ainsi que par l'existence d'effets cinétiques (variation de la température de transition vitreuse avec la vitesse de montée –ou descente- en température). A cette température dite T_g , le matériau polymère passe de l'état vitreux, rigide à un état caoutchoutique ; son module d'Young chute donc dramatiquement (figure I-11) et le matériau devient hautement viscoélastique d'où l'importance de cette transition en termes de limite d'utilisation en température d'un composite à matrice polymère.

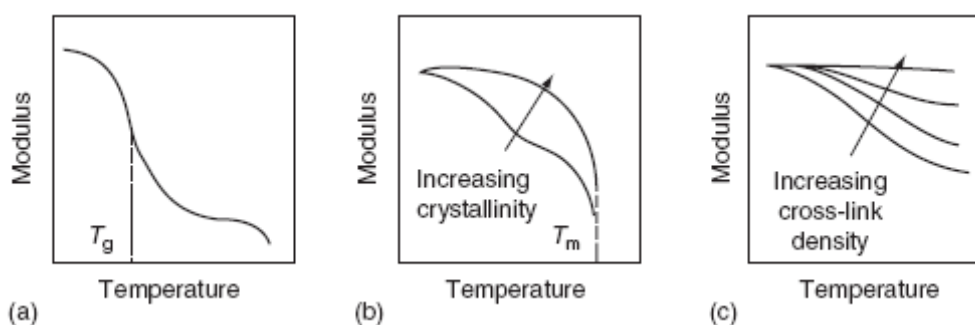


Figure I-11 : Variation du module d'Young en fonction de la température pour différents types de polymères (a) thermoplastique amorphe (b) thermoplastique semi cristallin (c) thermodurcissable

1.2.3. Interface fibre/matrice

Par définition, l'interface est la zone de jonction de deux matériaux en contact, dans notre cas de (CFRP) l'interface est fibre/matrice. Cette interface était considérée comme une surface sans épaisseur, notamment tant que l'on s'est limité à étudier l'aspect macroscopique des composites. Des études à une échelle microscopique ont mis en évidence que la transition entre la fibre et la matrice n'est pas brutale, mais qu'il existe plutôt une interaction entre les deux constituants (DRZAL L.T. 1982 ; GARTON A. 1985). Par voie de conséquence on a pu

introduire la notion d'interphase pour désigner la zone interfaciale de structure et de composition différentes de la fibre et de la matrice.

La qualité de l'interface, (c'est-à-dire sa cohésion, sa durabilité...) est étroitement liée à celle du mouillage (des fibres par la matrice), à l'établissement d'interactions mécaniques et physico-chimiques, et au processus de solidification de la matrice parallèlement à la formation des liaisons interfaciales. Selon le type de matrice considéré, différents processus sont à considérer :

- Pour les matrices thermodurcissables, la zone interfaciale peut présenter des propriétés différentes de celles de la matrice en masse : la fibre peut modifier le réseau polymérique en cours de réticulation en développant des liaisons propres (en gênant simplement l'arrangement des chaînes macromoléculaires ou encore en changeant la répartition des différentes phases de la matrice pour des matrices chargées).
- Pour les matrices thermoplastiques, une transcrystallinité, de structure très différente de celle de la matrice, peut apparaître et conduire à la formation d'une interphase de propriétés très différentes.

Large (LARGE T. B. 1994) a évalué le taux volumique d'interface, dans le cas de composite à fibres longues de longueur L , composé de n fibres parfaitement alignées de rayon r et de taux volumique V_f (figure I-12). En première approche on peut considérer l'interphase comme un cylindre d'épaisseur e (épaisseur typique entre 10 (DRZAL L.T. 1982) et 100 nm (AHLSTROM C. 1991)). Dans cette configuration, le volume occupé par les fibres vaut :

$$v_f = n L \pi r^2 \quad \text{Équation I-1-a}$$

et celui occupé par l'interface :

$$v_i = n L \pi ((r+e)^2 - r^2) = n L \pi e (2r+e) = v_f e (2r+e) / r^2 \quad \text{Équation I-2-b}$$

d'où la fraction volumique ($V_i = v_i / v_{\text{total}}$) d'interface :

$$V_i = V_f e (2r + e) / r^2 \quad \text{Équation I-3-c}$$

Pour un CFRP de fraction volumique 60%, avec des fibres de diamètre $7 \mu\text{m}$ V_i est comprise entre 0,34% et 3,5%, ce qui signifie que l'interface représente de l'ordre de 0,9% à 9% de la quantité totale de matériau polymère (matrice + zone interfaciale). Cette valeur est donc relativement faible. Cependant et comme on le verra au paragraphe suivant, ses effets sur le comportement global sont loin d'être négligeables.

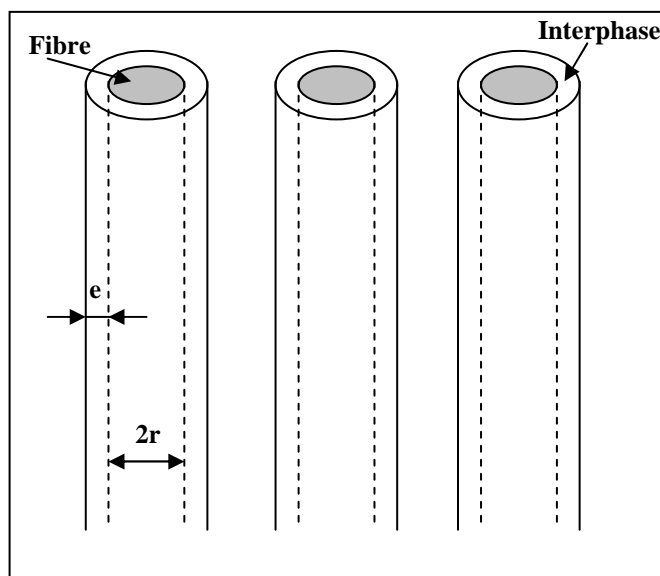


Figure I-12 : Représentation schématique d'un composite unidirectionnel et de ses zones interfaciales

1.3. Comportement mécanique des CFRP

Le comportement mécanique d'un matériau composite est essentiellement déterminé par les propriétés et les proportions relatives des constituants de base auxquels il faut rajouter l'interface, même si des défauts inhérents à leur mise en œuvre (défauts de fibres, variation de la fraction volumique locale, désalignement des fibres, porosités dans la matrice ou à l'interface...) peuvent avoir une influence non négligeable sur les processus d'endommagement. Dans le cas des matériaux composites, l'amorçage du dommage est diffus et l'on constate l'accumulation et la propagation lente d'endommagements multiples. En effet, pour ces matériaux de nombreux mécanismes interviennent dans la rupture d'une structure composite à fibres continues (ANNEXE I) :

- fissures matricielles,
- ruptures de l'interface fibre-matrice et déchaussement de fibres (pull-out),
- ruptures de fibres,
- délaminages (décohésions étendues entre deux plis).

Plus généralement, l'endommagement d'un matériau composite apparaît d'abord essentiellement dans la matrice, la rupture finale de la structure étant, suivant l'orientation des fibres, contrôlée ou non par la rupture des fibres.

Une manière simple de mettre en évidence le rôle de chaque constituant sur le comportement mécanique est de considérer le cas d'un composite unidirectionnel (UD). L'application de la loi des mélanges permet d'obtenir le module d'Young en traction longitudinale (association en parallèle - UD 0°) et transverse (association en série - UD 90°) (figure I-13).

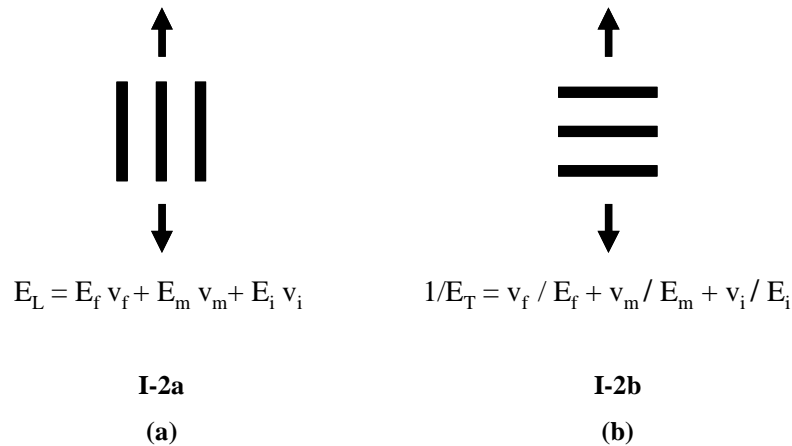


Figure I-13 : Composite unidirectionnel et loi des mélanges:

(a) E_L module dans le sens des fibres ; (b) E_T module transverse

(E_x : module, v_x : fraction volumique, indices x : i : interface, m : matrice, f : fibre)

Dans le cas de la traction longitudinale le terme $E_f V_f$ est prépondérant pour des composites structuraux ($V_f > 30-40\%$), en raison de l'écart de module entre les fibres ($E \sim 230$ GPa pour une fibre de carbone HR) et la matrice ($E \sim 4$ GPa). L'effet de la matrice sur la raideur du composite est donc faible et celui de l'interface quasi inexistant (cf paragraphe précédent). Le comportement à rupture des fibres est aussi déterminant dans celui du composite (figure I-14). Cependant dans ce cas, le problème est plus complexe.

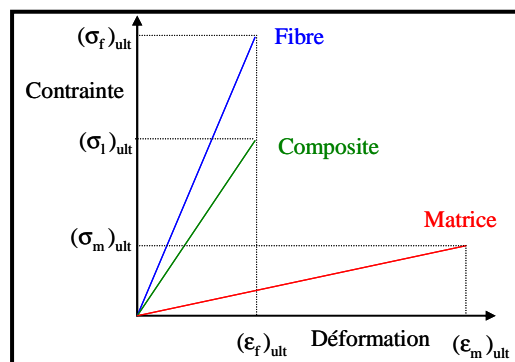


Figure I-14 : Composite unidirectionnel : courbe contrainte-déformation dans l'hypothèse d'une loi des mélanges

La rupture des fibres présente un aspect statistique, qui n'est pas pris en compte dans la figure I-14 et le comportement de la zone interfaciale a un rôle essentiel dans la propagation d'un endommagement puisque dans le cas d'une rupture de fibre, la charge est transmise au reste du matériau grâce à la résistance au cisaillement, τ_i de cette interphase (DRAZL L.T. 1980) (Figure I-15) par le mécanisme de transfert de charge (ANNEXE VI). Ce processus de rupture cumulatif est à l'origine même de "l'effet composite". τ_i ne doit être ni trop faible car la fibre rompue ne participe plus dans ce cas à la résistance globale du matériau, ni trop forte car cela peut entraîner l'extension d'une rupture fragile localisée.

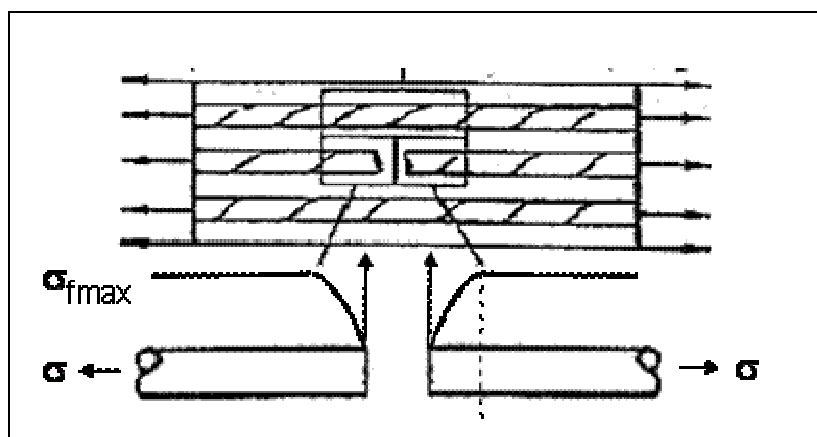


Figure I-15 : Mécanisme de transfert de charge dans une fibre rompue, σ_{fmax} correspond à la contrainte maximale dans la fibre

Dans le cas de la traction transverse le terme V_f/E_f est négligeable devant V_m/E_m et on doit prendre en compte v_i/E_i . Il apparaît d'ailleurs expérimentalement qu'un trop faible module de l'interface affecte le module du composite (PUZANSKY B. 1990). En outre, l'association en série met bien en évidence que c'est le maillon le plus faible qui conditionne le comportement à rupture c'est à dire l'interface et/ou la matrice. Par conséquent, dans la direction transverse c'est la matrice et les interfaces (FAVRE J.P. 1992) qui contrôlent le comportement du composite.

Par ailleurs, la résistance en compression d'un composite est complexe et difficile à relier aux propriétés limites des composants de base. Cependant les propriétés de la matrice sont déterminantes quand le composite est sollicité en compression.

En conclusion, le comportement mécanique des composites à fibres continues est largement conditionné par la proportion de plis où les fibres sont parallèles à l'axe de

sollicitation (généralement dans un composite de structure, 70 à 90% de la charge est supportée par les fibres). On voit donc toute l'importance du suivi en service des fissurations de fibres. Néanmoins, le comportement final est ajusté par les caractéristiques de la matrice et de l'interface assurant le transfert de charge au niveau des ruptures de fibres, le comportement hors axes ou en compression. Il est important de rappeler qu'un composite ne préexiste pas à la mise en œuvre des interfaces mais aussi, dans le cas des systèmes réactifs, la matrice est créée pendant l'élaboration du composite et ses caractéristiques sont liées pour l'essentiel au taux d'avancement de la réaction dans l'ensemble de la pièce en cours d'élaboration ; d'où l'intérêt d'utiliser des capteurs in situ fournissant en temps réel (ou à la demande) des informations précises sur l'état structural du matériau.

L'usage des fibres de carbone en tant que capteur via la mesure de la résistance électrique du matériau lors des processus de mise en forme des systèmes réactifs (CHAPITRE IV), puis du dommage (CHAPITRE V) peut constituer une solution.

1.4. Mécanismes de conduction électriques dans les CFRP et leur exploitation pratique

1.4.1. Comportement électrique des CFRP

Les matériaux composites à fibres continues qui font l'objet de ce travail sont constitués de fibres de carbone conductrices ($\rho \approx 20 \mu\Omega.m$), renforçant une matrice isolante ($\rho \approx 10^{29} \mu\Omega.m$). La **conductivité électrique n'est pas isotrope**. Cette anisotropie dépend bien évidemment essentiellement de l'orientation des fibres, mais également de la densité des contacts entre les fibres adjacentes.

Dans le cas des composites UD 0°, la conductivité électrique dans le sens des fibres se fait essentiellement le long des fibres, du fait de la nature isolante de la résine. La résistance électrique globale R peut-être décrite en considérant que le composite est assimilé en première approximation à un ensemble de résistances électriques élémentaires montées en parallèle (THIAGARAJAN C.1994 : SCHUELER R. et al. 1997) (figure I-16).

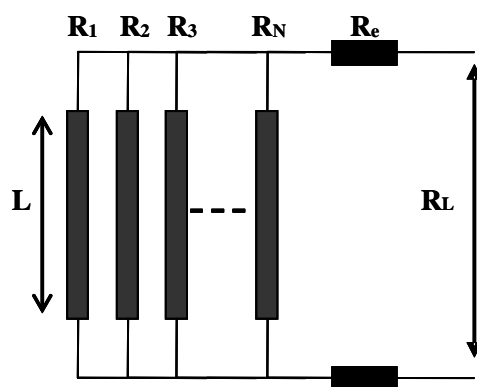


Figure I-16 : Modèle de résistance longitudinale d'un CFRP (SCHUELER R et al 1997)

La résistance électrique longitudinale globale R_L du composite est donnée par l'expression suivante :

$$R_L = \frac{\rho_f \cdot L}{A_c \cdot V_f} + 2R_e \quad \text{Équation I-2}$$

avec R_e :résistance d'une électrode, appelée aussi résistance de contact

ρ_f :résistivité électrique d'une fibre

L :longueur de la fibre entre électrodes

V_f :fraction volumique en fibre

A_c :aire de la section de l'échantillon

Dans le cas de composites UD 90°, et composites multidirectionnels, on peut mettre en évidence une conductivité perpendiculairement aux fibres (KADDOUR A.S. 1994 ; CEYSSON O. 1996). Par exemple pour un CFRP UD renforcé par 60 % en volume de fibres, Ceysson (CEYSSON O. 1996) donne un rapport $5 \cdot 10^{-3}$ entre la résistivité dans le sens des fibres et perpendiculairement aux fibres. Dans ce cas, le courant suit un chemin plus complexe : la conduction d'un bout à l'autre de l'échantillon ne pouvant en aucun cas être assurée uniquement par la circulation du courant le long des fibres de carbone, la conductivité est due aux contacts inter-fibres. Ces contacts sont liés au fait que les fibres ne sont parfaitement alignées dans le composites. La conductivité transversale est très sensible à la fraction volumique des fibres, le nombre de contacts entre fibres augmentent lorsque la fraction volumique croît. Pour les composites industriels, on se situe toujours au delà d'un seuil dit de percolation (STAUFFER D. et al. 2003 ; BUNDE A. et al. 2000 ; SAHIMI M.

1994), c'est-à-dire à des taux de fibres tels qu'il existe un chemin conducteur continu d'un bord à l'autre de l'échantillon. Ce point sera analysé dans le CHAPITRE III où on s'intéressera plus particulièrement à la mesure de la résistance transversale des composites.

La température est une grandeur susceptible d'influencer la conductivité électrique des matériaux composites renforcés par des fibres de carbone. Différentes études ont été menées afin de caractériser l'influence de la température sur les propriétés électriques. Deux mécanismes sont susceptibles d'intervenir lorsque l'on augmente la température :

- les fibres de carbone (comme nous l'avons rappelé dans le § 2.2.1.) présentent un caractère semi-conducteur c'est-à-dire que leur conductivité augmente (la résistivité diminue) avec la température (DONNET J.B. et al.1984 ; SERGIENKO S.A. 1995 ; SALVIA M. et al. 2006) (de l'ordre de 4 % entre 20 et 70°C - Figure I-19).
- la différence des coefficients de dilatation thermique de la matrice polymère et des fibres de carbone qui entraîne ainsi une modification des contacts inter-fibres.

La combinaison de ces 2 effets conduit à une évolution de la résistivité en fonction de la température, différente pour chaque composite. Une variation de température n'engendre qu'une très faible diminution de résistivité dans le cas où les mécanismes de conduction sont essentiellement régis par les fibres et n'impliquent aucun changement de propriétés de la matrice. Pour un composite à fibres continues, la résistivité mesurée dans la direction des fibres décroît d'environ 2 % entre 20 et 70°C (SCHULER R. et al. 1989 ; ABRY J.C. 1998) (Figure I-17). Pour la conduction transverse, l'évolution de la résistivité en fonction de la température est plus complexe. Certains contacts sont rompus dû à une augmentation de la distance moyenne entre fibres, mais d'autres peuvent s'établir en particulier si le taux de fibres est important. Ceci peut expliquer les résultats obtenus sur les composites chargés soit par du noir de carbone soit dans certains cas par des fibres discontinues et ceux mesurés dans le cas des composites structuraux à renforts continus dans la direction transverse. La résistivité du premier type augmente avec la température (Positive Temperature Coefficient effect) tandis que les seconds présentent en général un caractère semi-conducteur (CHUNG D.D.L. et al. 1999). Par exemple, on observe une diminution relative de résistance électrique $\Delta R/R_0$ d'environ 5% lorsque la température passe de l'ambiante à 150°C dans le cas d'un composite carbone ($V_f \approx 50\%$) époxyde ($T_g \approx 220^\circ\text{C}$) à plis croisés [$\pm 45^\circ$] (CEYSSON O. 1996).

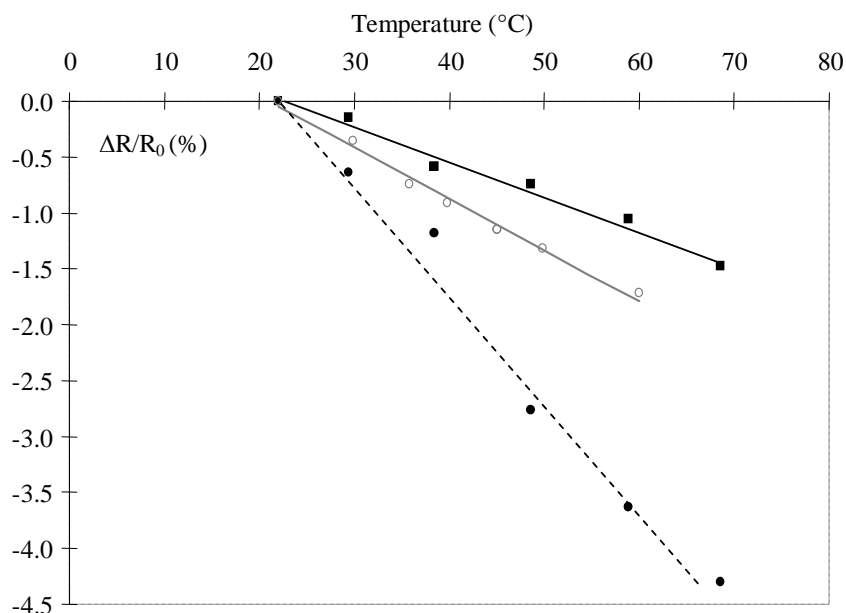


Figure I-17 : Résistance électrique longitudinale en fonction de la température (SALVIA M. et al. 2006)
 (—■—) Composites unidirectionnels ($V_f = 0,43$);
 (—○—) Composites [0°/90°] ; (---●---) Mèche de fibres de carbone

1.4.2. Exemples d'utilisation des fibres de carbone en tant que capteur

- Mesure de la déformation et piezoresistivité

Les techniques utilisées pour détecter les déformations dans une structure sont principalement du type jauges de déformation qui sont relativement coûteuses et présentent le risque de décollement. Une autre solution fait appel à l'utilisation des fibres optiques insérées dans la structure. Le principal inconvénient des fibres optiques dans les composites structuraux est leur diamètre important par rapport aux fibres de renfort. Elles doivent être placées parallèlement aux fibres pour éviter au maximum une zone matricielle autour de la fibre pouvant engendrer un délaminage prématuré. Néanmoins on observe souvent une mauvaise répartition des fibres de renfort autour du capteur optique (GUEMES A. 2005).

Dans le cas de composites à base de fibres de carbone, il est possible d'utiliser le matériau lui-même comme capteur de déformation. En effet, certains composites renforcés totalement ou partiellement par des fibres de carbone manifestent la propriété de

piézorésistivité, c'est à dire que leur résistance électrique dépend de l'état de déformation et que le phénomène est totalement réversible.

Rask (RASK O. N. 1988) a montré sur un échantillon de composite hybride UD 0° constitué de deux plis unidirectionnels de carbone (faces externes), isolés entre eux par trois couches unidirectionnelles de fibres de verre et sollicité en flexion 3 points que les fibres de carbone peuvent jouer le rôle de jauge de déformation de manière très efficace. La résistance est mesurée sur les faces tendue et comprimée à l'aide d'électrode collée avec une colle conductrice. Le matériau présente un comportement linéaire réversible entre la variation relative de la résistance ($\Delta R/R$) et la déformation relative (figure I-18) tant qu'aucun endommagement ne se produit.

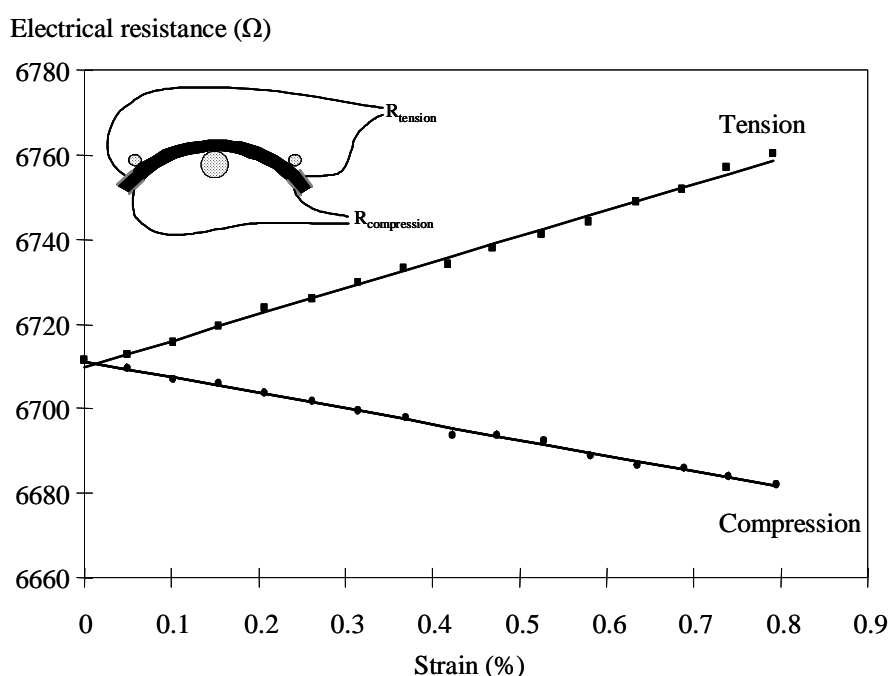


Figure I-18: Résistance Electrique en fonction de la déformation mesurée sur la face tendue ou comprimée (d'après RASK O.N. 1988)

En fait ce comportement s'explique relativement bien dans le cas d'essais réalisés sur composites UD, la résistance étant mesurée dans le sens des fibres :

- D'une part, la résistance électrique des fibres de carbone augmente linéairement avec la déformation jusqu'à rupture selon l'équation suivante I-3 (DONNET J.B. et al.1984) :

$$\frac{\Delta R}{R_0} = K \cdot \varepsilon \quad \text{Équation I-3}$$

avec ΔR : variation de résistance

R_0 : résistance à déformation nulle

ε : déformation de la fibre

K : constante fonction du type de fibre et du mode de fabrication (K compris entre 1 et 2, appelé coefficient de jauge)

En fait cette relation est déduite de la relation classique donnant la résistance électrique longitudinale R :

$$R = \frac{\rho_f L}{S} \quad \text{Équation I-4}$$

Avec ρ_f : résistivité de la fibre

L : longueur de la fibre

S : section de la fibre

- D'autre part, et comme on l'a rappelé précédemment la résistance électrique longitudinale CFRP UD 0° peut-être modélisée par l'équation I-2.

Depuis les travaux pionniers de Rask différents auteurs ont utilisé la mesure de la résistance pour la détermination de la déformation en traction ou en flexion de composites à fibres longues dans la direction des fibres (WANG S. et al. 1996 ; TODOROKI A et al. 2004 ; ZHU S. et al. 2007), mais aussi hors axe (WANG S. et al. 1996 ; CHUNG D.D.L. et al. 1999 ; WANG S. et al. 2006 ; ZHU S. et al. 2007) ainsi que de polymères renforcés par des fibres de carbone discontinues (SHUI X. et al. 1996). Dans ce cas, la piézorésistivité est due à la modification des contacts entre fibres sous sollicitation. Cette technique n'est bien évidemment applicable que pour des matériaux ayant une fraction volumique de fibres supérieure au taux de percolation.

L'utilisation de fibres courtes permet d'obtenir un seuil de percolation très faible (inférieur à 1% en volume) et de nombreux papiers ont été consacrés à l'utilisation de la piézorésistivité dans le cas des composites à fibres courtes dans le domaine du Génie Civil. Le béton est revêtu soit par un système époxyde (WANG S. et al. 1998), soit par un ciment contenant du latex (FU X. et al. 1998 ; WEN S. et al. 2001) chargé par des fibres de carbone. Les échantillons rectangulaires sont testés en flexion et les mesures de résistance se font au niveau des faces tendue et comprimée. La figure I-19 présente les variations de la résistance électrique relative sur les deux faces ainsi que la flèche en fonction du temps pour les cinq premiers cycles de chargement-déchargement.

Les auteurs concluent que ces résultats mettent bien en évidence qu'un revêtement chargé par des fibres de carbone discontinues peut-être utilisé comme revêtement sensible à long terme, le phénomène étant réversible. Dans le cas de la mesure sur la face tendue, la différence entre le premier cycle et les suivants a été attribuée à des endommagements mineurs qui se stabilisent par la suite.

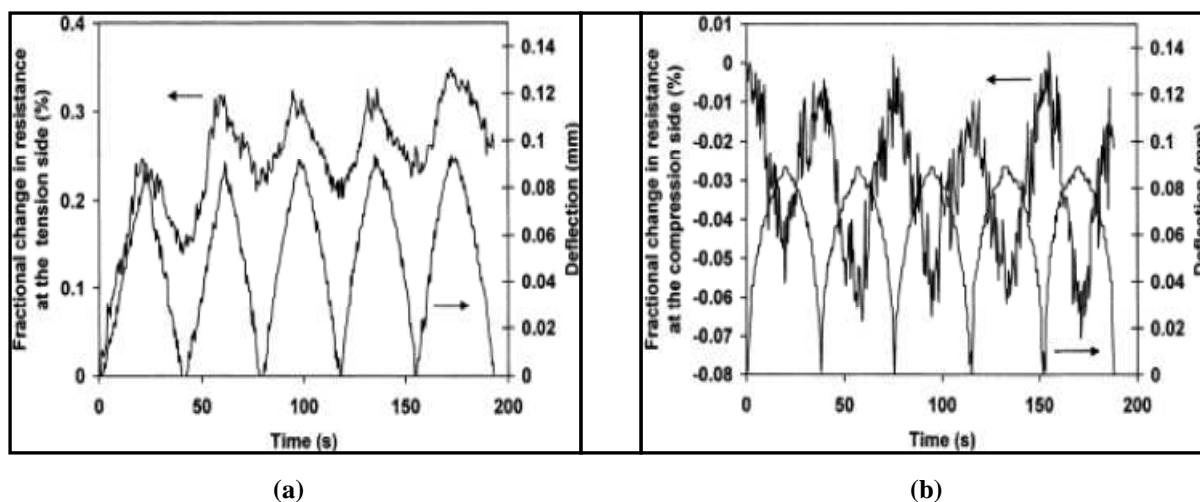


Figure I-19: variation de la résistance relative et de la flèche durant un chargement cyclique en flexion dans le cas d'un revêtement en ciment à base de latex et de fibres de carbone sur la face tendue (a) et sur la face en compression (b) (WEN S. et CHUNG DDL. 2001)

- Suivi d'endommagement

La mesure de la résistance électrique globale est une technique efficace pour suivre la rupture des fibres dans un composite CFRP unidirectionnel ou multidirectionnel avec des plis à 0° (dans la mesure où la position des électrodes est adaptée).

Les premiers travaux dans ce domaine ont été menés par Schulte, en traction, sur des composites à plis croisés [0/90] et UD sollicités dans la direction 0° des fibres (SCHULTE K. et al. 1989 ; SCHULTE K. 1995). La résistance est mesurée aux extrémités de l'éprouvette. La figure I-20 montre la variation de la contrainte et de la résistance électrique en fonction de la déformation appliquée pour une éprouvette unidirectionnelle. Les auteurs ont attribué l'écart à la linéarité observé sur la variation de la résistance au commencement de la rupture des fibres. En effet, le début de la courbe est associé au phénomène de piézorésistivité mentionné précédemment (variation linéaire de $\Delta R/R$ avec ϵ). Dès que les premières fibres rompent la fraction volumique apparente du composite diminue et par conséquent en considérant l'équation I-3, la résistance augmente plus rapidement. Dans le même temps la

contrainte varie linéairement avec la déformation et aucune discontinuité n'est observée jusqu'à l'apparition d'un endommagement significatif de l'éprouvette (ruptures de plis).

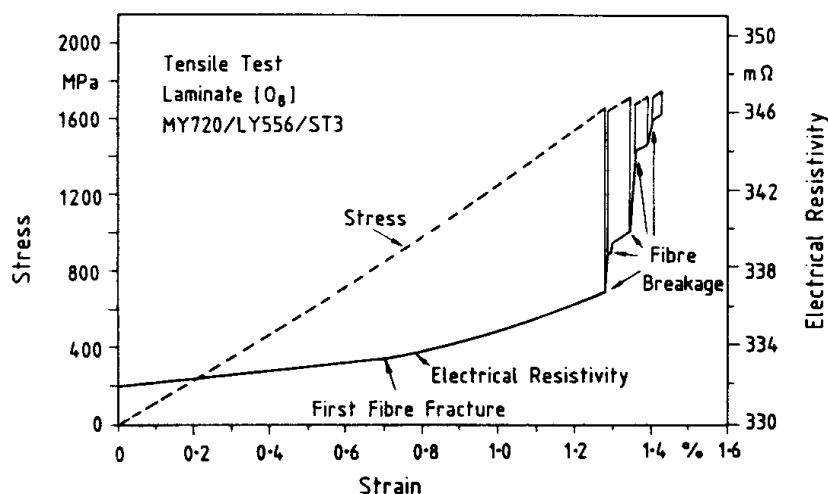


Figure I-20 : Variations de la contrainte et de la résistance électrique en fonction de la déformation mesurées sur composite unidirectionnel en traction de l'échantillon (SCHULTE K. 1995)

D'autres travaux ont été menés sur des composites unidirectionnels sollicités en traction (THIAGARAJAN C. et al. 1997, 1994) mais aussi en flexion par flambement (CEYSSON O et al. 1996 ; ABRY J.C. 1998 ; ABRY J.C. et al. 1999, 2001 ; SALVIA M. et al. 2006) dans la direction du renfort. Dans le cas des essais menés en flexion, les mesures de la résistance sont réalisées sur la face tendue de l'éprouvette à l'aide d'électrodes réalisées par dépôt électrolytique. L'endommagement est progressif et a lieu sur la face tendue de l'éprouvette. Comme dans le cas des essais en traction, la mesure de la résistance longitudinale permet de mettre en évidence les ruptures des fibres qui apparaissent graduellement le plus souvent avec une répartition aléatoire sur la face en traction. Dans l'optique de montrer qu'il est possible d'utiliser les fibres de carbone pour la détection des tous premiers endommagements, Abry et al. ont mené sur des composites UD 0° (ABRY J.C. et al 1999) et à plis croisés [0/90] (ABRY J.C. et al 2001) des cycles à déformation croissante jusqu'à rupture et ont couplé les mesures de contrainte et de résistance longitudinale à un suivi d'émission acoustique. La figure I-21 présente, par exemple, la variation de la contrainte et de la résistance électrique en fonction de la déformation appliquée pour une éprouvette unidirectionnelle ($V_f = 42\%$) pour différents cycles. Ces essais montrent, comme l'avait constaté Schulte que la mesure de la résistance dans la direction du renfort est beaucoup plus sensible que la variation de la contrainte qui

reste linéaire jusqu'à la rupture. L'analyse de la phase de chargement du premier cycle met en évidence deux phases distinctes : une augmentation linéaire de la résistance électrique due à l'élongation élastique des fibres (piézorésistivité) ($\epsilon < 0,6\%$) suivie par une augmentation plus rapide de celle-ci. Cet écart à la linéarité est associé à l'apparition d'une activité acoustique et a été attribué par les auteurs au début de la rupture des fibres. Les auteurs ont mis en évidence lors de la décharge une diminution d'abord lente et linéaire puis beaucoup plus rapide de la résistance électrique jusqu'à une stabilisation ainsi qu'une quasi absence de signaux acoustiques. La réversibilité partielle de la résistance obtenue lors des phases de décharge a été attribuée par les auteurs à la contraction des fibres pour la partie linéaire, et ensuite à la restauration des contacts entre les deux extrémités d'une fibre rompue grâce au retour élastique du matériau sain. Lors des cycles suivants, la courbe de chargement se superpose aux courbes de déchargement du cycle précédent jusqu'au niveau de déformation maximale atteinte lors du cycle précédent. Aucune émission acoustique n'a lieu durant cette phase. Pour les déformations supérieures à la déformation maximale appliquée au cycle précédent, on assiste à nouveau à une augmentation de la résistance associée une forte activité acoustique car de nouvelles fibres rompent.

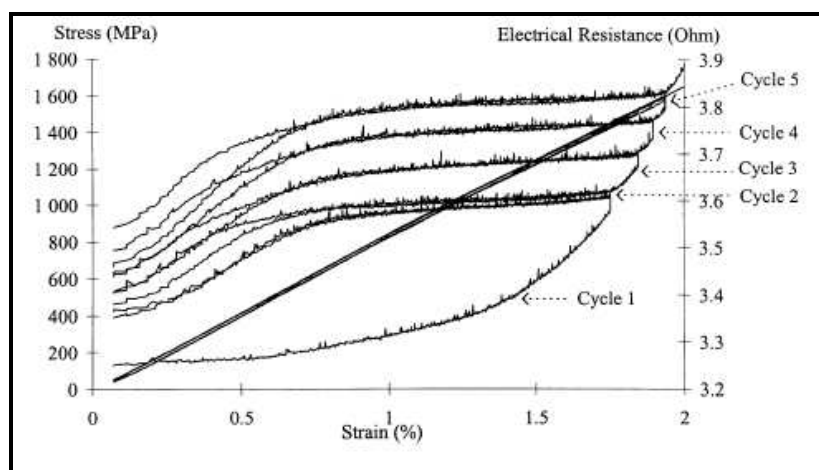


Figure I-21 : Variations de la contrainte et de la résistance électrique lors de cycles chargement/déchargement Eprouvette unidirectionnelle à 0° - $V_f=42\%$ (ABRY J.C. et al. 1999)

En fait, cette technique n'est pas limitée à la détection de la rupture des fibres. La mesure de la résistance transversale dans ce cas permet également la mise en évidence des ruptures matricielles et du délaminage lorsque la fraction volumique de fibres est

supérieure au taux de percolation, ce qui est le cas des composites à renfort carbone les plus usuels (CEYSSON O. et al. 1996), (TODOROKI A. et al. 2002), (TODOROKI A. et al. 2007). Dans ces conditions l'augmentation de résistance est liée à la disparition de contacts inter-fibres.

- **Localisation d'endommagement**

Pour le contrôle santé des pièces de structure en particulier dans le domaine aéronautique il y a une grande demande de techniques permettant la localisation et la caractérisation des endommagements dus à l'impact. Ce type de sollicitation engendre des délaminages en sous-couche très difficile à détecter, dans la mesure ils n'apparaissent pas en surface. Ces dégradations résultent la plupart du temps de chutes d'objets lors des opérations de maintenance ou de collisions avec des débris sur les pistes d'envol et peuvent engendrer dans le temps la ruine de la structure. Différents travaux (ANGELIDIS N. 2003 ; ANGELIDIS N. et al. 2007) ont montré que l'utilisation de la technique du potentiel électrique peut être une solution. La méthode consiste à mesurer les potentiels électriques avant et après impact à l'aide d'un réseau d'électrodes disposées sur une face de la structure. La figure I-22 présente un exemple de résultat obtenu par Angelidis (ANGELIDIS N. 2003) sur une plaque en composite quasi-isotrope $[0_2/45_2/90_2/45_2]_s$ ($V_f = 60\%$) instrumentée soumise à un essai de choc (chute de masse) en son centre (énergie = 4J). La comparaison avec des analyses C-scan et des observations microscopiques (figure I-22(b)) montre que la mesure de la différence entre les lignes de champ avant et après le choc permet une localisation et une évaluation assez exactes de la nocivité de l'impact. Toutefois, afin d'obtenir une localisation précise, le nombre de capteurs doit être élevé.

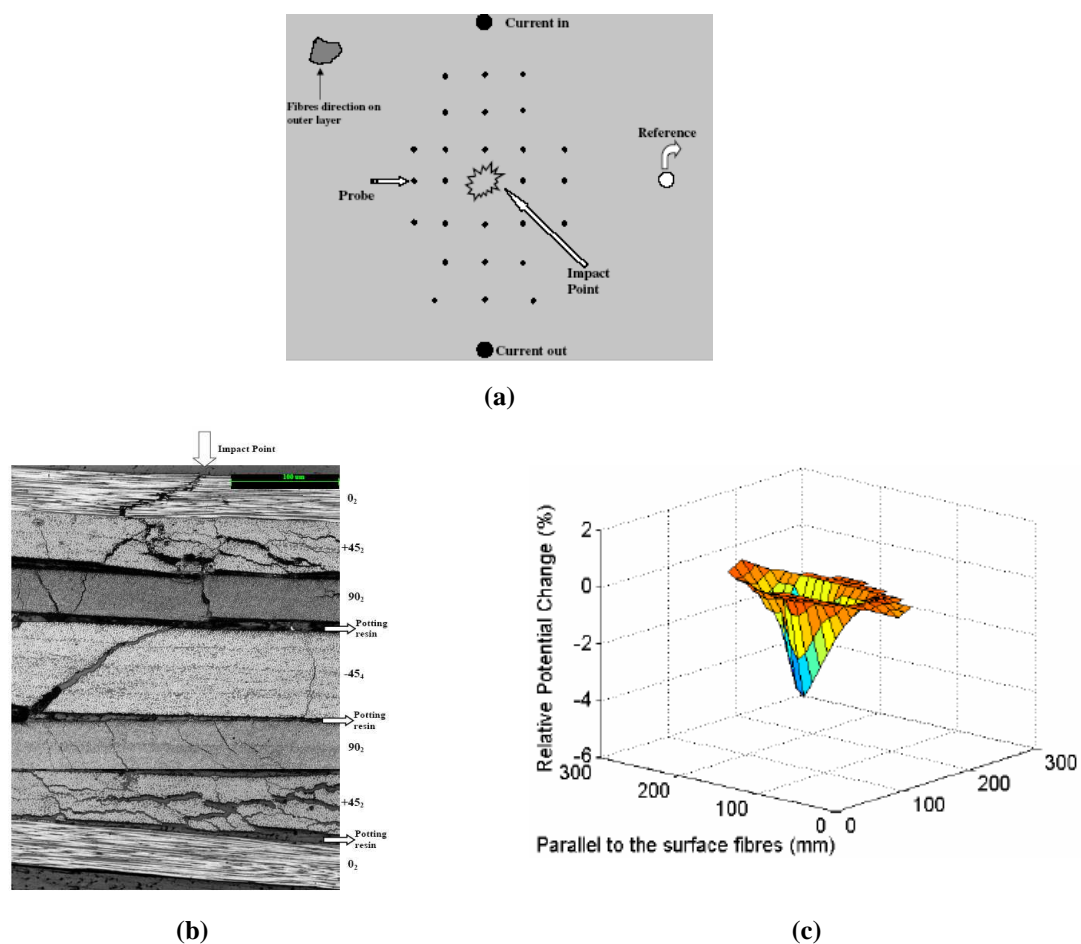


Figure I-22 : Essai de choc (4J) au centre d'une plaque quasi-isotrope (ANGELIDIS N. 2003) : (a) distribution des capteurs ; (b) : mode d'endommagement (section transverse parallèle aux fibres de la surface supérieure) ; (c) illustration 3D de la différence de potentielle en %,

- **Mise en évidence des contraintes résiduelles**

Les contraintes résiduelles dans les composites sont de deux types : les contraintes résiduelles de cuisson qui sont dues à la contraction de la matrice lors de la réticulation et celles dues à la différence des coefficients de dilatation thermique des fibres et de la matrice et qui apparaissent au refroidissement. Ces contraintes peuvent, dans certains cas, engendrer des fissurations qui pourront conduire à la défaillance de la pièce. Certains auteurs (PARK J.M. et al. 2004 ; 2005) ont utilisé dernièrement la mesure de la résistance électrique pour évaluer les contraintes internes apparaissant pendant le durcissement. Dans ce travail, Park et al. utilisent des composites modèles monofilamentaires (figure I-23) avec une fibre (SiC, carbone ou acier) insérée dans une résine époxyde initialement non réticulée.

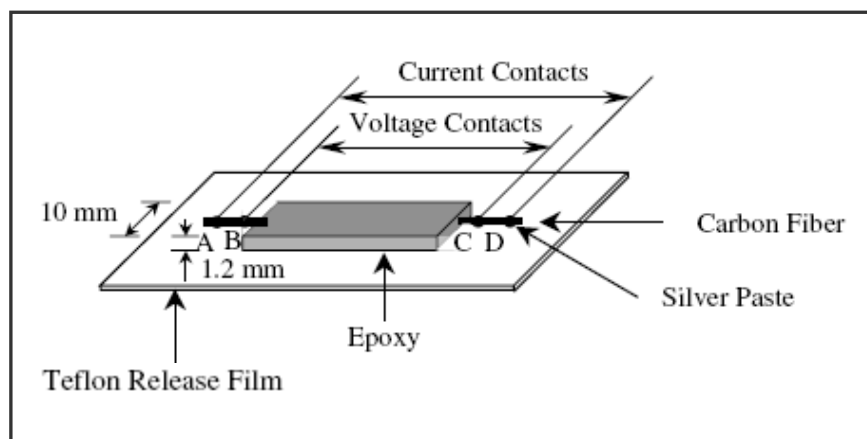


Figure I-23 : Echantillon pour le suivi de réticulation (PARK J.M. 2005)

Pendant la polymérisation et le refroidissement, la résistivité électrique longitudinale de la fibre incorporée et d'une fibre nue sans matrice de même dimension et soumise au même cycle thermique sont mesurées. La figure I-24 résume les résultats obtenus.

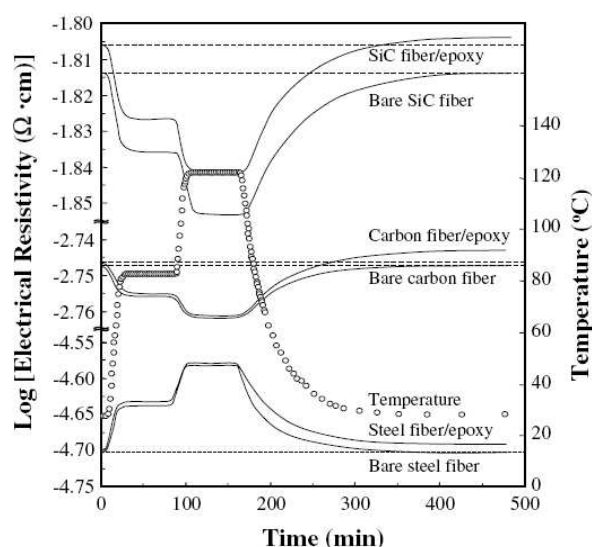


Figure I-24 : Variation des résistivités électriques longitudinales en fonction de la température et du temps pendant la cuisson et le refroidissement dans le cas de trois types de fibres incorporées ou non dans le composite pendant le cycle de mise en œuvre

Pour les fibres d'acier seules ou insérées dans la matrice la résistivité électrique augmente logiquement avec la température de cuisson et diminue au refroidissement (règle de Matthiessen) avec la température. En revanche, pour les fibres de carbone et de SiC les auteurs observent l'effet inverse dû au caractère semi-conducteur des matériaux. En outre, dans tous les cas les résistivités d'une fibre incorporée et celle d'une fibre libre avant cuisson sont quasi identiques alors qu'il y a une légère différence après cuisson et refroidissement.

Les auteurs ont attribué cette différence aux contraintes internes au niveau de la fibre. Il ne semble pas néanmoins que cette technique permette de suivre l'état d'avancement de la réticulation, les différences n'apparaissant qu'au refroidissement.

2. Présentation des Alliages à Mémoire de Forme (AMF)

Les alliages à mémoire de forme (AMF) dont le nom ne correspond d'ailleurs qu'à l'une de leurs propriétés multiples et complexes, ont été découverts vers la fin des années trente. Depuis, ils ont connu des applications allant de l'industrie des jouets d'enfants jusqu'à l'aéronautique en passant par le domaine biomédical.

Lorsque l'on soumet un métal ou un alliage ordinaire à une contrainte inférieure à sa limite élastique, la déformation disparaît après cessation de la contrainte. On parle de déformation élastique. Au contraire, si la contrainte exercée est supérieure à la limite élastique, la déformation persiste après cessation de la contrainte. Cette déformation, dite plastique, n'évolue pratiquement plus si l'on soumet un alliage ordinaire à des variations de température.

Un alliage à mémoire de forme peut, au contraire, subir une déformation apparemment plastique de quelques pour cent en traction (soit environ 10 fois plus que les métaux usuels) dans une certaine gamme de température et retrouver intégralement sa forme initiale par réchauffage. Cette propriété est l'effet mémoire de forme. Pour d'autres conditions thermiques une déformation réversible du même ordre s'annule instantanément après cessation de la contrainte : c'est la superélasticité.

Ce comportement global est lié à un type de transition de phase (ou forme cristalline) à l'état solide réversible, entre une phase dite martensite (basse température) et une phase dite austénite (haute température) ou "phase mère".

Les AMF les plus utilisés dans l'industrie sont les alliages à base de titane nickel (Ti-Ni, Ti-Ni-Cu), les alliages à base de cuivre (Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni), et les alliages Ag-Cd. Dans la suite, après avoir brièvement décrit la transformation martensitique nous nous focaliserons sur les alliages à base TiNi, qui sont utilisés dans le cadre de ce travail.

2.1. Brève description de la transformation martensitique dans les AMF

Le terme transformation martensitique utilisé pour les AMF, se réfère à l'origine, à celui associé à la trempe des aciers observée par Adolphe MARTENS, un métallurgiste allemand (1850–1914). Dans ce cas, le refroidissement brutal de la phase mère austénitique stable à haute température, empêche la diffusion et engendre la martensite. On note que pour les aciers, la martensite est une phase instable provoquée par la trempe, tandis que pour les AMF, elle est thermodynamiquement stable ; la présence de l'une ou de l'autre phase se fait en jouant sur la température ou la contrainte appliquées.

2.1.1. Définition

La transformation martensitique est définie par Cohen et al (COHEN M. 1979) et Guenin et al (GUENIN G. 1986), comme une transition displacive du premier ordre entraînant une déformation homogène du réseau, constituée principalement par du cisaillement.

La transformation est dite de premier ordre car il existe une interface séparant les phases martensitique et austénitique, c'est à dire qu'il y a coexistence de deux phases durant la transformation.

La transformation est dite displacive, autrement dit sans diffusion atomique car elle agit par un déplacement collectif et coopératif des atomes sur des distances relativement faibles par rapport aux paramètres de maille du réseau cristallin (WAYMAN C.M. et al. 1990).

La transformation martensitique présente également une déformation homogène du réseau cristallographique. Le changement microstructural est constitué principalement par un cisaillement. Cette transformation est caractérisée par sa rapidité, sa vitesse est de l'ordre de la vitesse du son dans les solides (1000m/s). Du fait que la martensite est légèrement moins dense que l'austénite, un élément de volume subit par conséquent une légère dilatation et un cisaillement important selon un plan et une direction bien définis.

2.1.2. Caractéristiques géométriques

La croissance de la martensite est due à un mouvement coopératif des atomes. A l'échelle microscopique, il apparaît, dans un monocristal d'austénite au refroidissement des plaquettes de martensite séparées de la phase mère par des interfaces planes. Ces plans sont nommés plans d'habitat ou d'accolement. Pour un monocristal de structure cristalline donnée il existe plusieurs possibilités d'orientation des plaquettes de martensites appelées "variantes". Cette transformation peut se décrire par un cisaillement homogène parallèle aux plans d'accolement.

SABURI T et WAYMAN C.M. 1979 ont montré qu'il existe 24 variantes de martensite possibles dans un monocristal d'austénite de structure cubique ; elles se forment de façon à accommoder leurs déformations respectives et donc la déformation macroscopique du cristal est nulle car **les cisaillements des variantes se compensent**. On parle alors d'un groupe de variantes "auto-accomodantes" (figure I-25)

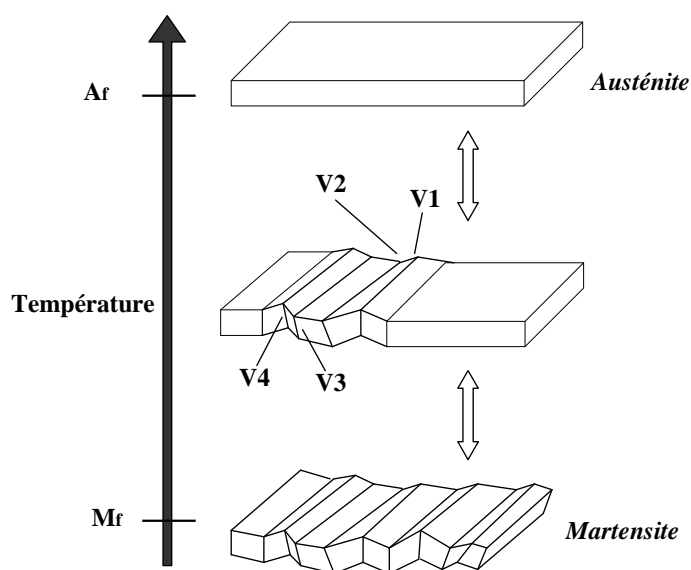


Figure I-25 : Apparition de 4 variantes auto-accomodante de martensite

2.2. Aspects thermodynamiques et mécanismes de la transformation

2.2.1. Effet de la température

La transformation austénite \rightarrow martensite est nommée la transformation directe, elle se produit au cours du refroidissement. La transformation martensite \rightarrow austénite est appelée transformation inverse et a lieu au cours du chauffage. On définit quatre températures caractérisant cette transformation :

M_s : température de début de la transformation directe (Martensite start)

M_f : température de fin de la transformation directe (Martensite finish)

A_s : température de début de la transformation inverse (Austenite start)

A_f : température de fin de la transformation inverse (Austenite finish)

La transition de phase dite transformation martensitique, sujet de cette étude, ne s'accompagne d'aucun changement de concentration. Elle est donc comparable à une transformation allotropique où le solide diphasé en cours de transformation est un système monovariant (formule de Gibbs). Dans un état de pression (de contrainte) donné, la transformation s'effectue de façon réversible de part et d'autre d'une température d'équilibre T_0 . En réalité la transition ne démarre que s'il existe un écart suffisant d'énergie entre les deux états : il y a donc un retard à la transformation.

Dans le sens du refroidissement la transition démarre donc à M_s inférieure à T_0 , et dans le sens inverse à A_s supérieure à T_0 . De plus, dans les transitions à l'état solide, le changement de phase (apparition d'une plaquette de martensite) s'accompagne d'une déformation locale qui va rendre plus difficile la poursuite de la réaction. Il faudra donc diminuer la température jusqu'à M_f pour réaliser complètement la transition austénite-martensite. La situation est identique au chauffage pour la transition martensite-austénite. Ce retard entraîne un étalement de la transformation.

On peut déterminer expérimentalement ces températures de transformation et suivre l'avancement du changement de phase en fonction de la température, à partir de la mesure de la variation des paramètres sensibles au changement de structure, comme la **conductivité électrique, la conductivité thermique, la dilatométrie...**

La figure I-26 définit les températures de transformation caractérisant un alliage ayant subi un traitement thermomécanique donné.

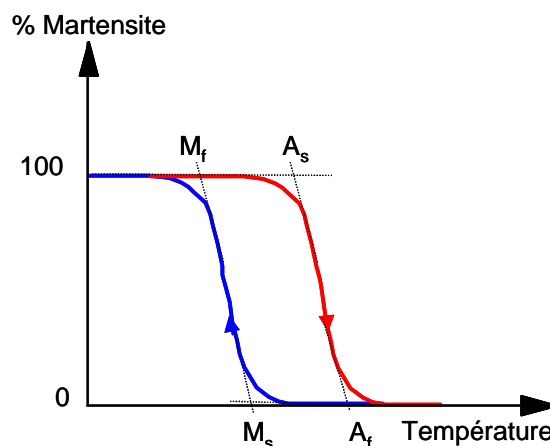


Figure I-26 : Hystérésis en température de la transformation martensitique

Le mouvement d'interface austénite-martensite est gouverné par la température de transition entre la phase austénitique et la phase martensitique. Une faible fluctuation de la température est capable de conduire à l'apparition soit de la martensite, soit de l'austénite.

2.2.2. Effet d'une contrainte appliquée

Si la contrainte est absente pendant le refroidissement on obtient des ensembles de plaquettes de martensite auto-accommodantes et la transformation s'effectue sans déformation macroscopique. En revanche, si on applique une contrainte sur la martensite, il y aura croissance des variantes favorisées dans le sens de la contrainte. Le matériau présente alors **une déformation macroscopique importante**.

La transformation austénite-martensite se produisant par cisaillement, l'application d'une contrainte va faciliter la transition et donc élever la température d'apparition de la martensite. L'incrément de température est donné par une loi de Clapeyron (figure I-27) dont la pente est donnée par l'expression suivante :

$$d\sigma/dT = (\rho \cdot L_{AM}) / \varepsilon_{AM} \cdot T \quad \text{Équation I-5}$$

où ρ est la masse volumique, ε la déformation relative maximale de transformation du matériau, σ la contrainte appliquée, L l'enthalpie massique de transition de phase, et T la température.

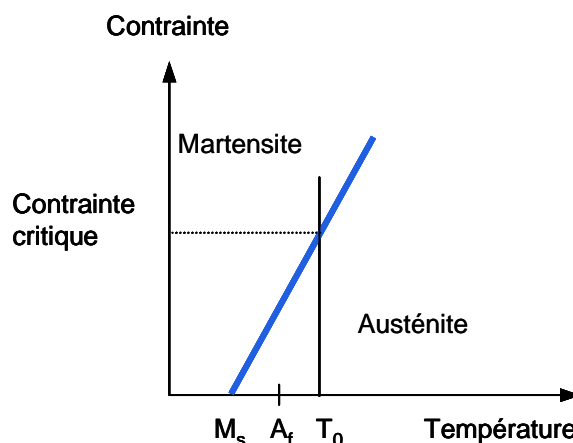


Figure I-27 : Courbe contrainte-température ou "droite" de Clapeyron

Cette relation linéaire est vérifiée expérimentalement en traction uniaxiale pour la quasi-totalité des alliages à mémoire de forme. Malgré sa simplicité, cette équation confirme précisément les résultats expérimentaux. En complément, on peut noter qu'en fonction du niveau de contrainte et de température, on peut faire varier les fractions volumiques de l'austénite et de la martensite qui coexistent.

2.3. Propriétés thermomécaniques des AMF

La transformation martensitique confère aux AMF des propriétés thermomécaniques, qui sont à l'origine de leurs applications originales. On peut citer :

2.3.1. Effets mémoire de forme simple sens (EMFSS)

Comme nous l'avons décrit précédemment, l'alliage se présente sous deux formes cristallines ou phases qui s'échangent de manière réversible en fonction de la température dans un domaine de transition éventuellement assez voisin de la température ambiante.

Lorsqu'on refroidit un échantillon primitivement en phase austénitique (figure I-28) à la température T_0 (1) en lui faisant traverser la zone de transition (de A_f à M_f), on est à la température T_1 (2) en phase martensitique. Cette martensite peut être déformée de façon permanente à la température T_1 (3). En réchauffant la martensite déformée de T_1 à T_0 , on retrouve la forme initiale haute température : **c'est l'effet mémoire de forme**. Si l'on s'oppose au contraire au retour à la forme initiale, le matériau est capable d'exercer **une contrainte** (4).

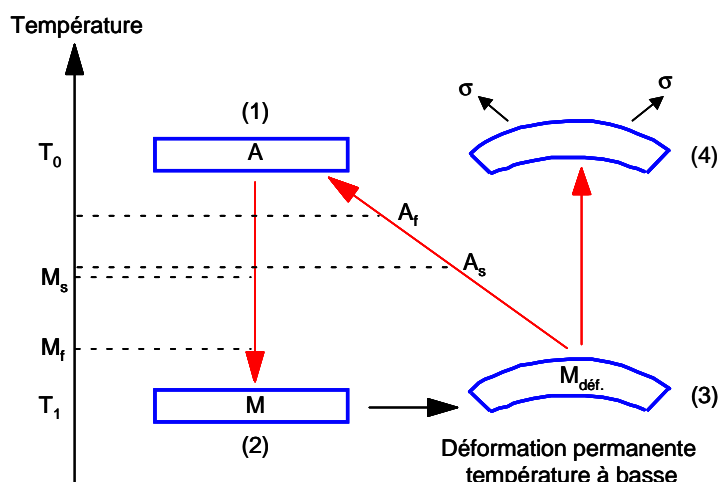


Figure I-28 : Principe de l'effet à mémoire de forme simple sens

Les éléments décrits précédemment nous permettent de préciser l'origine physique de l'effet mémoire.

Soit un monocristal d'austénite (a) transformé à basse température T_1 en un arrangement de plaquettes de martensite n'ayant pas entraîné de déformation macroscopique (b) (figure I-29) – (pour la simplicité de la figure, ne sont représentés que deux orientations de cisaillement). Cette martensite est ensuite déformée à T_1 jusqu'à ϵ_b (c). Cette déformation s'explique au niveau microscopique par la croissance des variantes de martensite dont le cisaillement est dans le sens de la déformation imposée, et ce aux dépens de l'autre famille. Ces échanges entre variantes sont possibles car les interfaces intervariantes sont très mobiles. Après un léger retour élastique (d) il subsiste à T_1 une déformation permanente ϵ_c . Au cours du chauffage entre A_s et A_f il apparaît des zones d'austénite qui vont peu à peu envahir le matériau (e) et redonner le monocristal d'austénite de départ (a). Parallèlement la déformation permanente réalisée à froid disparaît.

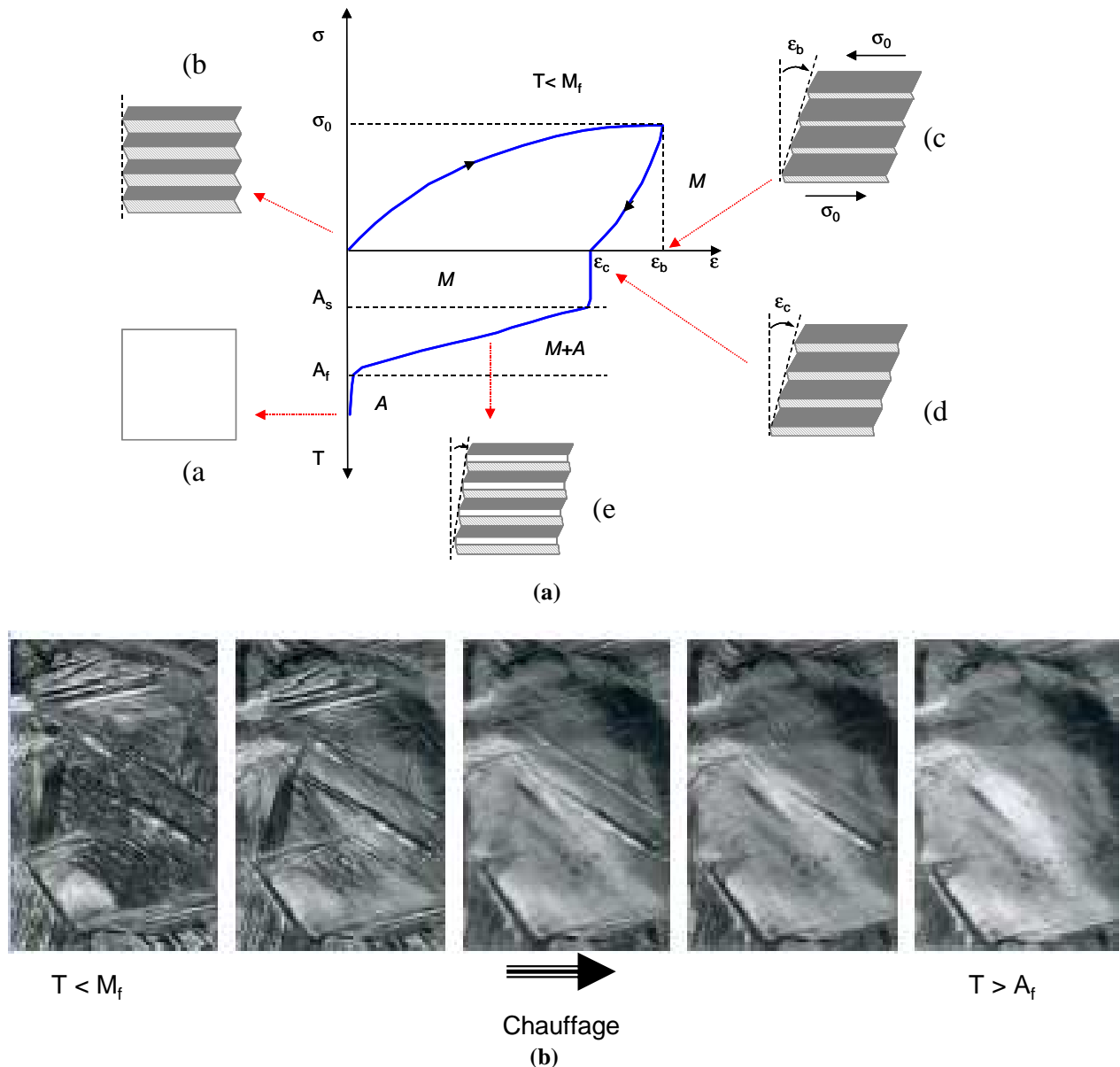


Figure I-29 : (a) Principe de l'origine microscopique de l'effet mémoire;
 (b) disparition progressive de la martensite par chauffage (BUTERA F. 2007)

2.3.2. Effet mémoire de forme double sens (EMFDS) et superélasticité

L'effet mémoire peut être rendu réversible à partir de la notion de transformation assistée par la contrainte développée au paragraphe 2.2.2.

Si un échantillon soumis à une contrainte subit plusieurs fois sous contrainte le cycle thermique : $T_0 > A_f$; $T_1 < M_s$ (figure I-30 (a)) il se déforme spontanément au refroidissement et reprend ensuite sa forme initiale au chauffage comme dans le cas d'un effet mémoire

simple. La déformation se produit de manière réversible en l'absence de toute contrainte extérieure : **C'est l'effet mémoire double sens.**

Ce comportement nécessite donc un traitement spécial dit d'éducation. On considère que cette éducation introduit dans la phase mère des défauts (dislocations) dont l'accumulation locale provoque la croissance préférentielle de certaines variantes et donc une déformation macroscopique (GUENIN G. 1996) au refroidissement. L'alliage mémorise donc une forme haute température et une forme basse température, le passage entre les deux formes est réversible sans faire appel à une contrainte extérieure.

Par ailleurs, si on applique une contrainte croissante à un monocristal d'austénite situé dans son domaine de stabilité au dessus de la température A_f , il existe une valeur critique où la variante de martensite la plus favorisée se développe et produit une déformation importante dans le sens de la contrainte appliquée : **c'est l'effet superélastique** (figure I-30 (b)).-On parle de martensite induite par la contrainte.

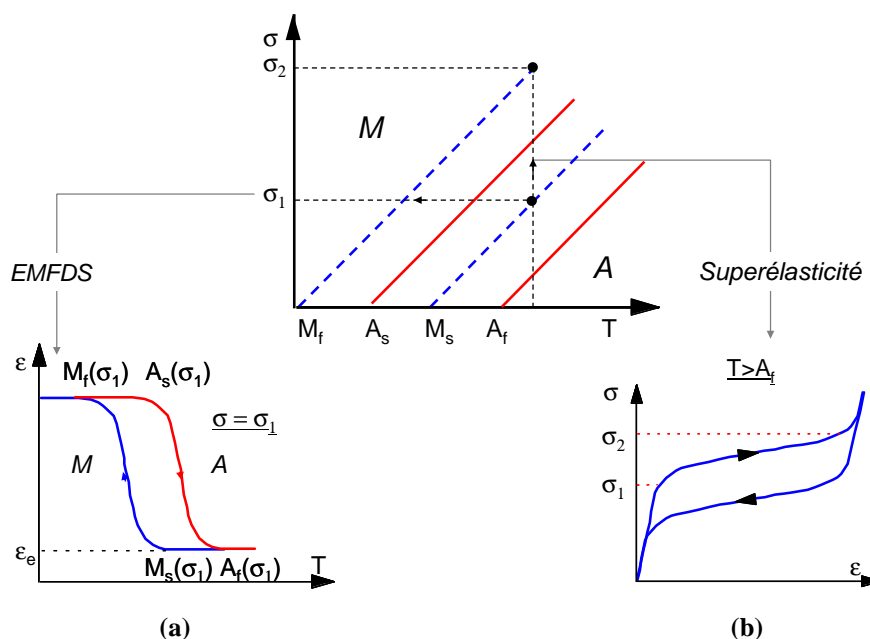


Figure I-30 : Illustration de l'effet mémoire double sens assisté (a) et de la superélasticité (b) des AMF

2.4. Présentation des alliages à base Ti-Ni

Les alliages à mémoire de forme Ti-Ni utilisés ont généralement la composition équiatomique (50%at.Ti, 50%at.Ni). D'autres éléments d'addition peuvent être utilisés également, (Ti-Ni-X où X=Al, Fe, Cu, etc). Ces alliages possèdent des propriétés intéressantes par rapport à d'autres AMF. Leurs principaux avantages sont:

- Une bonne tenue mécanique (C.M. JACKSON et al. 1972),
- Un bon comportement thermomécanique, (jusqu'à 10% de déformation réversible)
- Une bonne résistance à l'oxydation jusqu'à 600°C et résistance à la corrosion (BUEHLER W.J ; WANG F.E. 1968).

Leur inconvénient majeur reste le prix de fabrication qui est élevé par rapport aux AMF à base de Cu par exemple, ainsi que la difficulté de leur mise en œuvre. En effet, le titane est très réactif vis-à-vis de l'oxygène et de l'azote d'où la nécessité de réaliser les préparations sous vide ou en atmosphère de gaz inerte d'autre part il faut brasser énergétiquement la masse en fusion puis réaliser une hypertrempe pour minimiser les risques de précipitation.

2.4.1. Effet du cuivre en substitution au nickel ($Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$)

L'étude de l'influence des éléments d'addition sur les alliages Ti-Ni a été menée depuis de nombreuses années. Ces éléments d'addition peuvent être d'intérêt industriel et permettre de modifier les caractéristiques de la transformation, notamment les températures de transformation ainsi que la structure cristalline pendant la transformation. La (figure I-31) illustre la différence des chemins de transformation relativement à 3 variétés d'AMF à base de Ti-Ni.

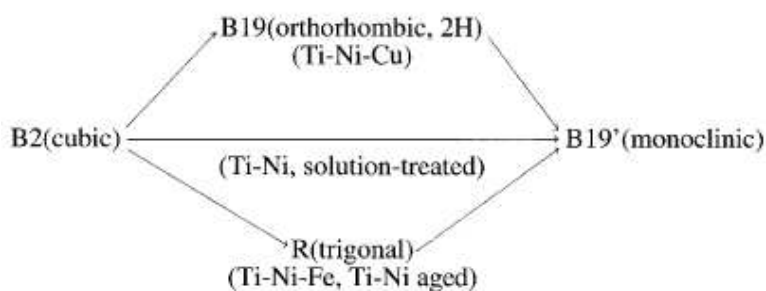


Figure I-31 : Transformations martensitiques dans les alliages à base de Ti-Ni (Otsuka K ; Ren X 2005)

On définit :

- B2 : la phase mère austénitique de structure cubique simple.
- B19 : la structure de la martensite dans l'alliage $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ ($x = 10-30$) au premier stade de la transformation était reportée par (SHUGO Y. et al. 1981) comme étant orthorhombique.

- R : c'est une phase intermédiaire, appelée phase prémartensitique, elle est associée à une transformation rhomboédrique du réseau, suffisante pour produire un effet mémoire de forme. Certains auteurs ont montré que la transition de phase R est caractérisée par une très faible hystérésis (WAYMAN C.M. 1986 ; MIYAZAKI S. et al. 1988 ; EUCKEN S. et al. 1989). En outre, cette transformation est très stable au cours du cyclage thermique.
- B19' est la phase martensitique monoclinique.

Dans le cas du Cu comme élément d'addition, (NAM T.Y et al. 1990) ont pu représenter l'évolution des températures M_s et M_s' selon le taux de Cu présent (figure I-32).

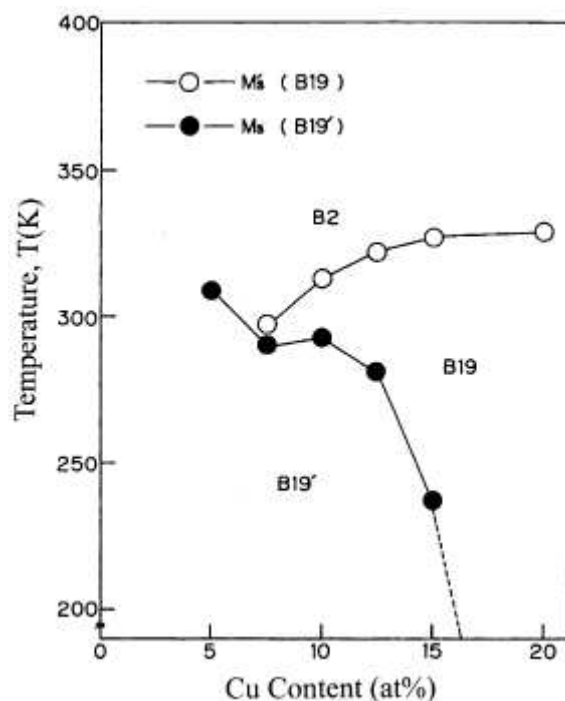


Figure I-32 : Variation des températures de transformation en fonction de la fraction atomique du cuivre dans les alliages $Ti_{50}Ni_{50-x}Cu_x$ (OTSUKA K. et al. X 2005)

On s'intéresse à ce diagramme pour une fraction atomique de cuivre égale à 6% qui correspond à celle du fil d'AMF utilisé dans le cadre de cette étude. On observe que pour ce cas, le passage de l'austénite cubique B2 vers la martensite monoclinique B19' est direct, sans avoir recours à la phase intermédiaire B19, simplifiant ainsi la séquence austénite-martensite. Ces résultats sont confirmés par les mesures de (TANG W. et al. 2000).

2.4.2. Effet des traitements thermomécaniques

Nous avons déjà expliqué que les alliages Ti-Ni sont très sensibles à la composition chimique. Plusieurs méthodes de fusion existent dans la littérature (JACKSON C.M. et al. 1972). Ces auteurs discutent de leurs avantages et inconvénients par rapport à l'homogénéité chimique et le contrôle de composition du matériau obtenu. Toutefois, les propriétés des alliages dépendent aussi de leur histoire thermomécanique. En effet, la mise en forme des alliages Ti-Ni se fait à chaud et à froid. Ces deux procédés englobent la réaction de restauration et de recristallisation puis les températures de transformation de phase. (TREPPMANN D. et al. 1997) ont déterminé les différents comportements des AMF pendant les traitements thermiques. Nous nous intéresserons plutôt aux traitements thermomécaniques de type déformation suivi d'un traitement thermique de recuit ou recristallisation, car nos fils de Ti-Ni ont été fournis par un industriel, et mis en forme par filage à froid. (MIYAZAKI S. et al. 1990) ont montré que la déformation à la température M_s donne l'élongation maximale.

2.5. Applications des alliages à mémoire de forme dans les composites : les composites hybrides

L'introduction dans un composite d'alliage à mémoire de forme sous forme de fils de faible diamètre ou de films agissant comme "actionneurs" peut conduire à différentes utilisations (au moins potentielles) :

2.5.1. Le contrôle des vibrations

- la forte capacité de dissipation d'énergie liée soit au caractère amortissant de l'alliage à l'état martensitique (Ni Q.Q. et al. 2006), soit au phénomène de superélasticité (SHUANGSHUANG S. et al. 2008), permet le contrôle de l'amplitude de vibration d'une structure composite hybride autour de sa fréquence propre retardant ainsi l'apparition et l'éventuelle croissance du dommage.
- le développement de contraintes internes au moment de la transformation inverse martensite → austénite par chauffage peut entraîner le raidissement avec glissement des fréquences propres de

composites contenant des AMF (LAU K. et al. 2002). Ce type d'application est envisagé pour le traitement des dérives verticales des aéronefs (BALTA J. A. et al. 2001).

2.5.2. Le contrôle de forme

Les composites hybrides contenant des alliages à mémoire permettent grâce à la transformation martensitique de l'alliage et le retour élastique dû au composite le contrôle de forme (XU Y. et al. 2001 ; CHOI Y.K. et al. 2004 ; BOLLER C. 2007). Ce type de matériau peut servir, par exemple, à la réalisation d'une aile biomimétique pour avion sans pilote (drone) (figure I-33) (WEISSBERG V. et al. 1999). Des tendons en alliage à mémoire et un composite sandwich à peau hybride CFRP [$\pm 45^\circ$] renforcée de fils d'AMF permettent le gauchissement de l'aile au décollage et à l'atterrissage pour augmenter la portance. Ce dispositif reproduit la déformation spontanée du profil d'aile exécutée par les grands oiseaux grâce à l'orientation de leurs plumes.

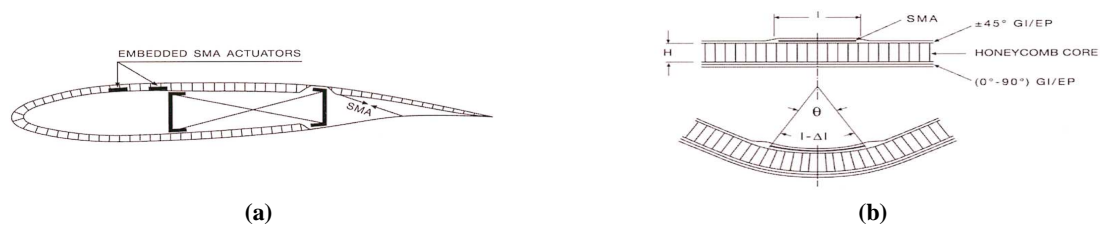


Figure I-33 (a) Principe d'une aile déformable à gauchissement variable en fonction des conditions de vol grâce aux tendons en AMF et d'AMF incorporé dans le composite
(b) Principe de l'actionneur en composite (l : longueur d'AMF enchâssée)
 d'après (WEISSBERG V. et al. 1999)

2.5.3. Le ralentissement de l'endommagement

Ceci est associé à l'activation des fils d'alliage à mémoire. Ils permettent, en effet d'agir sur la vitesse de propagation du dommage en contrôlant localement grâce à l'effet mémoire le niveau des contraintes internes. Divers auteurs proposent depuis longtemps d'utiliser le ralentissement de l'endommagement dans les matériaux composites (FURUYA Y. 1995 ; SHIMAMOTO A. et al. 2001, 2004 ; TAKEDA. N. et al. 2002, 2005 ; AMANO M. et al. 2005 ; HWANG D. et al. 2007) ou dans les bétons (SONG G. et al. 2006). La figure I-34 montre un exemple d'application sur un composite CFRP UD 0° dans lequel sont insérés des fils d'alliage TiNi prédéformé (5%) ou non (0%) parallèlement aux fibres de renfort (HWANG D. et al. 2007). Un revêtement photoélastique est déposé sur une face et une fissure

est initiée sur un coté de l'échantillon. Le facteur d'intensité de contrainte est déterminé à partir des résultats de photoélasticimétrie (mesure de contrainte). Les auteurs constatent une diminution de K_I lors du chauffage lié à la contraction pendant la transformation martensite → austénite.

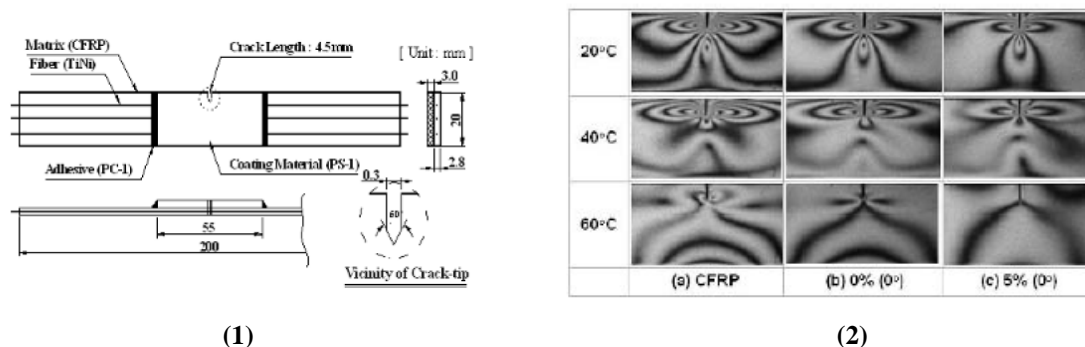


Figure I-34 Composite hybride TiNi /CFRP
 (1) géométrie du composite (coating material = matériau photoélastique) ;
 (2) résultat de l'analyse photoélastique permettant de déterminer le facteur d'intensité de contrainte K_I réalisée de l'ambiante à 60°C ($A_s =$ et $A_f =$) ((a) CFRP 0 ; (b) CFRP 0°/NiTi non étiré ; (c) CFRP 0°/NiTi étiré à 5%) (HWANG D. et al. 2007)

En fait, malgré certains résultats ponctuels sur l'évolution locale des contraintes internes et quelques essais mécaniques classiques encourageants il n'existe pas à l'heure actuelle de preuves définitives de l'efficacité de ce dispositif sur le long terme en conditions de service.

3. Conclusion

Dans ce travail, l'accent sera mis sur le « cycle de vie » : périodes d'élaboration et "d'usage" du matériau et les informations sur la polymérisation et l'endommagement seront accessibles grâce à des mesures de résistance locale associées pour le suivi du dommage à l'utilisation de capteurs piézoélectriques passifs (émission acoustique). Enfin, la présence des AMF doit permettre un contrôle de la vitesse d'endommagement au-delà d'un certain seuil.

CHAPITRE II : Matériaux et techniques expérimentales	49
1. Matériaux étudiés	49
1.1. Constituants	49
1.1.1. Nappe préimprégnée	49
1.1.2. Résine	50
1.1.3. Alliage à mémoire de forme (AMF)	52
1.2. Elaboration des composites	60
2. Techniques expérimentales.....	61
2.1. Essais mécaniques	61
2.1.1. Essais de caractérisation monotone.....	61
2.1.2. Essais de caractérisation statique (fluage).....	62
2.2. Acquisition de la résistance électrique	62
2.3. L'émission acoustique	62
2.4. Mesure de la fraction volumique des fibres	63

CHAPITRE II : Matériaux et techniques expérimentales

Nous nous proposons dans ce chapitre de présenter les différents matériaux que nous avons utilisés dans le cadre de notre recherche à travers des essais de caractérisation. Nous présenterons de même les dispositifs et les techniques expérimentaux employés.

1. Matériaux étudiés

1.1. Constituants

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes intéressés aux composites unidirectionnels du type résine époxyde renforcée par des fibres de carbone, avec, selon l'essai, un réseau de fils en alliage à mémoire de forme incorporé dans le composite. Pour l'élaboration du composite, nous disposons d'une nappe pré-imprégnée (fibres de carbone imprégnées de résine époxyde non réticulée), d'un film en résine pure non réticulée qu'on vient insérer éventuellement entre les couches du pré-imprégné afin de faire varier la fraction volumique des fibres, ainsi que d'un fil en alliage à mémoire de forme de type Nickel-Titane.

1.1.1. Nappe préimprégnée

Le système pré-imprégné se présente sous la forme d'une nappe unidirectionnelle de fibres de carbone du type haute résistance (HR 12k) de 7 μ m de diamètre imprégnées de résine époxy non réticulée du type (HexPly M10) fournie par Hexcel composites.

Le système pré-polymère et l'agent de cuisson sont respectivement le diglycidyl ether du bisphenol A (DGEBA) et le dicyandiamide (DDA) (figure II-1). Le durcisseur est en quantité stœchiométrique par rapport à la résine époxy.

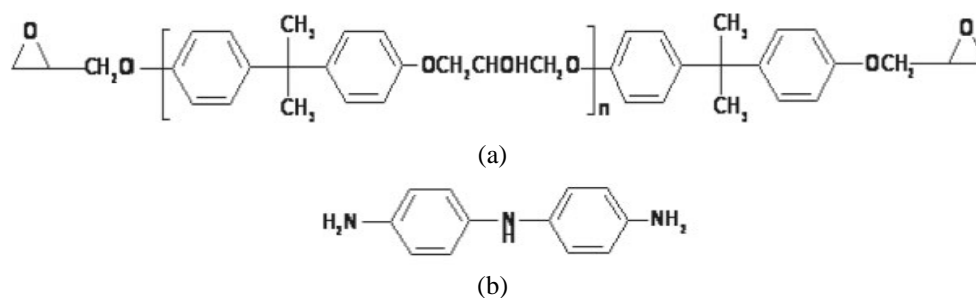


Figure II-1: (a) DGEBA ; (b) DDA

Les fibres haute résistance (HR ou HS (High Strength)), utilisées dans cette étude sont des fibres "ex-PAN" et possèdent les caractéristiques suivantes (données fournisseur) (tableau II-1):

Nombre de filaments	12000
Diamètre du filament (μm)	7
Masse volumique (g/cm^3)	1,79
Résistance en traction (MPa)	4480
Déformation à rupture (%)	1,8
Module d'Young (GPa)	241
Conductivité thermique sens longitudinal ($\text{W}/\text{m.K}$)	7,2
Coefficient de dilatation thermique sens long ($10^{-6}/\text{K}$)	-1,6
Résistivité électrique ($\Omega.\text{m}$)	$1,53 \cdot 10^{-5}$

Tableau II-1 : Principales caractéristiques des fibres 12K HS (données fournisseur)

1.1.2. Résine

La résine époxyde pure utilisée est du même type que celle présente dans la nappe préimprégnée ; elle est fournie sous forme d'une mince pellicule ($<1\mu\text{m}$) étalée sur du papier siliconé. Les caractéristiques thermomécaniques de la résine polymérisée avec le cycle de cuisson préconisé par le fournisseur, et retenu ultérieurement pour les composites, soit 2 heures à 80°C suivi de 2 heures à 120°C , ont été déterminées par spectrométrie dynamique ou DMA (Dynamic Mechanical Analysis). Cette technique d'analyse permet la caractérisation du comportement viscoélastique d'un matériau. Elle donne accès à l'évolution des modules réel (E' ou G' suivant le mode de sollicitation), et imaginaire (E'' ou G''), et à la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta = E''/E'$ ou G''/G') représentative de l'énergie dissipée par frottement (donc de la mobilité moléculaire) en fonction de la température et/ou de la fréquence et permet l'étude des phénomènes de relaxations moléculaires (associées aux transitions vitreuse et sous-vitreuse(s)). L'exploitation de ces courbes permet d'accéder à des grandeurs définissant la mobilité moléculaire au sein du matériau (énergie d'activation, temps caractéristiques de relaxation...), informations primordiales à une bonne compréhension des relations structure / propriétés, donc du comportement macroscopique d'un matériau.

L'appareil utilisé est le DMA50 commercialisé par la société 01dB METRAVIB. Le principe et le schéma de l'appareillage sont donnés en (ANNEXE II)

La caractérisation du comportement viscoélastique de la résine M10 est réalisée par mesures isochrones (six fréquences entre 0,1 et 30 Hz) en traction/compression avec une vitesse de montée en température de 1°/min. Les spectres de E' et $\tan \delta$ en fonction de la température (gamme -100°C ; 200°C) sont présentés sur la figure II-2. L'analyse des spectres de frottement intérieur permet de visualiser les phénomènes de relaxation classiquement observés dans le cas des réseaux époxydes dans la gamme de température étudiée :

- La relaxation β qui apparaît vers -60°C pour 0,1Hz. A cette température, la relaxation ne concerne que des portions de chaînes réduites, les énergies mises en jeu étant, en effet, très faibles. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de cette relaxation secondaire. Malgré différentes interprétations quant aux mécanismes qui en sont à l'origine, la plupart des auteurs s'accordent à penser que cette relaxation serait liée à la mobilité en rotation de groupements hydroxy-éthers (PERRET P. 1988 ; STRUICK L.C.E. 1987). Ces groupements sont issus de la réaction entre cycles époxydes et fonctions hydroxyles (elles-mêmes obtenues lors de la réaction entre cycles époxydes et fonctions amines des durcisseurs).
- La relaxation α qui apparaît vers 143°C pour 0,1Hz est associée à la transition vitreuse et due à des déplacements généralisés de chaînes macromoléculaires. Elle se manifeste par une chute importante du module d'Young réel E' , et par une forte amplitude du pic de la tangente de l'angle de perte.

En revanche, la relaxation ω qui peut apparaître au pied du pic correspondant à la relaxation α et dont l'origine moléculaire, même si elle est controversée, est souvent attribuée aux mouvements de segments de chaînes n'ayant pas réagi (CAVILLE J.Y. 1987 ; GUPTA V.B. et al. 1985 ; COLOMBINI D. 2002) n'est pas visible dans notre cas. Ce résultat suggère que le matériau est normalement réticulé.

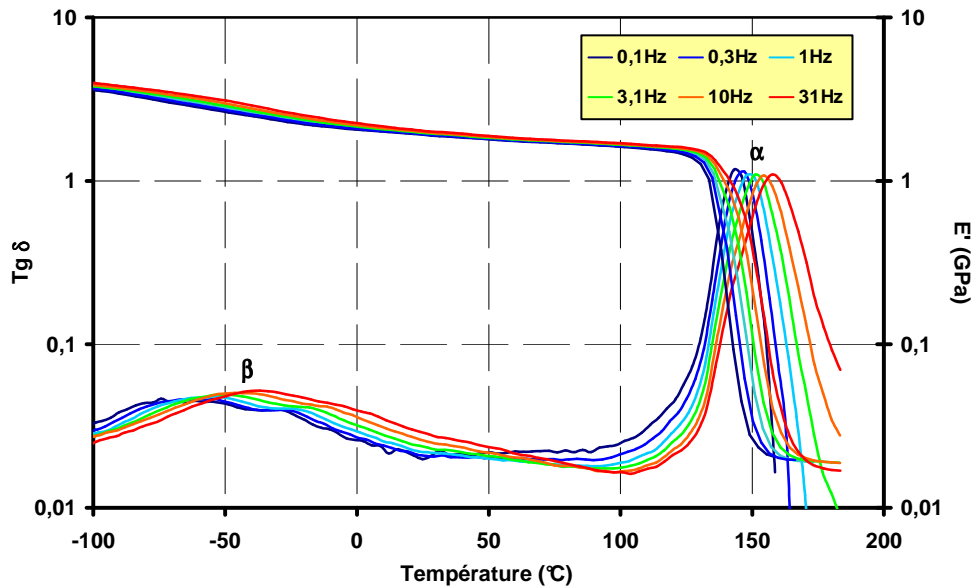


Figure II-2 : Spectres thermomécaniques de la résine (M10)

Une représentation de type Arrhenius $1/f = 1/f_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ permet d'accéder, en première approximation (pour la relaxation α), aux énergies d'activation apparentes E_a des différentes relaxations. Par régression linéaire de la droite $\ln 1/f = f(1/T)$ on obtient $E_a = 610$ kJ/mol pour la relaxation α et $E_a = 87$ kJ/mol pour la relaxation β .

1.1.3. Alliage à mémoire de forme (AMF)

Comme nous l'avons cité au chapitre précédent, les alliages à mémoire de forme peuvent être déformés à l'état martensitique ($T < M_f$) de manière apparemment permanente. Cette déformation réversible par chauffage ($T > A_f$), est due à l'orientation sous contrainte des variantes de martensite. Si l'on s'oppose au retour à la forme initiale, le matériau est capable d'exercer une contrainte dite contrainte de recouvrement. Lors d'un simple refroidissement ultérieur il n'y a pas de modification de forme macroscopique. **C'est l'effet mémoire simple forme.** En revanche, si l'alliage est soumis sous contrainte ou déformation à des cycles de température entre l'état martensitique et austénitique il se déforme spontanément au refroidissement et reprend sa forme initiale au chauffage en l'absence de toute contrainte extérieure : **c'est l'effet mémoire double sens.** Dans ces conditions une transformation de phase réversible associée à un effet mémoire de forme ou une contrainte de recouvrance peut être initiée par chauffage et refroidissement On dit que le matériau est éduqué.

Depuis les travaux de LIANG et ROGERS et BIDAUX et al. de nombreuses études sont toujours consacrées à l'utilisation des alliages à mémoire de forme en tant qu'actionneurs ou capteurs intégrés dans les composites. Les applications des alliages en tant qu'actionneurs nécessitent, en principe, l'utilisation d'alliage présentant l'effet mémoire double sens. Cependant des travaux précédents (MEZZANOTTI F. 1998 ; CHOI Y.K. 2002) ont montré que dans le cas de composites réalisés avec un alliage TiNiCu simplement étiré (8 %) avant insertion afin d'avoir une structure martensitique fortement orientée et soumis ensuite pendant l'élaboration du matériau hybride à une contrainte faible (de l'ordre de 20 MPa) afin d'assurer un bon alignement des fils d'alliage, on assiste à un phénomène d'auto-éducation de l'alliage dans le composite hybride actif. L'application d'une contrainte suffisante (Clausius-Clapeyron) pour éviter la transition martensite-austénite pendant la cuisson n'améliore pas ce processus d'apprentissage, Il apparaît donc, un effet mémoire au premier réchauffement. Après ce premier cycle, l'échantillon retourne à sa forme initiale grâce au retour élastique de la matrice composite et cette force de rappel induit à nouveau une martensite orientée. Néanmoins, l'efficacité de l'actionneur dans le composite est conditionnée par une bonne interface fil d'alliage-matrice/composite, en effet, lorsqu'il y a un changement de phase dans l'alliage à mémoire, plus l'adhésion fibre/matrice est élevée, plus la transmission des efforts est efficace. On suppose que dans ces conditions la matrice récupère l'intégralité des forces de recouvrement, associées à l'apparition d'une contrainte dans le fil de TiNiCu. En revanche, dans le cas où l'adhésion d'interface est faible, la transmission des forces de compression ne sera pas assurée. C'est d'ailleurs la qualité de l'interface qui pendant longtemps a fait que les premières tentatives de composites avec des alliages en tant qu'actionneurs ont été sans succès. Depuis certains auteurs (HEBDA D.A. 1995) ont montré que l'éducation semblait avoir un effet bénéfique sur les caractéristiques de l'interface fil/composite. (CHOIY.K. et al. 2004) a confirmé ce résultat en précisant les raisons de la meilleure adhésion fil/matrice : la déformation de la martensite destinée à promouvoir l'effet mémoire ou l'éducation, crée une rugosité superficielle susceptible d'assurer un bon accrochage entre les fils d'alliage à mémoire et la "matrice" et de transmettre les forces de recouvrement au composite. Ce résultat a d'ailleurs été confirmé grâce à des micrographies réalisées après des essais de pull-out qui révèlent un plus grand nombre de sites d'accrochages mécaniques en surface. Le résultat est amélioré si l'alliage est, pendant la polymérisation de la résine, sous une contrainte suffisante pour empêcher que l'alliage à mémoire ne subisse pendant la cuisson un cycle martensite-austénite-martensite. L'alliage

reste dans le domaine martensitique et la résine peut réticuler dans une rugosité stable (à la dilatation thermique près).

Par conséquent, dans ce travail les alliages seront utilisés à l'état éduqué afin d'obtenir une bonne qualité de l'interface pour que les forces de recouvrement soient au mieux transmises à la matrice.

- **Caractéristiques générales de l'alliage :**

L'alliage à mémoire de forme utilisé dans notre recherche est un alliage de TiNiC brut de filage à froid fourni par @medical technologies N.V. (AMT) sous forme de bobines. La composition de l'alliage (données par le fournisseur) est résumée dans le tableau II-2:

Composé	Ni	Cu	O	C	Ti
Proportion	49.6% (masse)	6.02 % (masse)	355 PPM	320 PPM	balance

Tableau II-2 : Composition atomique de l'AMF

Les fils ont été recuits à 425°C pendant 1 heure, puis refroidis dans l'air à température ambiante. Ces conditions de traitement de recuit partiel ont été choisies pour limiter la plasticité pendant une transformation sous charge (ANNEXE III). Après traitement, les températures de transformation sont déterminées à l'aide de la mesure de la résistance électrique d'un échantillon à contrainte nulle en fonction de la température. En effet, la transformation martensitique modifie les caractéristiques physiques du matériau (cf. chapitre I § 3.2.1 et ANNEXE III). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II-3.

Température	M _f	M _s	A _s	A _f
(°C)	32	58	48	76

Tableau II-3 : Températures de transformation de l'alliage après traitement thermique

- **Education de l'alliage :**

Les détails du montage et de la procédure d'essai pour éduquer les fils et mesurer la contrainte de recouvrement sont présentés dans ce paragraphe et sur la Figure II-3. Le chauffage est réalisé par effet joule et le refroidissement en coupant le courant et à l'aide d'une enceinte thermique contenant de l'azote liquide. La mesure de température est assurée par un thermocouple placé sur l'alliage.

Les différentes étapes nécessaires à l'éducation sont les suivantes :

- Le fil d'alliage à l'état recuit est dans un premier temps est installé autour de deux barreaux de céramique placés dans un mors d'une machine de traction à la température ambiante.
- Le fil est ensuite soumis à une importante déformation (environ 8%) à l'état martensitique afin d'obtenir une structure martensitique fortement orientée (ANNEXE III).
- Le fil ainsi déformé subit ensuite dix cycles de température entre une température supérieure à A_f et une température inférieure à M_f afin d'éduquer l'alliage.

Lors de l'éducation, la contrainte de recouvrement pendant le passage martensite-austénite est 210 MPa.

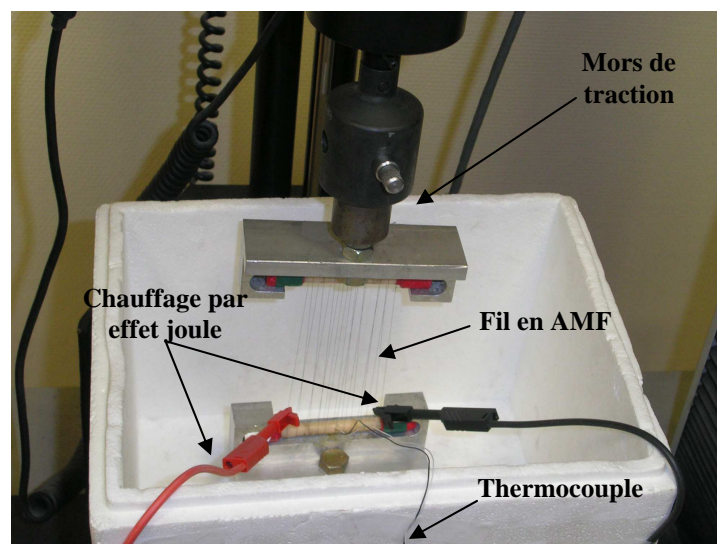


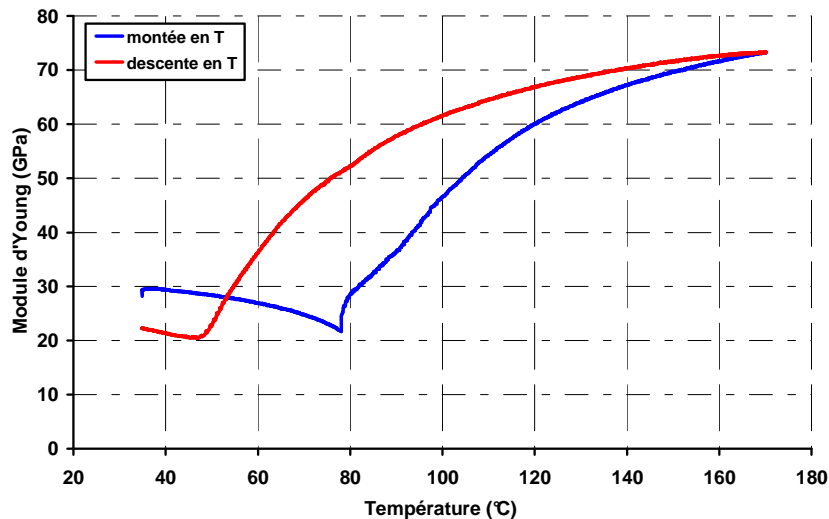
Figure II-3 : dispositif expérimental pour l'éducation du fil en AMF

- **Caractérisation mécanique de l'alliage éduqué**

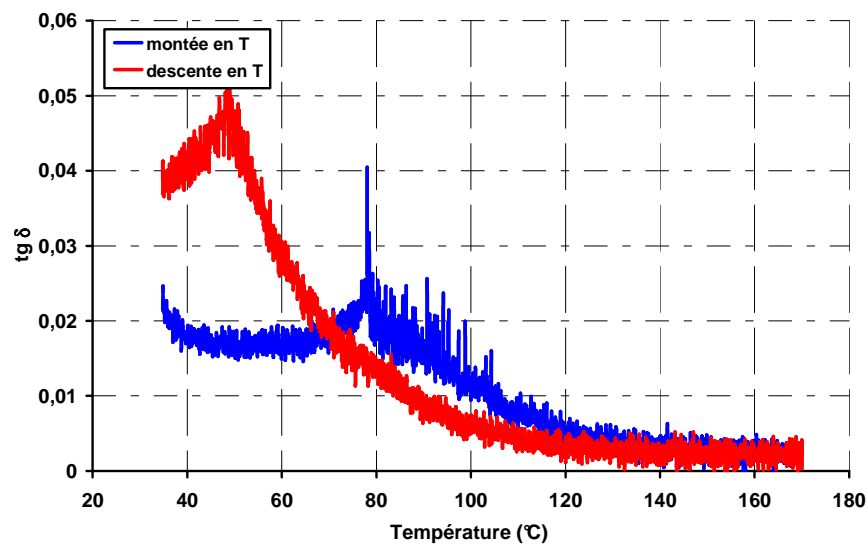
La détermination des modules d'élasticité des différentes phases a été faite à l'aide de la spectrométrie mécanique (DMA50 Metravib) en traction/compression. L'alliage est soumis à un cycle de température chauffage - refroidissement entre 30°C et 170°C, avec une vitesse de 0,3°C/min. Les essais sont menés à la fréquence de 10 Hz à force contrôlée ($F = 0,4 \text{ N}$).

L'évolution du module complexe (module réel E' et du facteur de perte) de l'AMF éduqué en fonction de la température est reporté figure II-4. Les spectres d'amortissement et de module sont typiques de ceux observés dans le cas des alliages à mémoire de forme avec l'apparition d'un pic d'amortissement associé à un minimum de module dans le domaine de la transformation martensitique (HAOURIKI M. 1988 ; LOPEZ-CUELLAR E. 2002). L'amortissement dans l'état martensitique est supérieur d'environ un ordre de grandeur à

celui observé dans la phase austénitique où l'amortissement est celui classiquement rencontré dans les métaux. Le frottement intérieur élevé à l'état martensitique est attribué à des dislocations qui seraient plus mobiles dans la phase martensitique (VAN HUMBEECK J. et al. 1995), mais aussi à des mouvements réversibles des interfaces entre les différentes variantes (MORIN M. et al. 1982). C'est la raison pour laquelle les alliages à mémoire de forme sont utilisés sous forme martensitique pour l'amortissement des vibrations.



(a)



(b)

Figure II-4 : Evolution du module d'Young (a) et de $\text{tg } \delta$ (b) lors d'un cycle de température, Pour l'alliage éduqué

En revanche, l'utilisation pratique de l'amortissement élevé dans la zone de transition est limitée. En effet, l'amplitude du pic d'amortissement au niveau de la transformation martensitique dépend de différents paramètres : la vitesse de balayage en température, la

fréquence de mesure et l'amplitude de la sollicitation. Ce pic n'apparaît pas lors de mesures isothermes.

Le module de l'alliage peut-être pris égal à 73 GPa (E_a) et à 30 GPa (E_m) respectivement à l'état austénitique et à l'état martensitique. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées dans la littérature (GUENIN G. 1996).

- *Caractérisation thermodynamique de l'alliage éduqué*

Pour déterminer les températures de transformation de phase des fils de TiNiCu éduqués en fonction de la contrainte appliquée afin d'établir le diagramme de Clausius-Clapeyron, nous avons utilisé dans un premier temps le spectromètre dynamique DMA50. Ce système permet l'application d'une contrainte statique sur laquelle est superposée une contrainte dynamique de très faible amplitude. Au cours de cycle de température chauffage - refroidissement entre 20°C et 170°C auquel est soumis l'échantillon sous contrainte (77 MPa à 400 MPa), on réalise en parallèle des mesures de la résistance électrique et du déplacement de la traverse mobile (figure II-5).

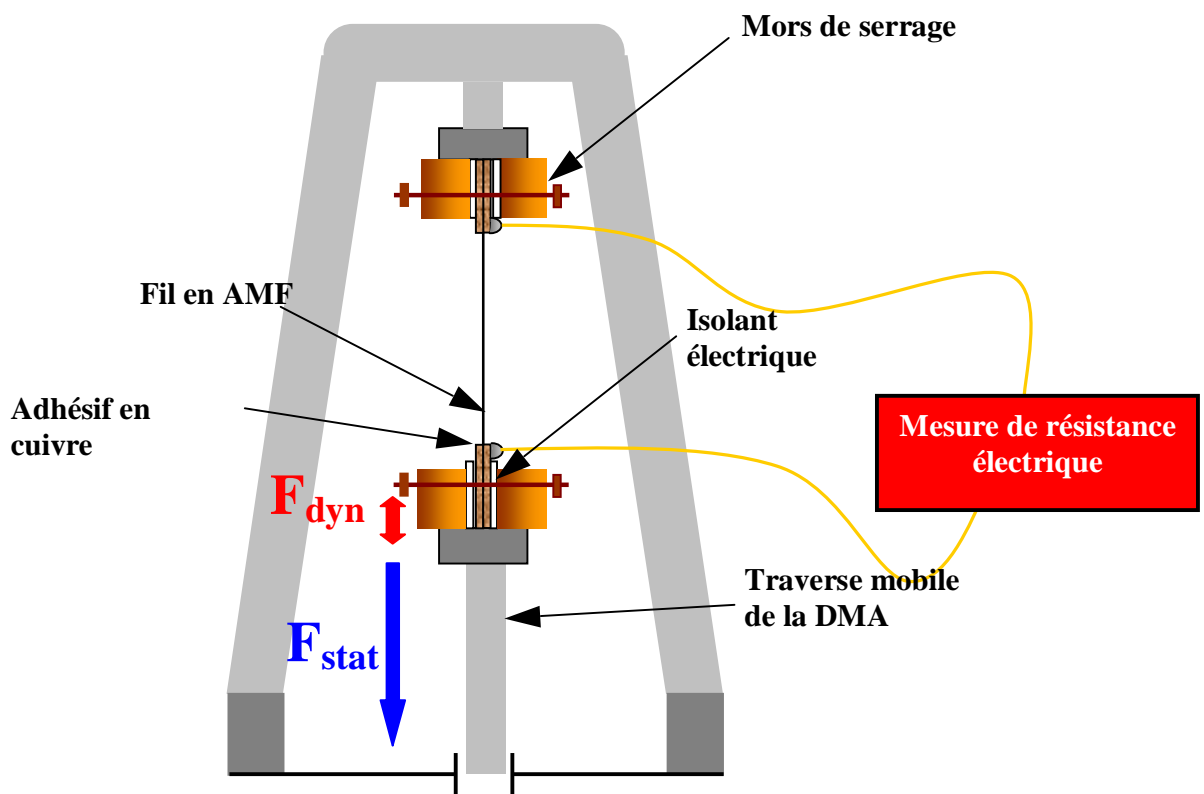


Figure II-5 : dispositif pour la mesure simultanée de la déformation et de la résistance électrique pour différents niveaux de chargement, afin de déterminer les températures de changement de phase de l'AMF

Les figures II-6 a et b représentent respectivement les variations de la résistance électrique et du déplacement du TiNiCu en fonction de la température (chauffage et refroidissement) pour la contrainte $\sigma = 155$ MPa. Les résultats pour les autres niveaux de contrainte sont donnés dans l'ANNEXE IV.

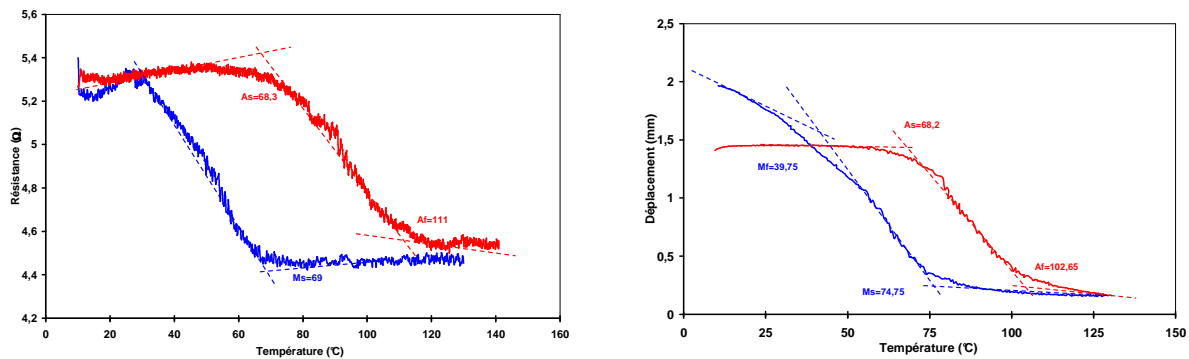


Figure II-6 : Boucles d'hystérésis Résistance électrique-Température (à gauche) et déplacement-Température (droite) pour une contrainte $\sigma=155$ MPa pour l'alliage éduqué à l'aide du DMA

Ces essais ont été complétés par des essais réalisés dans l'étuve utilisée pendant la cuisson des CFRPs. La contrainte (variant entre 39MPa à 425MPa) est dans ce cas appliquée par l'intermédiaire de masselottes suspendues au fil (figure II-7).

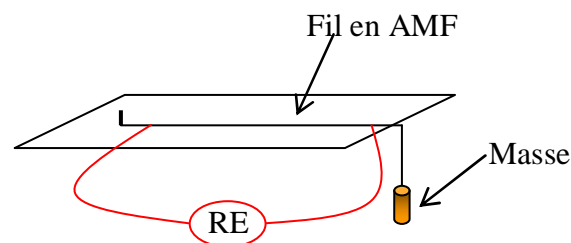


Figure II-7 : dispositif pour la mesure de la résistance électrique de l'AMF

L'ensemble subit ensuite un cycle de température (montée et descente) entre l'ambiante et 150°C. Les températures de transformation sont déterminées par la mesure de la résistance en courant continu. Un exemple de résultat ($\sigma=224$ MPa) est donné figure II-8, les autres résultats étant présentés en ANNEXE IV.

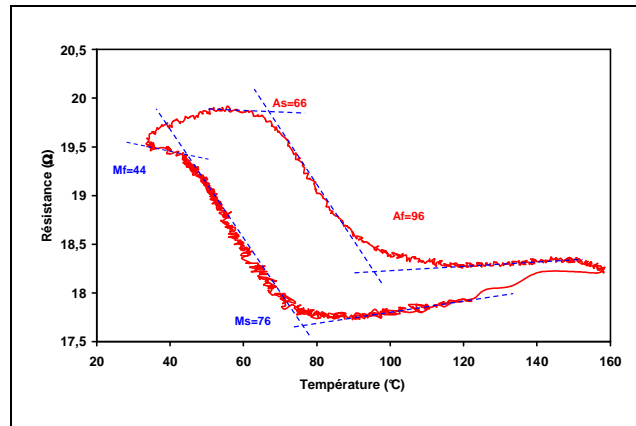


Figure II-8 : Boucles d'hystérésis Résistance électrique-Température de l'alliage éduqué pour $\sigma=224$ MPa mesuré dans le four de cuisson des composites

Les résultats précédents permettent de tracer les "droites" de Clausius-Clapeyron (figure II-9):

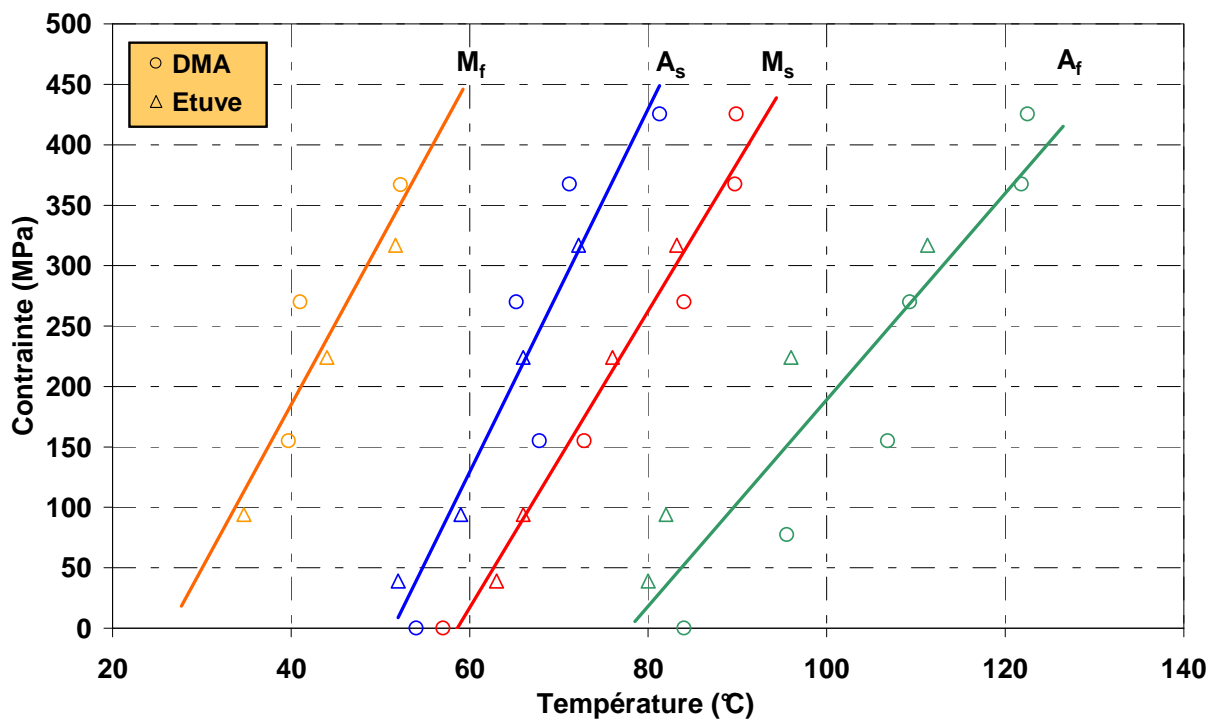


Figure II-9 : Diagramme Clausius-Clapeyron pour l'alliage éduqué

Ces diagrammes mettent bien en évidence que plus la contrainte appliquée est élevée, plus les températures de transformations de phases sont importantes (AIROLDI. G. et al. 1995). La détermination des pentes $d\sigma/dT$ donne une estimation des températures de

transformation de phase directe (austénite → martensite) et inverse (martensite → austénite) à contrainte fixée.

Les pentes $d\sigma/dT$ critique dans la littérature est de l'ordre de 2,5 à 15 MPa/°C pour les alliages de type TiNi. Dans notre cas, la pente est dans la partie haute (tableau II-4).

	A → M		M → A	
	Start	Finish	Start	Finish
(MPa / °C)	12	13	15	8

Tableau II-4 : Pentas $d\sigma/dT$ dans l'équation de la loi de Clausius-Clayperon (cf. équation chapitre I).

Ces résultats permettront donc dans la suite de connaître l'état de l'alliage pendant la polymérisation de la résine ainsi que d'évaluer les contraintes résiduelles au niveau de l'alliage dans les composites et par conséquent de connaître les températures de transformation du fil in situ dans le composite.

1.2. Elaboration des composites

Dans le cadre de ce travail, nous avons mené différents types d'essais, chacun nécessitant une préparation légèrement différente des échantillons. Néanmoins le principe de fabrication reste globalement le même.

Le composite est réalisé par drapage du préimpégné. Les différents plis sont empilés en respectant l'orientation désirée des fibres (UD) avec insertion éventuelle de films de résine pure de même type que celle du préimprégné et dont les caractéristiques thermomécaniques sont données au § 1.1.2, dans l'objectif de varier la fraction volumique en fibres de carbone dans le composite. Les électrodes et/ou les fils d'alliage sont incorporés entre deux plis suivant le type d'essai.

La polymérisation est réalisée en étuve par la méthode du sac à vide (pression = 7 bars) afin de chasser au maximum l'air résiduel entre plis ainsi que les volatils présents dans la matrice. Le cycle de cuisson du composite appliqué aux échantillons destinés aux essais mécaniques est celui préconisé par le fournisseur et qui a été utilisé pour la résine M10 (§ 1.1.2) soit une phase de fluidification de 2 heures à 80°C suivie d'une phase de polymérisation de 2 heures à 120°C. Il est à noter que plusieurs cycles seront mis en jeu pour les essais de suivi de polymérisation.

La figure II-10 présente le montage de mise en œuvre des plaques du composite, les éléments 5 et 8 sont présents dans le cas particulier où l'on insère l'AMF pour la réalisation du composite hybride.

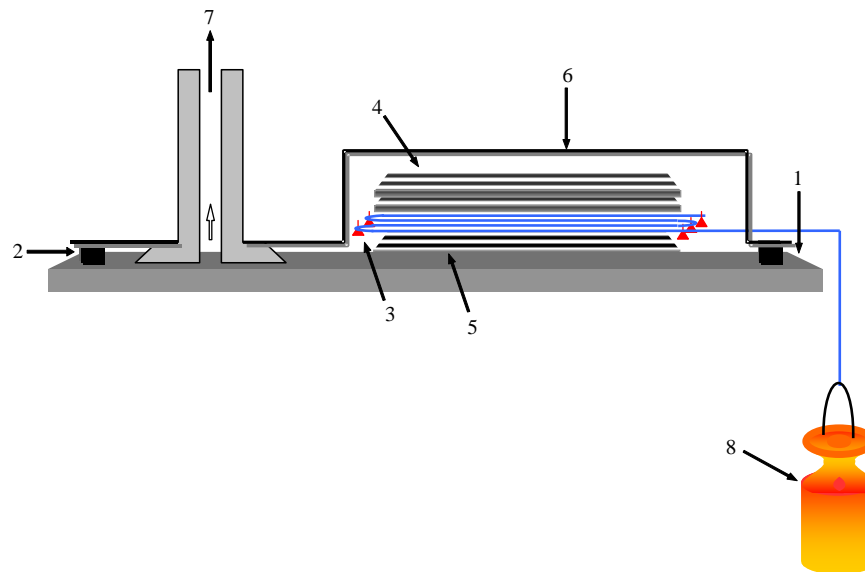


Figure II-10 : Section du montage de mise en œuvre des plaques de composite hybride.
 1-plaque du métal du banc d'essai; 2- joint d'étanchéité; 3-rivet de fixation de l'AMF, uni au banc d'essai ; 4-plaque de préimprégné UD; 5- fil en AMF; 6-film de mise sous vide (polyamide); 7-prise sous vide ; 8-masse pour étirer le fil en AMF

2. Techniques expérimentales

2.1. Essais mécaniques

En dehors de la spectrométrie dynamique réalisée à l'aide du DMA50 (01dB Métravib), dont les possibilités ont été décrites dans les paragraphes précédents (§ 1.1.2 et §1.1.3), des essais de caractérisation monotone et statique ont été menés.

2.1.1. Essais de caractérisation monotone

Les essais monotones en traction de l'alliage à mémoire de forme (ANNEXE III), des mèches de fibres de carbone (CHAPITRE V) et en compression-flambement (CHAPITRE V) abordés dans notre recherche sont réalisés à l'aide des machines de traction classique ADAMEL MTS - capteur de force de 20 kN ou INSTRON - capteur de force 500N, suivant le type d'essai.

Dans le cas du composite hybride les essais sont menés en flexion trois points sous microscope afin de pouvoir visualiser la rupture des fibres (CHAPITRE V). En effet, l'endommagement est localisé en surface de l'échantillon si le rapport longueur entre appuis/épaisseur de l'échantillon (L/h) est suffisant pour minimiser les effets de cisaillement.

Ces essais ont été possibles grâce à un système de flexion du type Deben MICROTTEST commercialisé par Deben UK Ltd. Ce système supporte une charge maximale de 315 N, pour des longueurs entre appuis comprises entre 5 et 30 mm. Le pilotage se fait à soit à vitesse de déplacement (de 0,2mm/min à 2mm/min) soit à vitesse de mise en charge contrôlée. L'avantage de ce système réside dans ses dimensions réduites lui permettant d'être incorporé sous un microscope.

2.1.2. Essais de caractérisation statique (fluage)

Outre les essais de spectrométrie mécanique, le DMA 50N permet de suivre la déformation d'un échantillon soumis à une charge constante (fluage) puis à une décharge (recouvrance) en condition isotherme. Le mode de sollicitation retenu est la flexion trois points. L'avantage de ces essais comme on le verra, est d'étudier le comportement du composite hybride sous l'effet de l'activation thermique de l'AMF qui y est incorporé.

2.2. Acquisition de la résistance électrique

Les mesures de variation de la résistance électrique au cours des essais sont menées à l'aide d'un impédance-mètre SOLARTRON INSTRUMENTS SI 1260. Ce dispositif nous permet d'effectuer des balayages en tension (de 0 à 3V) à fréquence fixe, ou bien des balayages en fréquence (de 10 μ Hz à 32MHz) à tension imposée. Les conditions expérimentales optimales à utiliser lors du suivi des variations des propriétés électriques en cours d'essai ont été fixées comme suit :

- Balayage en tension : amplitude de 0,5V autour de 0V
- Fréquence utilisée : 1 kHz

Nous avons eu recours aussi à l'utilisation d'un multimètre de type HP 34401A pour la mesure de valeurs discrètes de la résistance dans l'essai de l'étude de la dépendance de la résistance électrique avec l'angle d'orientation des fibres (CHAPITRE III). Ces essais sont effectués en courant continu, d'intensité fixée à 1mA et la tension mesurée permet alors, par une simple loi d'Ohm, de calculer la valeur de la résistance électrique.

2.3. L'émission acoustique

L'émission acoustique (EA) désigne le phénomène de libération d'énergie élastique sous forme d'ondes élastiques transitoires au sein d'un matériau sollicité. Il existe 2 types d'EA: une émission continue due à un nombre très important de petits mécanismes très

rapprochés dans le temps (exemple: déformation plastique des métaux), et une émission de type impulsionnel (par salves) de forte amplitude et de courte durée (ANNEXE VII). Pour les matériaux composites, l'activité acoustique est le reflet des différents endommagements générés au sein du matériau.

Les mesures d'émission acoustique ont été réalisées à l'aide d'un système développée par Euro Physical Acoustic (EPA) qui se compose d'un capteur piézo-électrique résonnant type PICO (fréquence de résonance est de 450 kHz), d'une carte d'acquisition AEDSP32-16 et d'un traitement des données type MISTRAS. La chaîne inclut en outre un pré-amplificateur de 40 dB entre le capteur et la carte d'acquisition.

Pour chaque essai, la liaison entre l'éprouvette et le capteur est réalisée à l'aide d'une colle cyanoacrylate.

Pour caractériser les signaux d'EA, il existe un grand nombre de paramètres de formes qui sont calculés et extraits de la forme d'onde, afin de traiter le signal de manière quantitative (PROUST A. et al. 1999). Ces paramètres sont présentés en ANNEXE VII.

2.4. Mesure de la fraction volumique des fibres

Dans le cas des composites à renfort carbone, la détermination du taux de renfort est relativement délicate. En effet, la détermination du taux de renfort par la méthode de perte au feu, utilisée sur les composites à renforts verre, ne peut s'appliquer sur des matériaux à renforts fibres de carbone. En effet, les fibres de carbone sont très sensibles à l'oxydation à partir d'environ 400°C. Cette détermination est faite par attaque chimique à une température de 160°C avec un mélange acide sulfurique concentré - eau oxygénée 30%. Seule la matrice est alors dissoute et extraite, les fibres de carbone restant intactes.

Une alternative existe dans le cas de composites unidirectionnels, l'analyse d'image de la section transverse de l'échantillon. Les images obtenues par micrographie optique de la section transverse du composite polie jusqu'à 0,5 μm sont traitées par le logiciel d'analyse et de traitement d'images VISILOG conçu par Noesis S.A. Celui-ci permet, après "binarisation" des images, de calculer les surfaces associées respectivement aux fibres et à la matrice. Ce moyen permet de déterminer la fraction volumique de fibres, qui est équivalente à la fraction surfacique calculée par le logiciel dans le cas d'un composite UD correctement réalisé.

CHAPITRE III : Mécanismes de conduction dans les composites unidirectionnels

carbone/époxy	65
1. Tenseur de résistivité du pli unidirectionnel.....	65
2. Etude expérimentale de la résistance suivant les axes d'orthotropie	67
2.1. Réalisation des éprouvettes	67
2.2. Etude de la résistance longitudinale	69
2.2.1. Analyse expérimentale et résultats obtenus.....	69
2.2.2. Discussion	70
2.3. Etude de la résistance transversale.....	72
2.3.1. Résultats obtenus.....	72
2.3.2. Discussion et théorie de la percolation.....	73
3. Etude de la résistance électrique hors axes	80
3.1. Préparation du disque.....	81
3.2. Résultats obtenus et discussion	82
4. Conclusion.....	83

CHAPITRE III : Mécanismes de conduction dans les composites unidirectionnels carbone/époxy

Afin de pouvoir corréler la modification de la résistance électrique dans les CFRP lors de sollicitations mécaniques ou de l'élaboration il importe dans un premier temps de connaître la loi de comportement électrique du pli unidirectionnel par analogie à la loi de comportement mécanique (ANNEXE X).

1. Tenseur de résistivité du pli unidirectionnel

L'expression du tenseur de résistivité $[\rho]$ d'un matériau orthotrope définie par la loi d'Ohm :

$$[E] = [\rho][J] \quad \text{Équation III-1}$$

où E est le champ électrique et J la densité de courant, peut s'écrire, s'il est rapporté à ses axes principaux (figure III-1-a) (NYE J. F. et al.1961) :

$$\begin{bmatrix} \rho_1 & 0 & 0 \\ 0 & \rho_2 & 0 \\ 0 & 0 & \rho_3 \end{bmatrix} \quad \text{Équation III-2}$$

La matrice de conductivité est l'inverse de la matrice de résistivité.

Dans l'hypothèse d'isotropie transverse seulement deux valeurs distinctes de résistivité sont nécessaires à une bonne description du système ($\rho_3 = \rho_2$).

Les composites unidirectionnels (figure III-1-b) peuvent en première approximation être assimilés à des systèmes isotropes transverses. Différents travaux sur les CFRP unidirectionnels (cf. Chapitre I) montrent que la conductivité électrique dépend fortement de la direction du courant par rapport à l'axe des fibres :

- La conductivité électrique parallèlement aux fibres (axe 1 ou L) est due aux flux de courant permis le long des fibres.
- La conductivité perpendiculairement aux fibres (axe 2 et 3 ou T et T') est liée aux contacts inter-fibres. L'arrangement aléatoire des fibres conduit à la formation d'un réseau conducteur aléatoire. Le nombre de ces chemins conducteurs est relié à la fraction volumique de fibres, V_f . Ainsi, pour une

valeur de V_f inférieure à un seuil défini par la théorie de la percolation (§ III-2.3.2), aucun chemin conducteur n'est formé dans le matériau.

- La conductivité dans le sens transversal est beaucoup plus faible que dans la direction longitudinale : par exemple (CEYSSON O. et al. 1996) a trouvé un rapport d'environ 200 dans le cas d'un CFRP ayant une fraction volumique, V_f de 60 %.

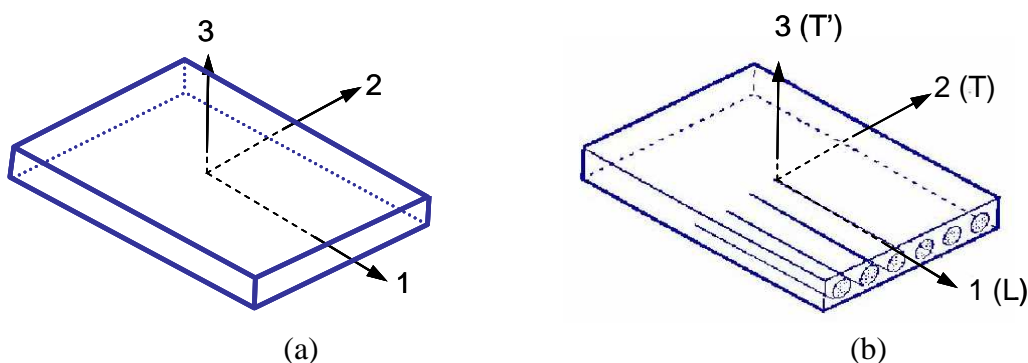


Figure III-1 : Définitions des axes : (a) matériau orthotrope ; (b) pli UD

Dans le cas où la résistivité du pli unidirectionnel est mesurée hors axes selon un angle θ (angle entre la direction des fibres (1 ou L) et le passage du courant (1')) (figure III-2), les composantes du tenseur de résistivité dans le second système d'axes (1', 2') se déduisent par une rotation autour de l'axe 3 (T') (NYE J. F. 1961). Le tenseur de résistivité dans le second système d'axe devient alors :

$$[\bar{\rho}] = \begin{bmatrix} \bar{\rho}_{11} & \bar{\rho}_{12} & 0 \\ \bar{\rho}_{21} & \bar{\rho}_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \rho_3 \end{bmatrix} \quad \text{Équation III-3a}$$

Avec :

$$\left. \begin{aligned} \bar{\rho}_{11} &= \rho_1 \cos^2 \theta + \rho_2 \sin^2 \theta \\ \bar{\rho}_{22} &= \rho_1 \sin^2 \theta + \rho_2 \cos^2 \theta \\ \bar{\rho}_{12} &= \bar{\rho}_{21} = -\rho_1 \sin \theta \cos \theta + \rho_2 \sin \theta \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad \text{Équation III-3b}$$

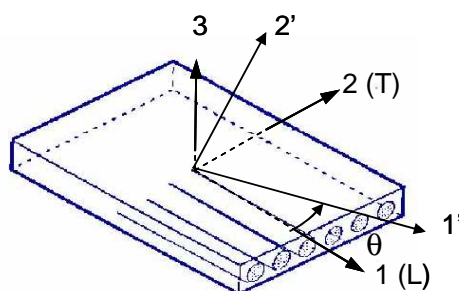


Figure III-2 : Pli UD : rotation des axes

2. Etude expérimentale de la résistance suivant les axes d'orthotropie

2.1. Réalisation des éprouvettes

Les éprouvettes sont réalisées comme décrit au Chapitre II, § 1.2. Des électrodes en alliage à base de cuivre et d'argent (diamètre =1,5mm ; $\rho = 3,5 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$) sont insérées au niveau des plans médians des éprouvettes, soit perpendiculairement aux fibres, soit parallèlement aux fibres respectivement pour la mesure de la résistance longitudinale (figure III-3-a) et de la mesure de la résistance transversale (figure III-3-b). Le choix des électrodes (géométrie, type d'alliage) a été fait de manière à ce que leur résistance soit négligeable par rapport à celle de l'échantillon.

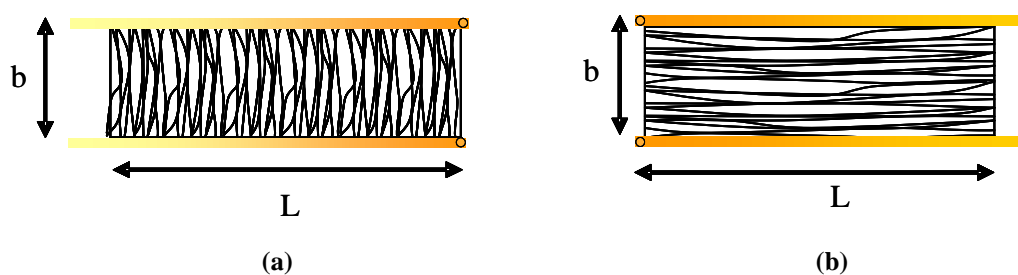


Figure III-3 : Schéma d'une éprouvette pour la mesure de résistance longitudinale (a) et transversale (b)

Afin de mettre en évidence l'influence de la fraction volumique de fibres sur la résistance électrique des éprouvettes à différents taux de renforts, des gammes d'environ 30 à 60 % ont été réalisées en jouant sur l'empilement préimprégné/film de résine lors du drapage pour les faibles taux ou en ajoutant un tissu de pompage pour évacuer la résine (fort taux) (Chapitre II § 1.2). La largeur moyenne b des éprouvettes est de 30mm, la longueur initiale L de 125mm dans tous les cas (cette dernière sera diminuée par polissage après chaque mesure

de résistance). L'épaisseur des éprouvettes est variable : elle dépend du nombre de plis de préimprégné utilisés ainsi que des couches de résine insérées.

Après réticulation du composite suivant le cycle thermique décrit précédemment (Chapitre II, § 1.2), des fils électriques sont soudés aux électrodes et les mesures de résistance sont ensuite réalisées à l'aide d'un multimètre (Chapitre II § 2.2) (figure III-4).



Figure III-4 : Schéma simplifié de l'éprouvette

La figure III-5 montre la section d'une éprouvette après la cuisson du composite. Elle met en évidence la bonne adhérence des électrodes au composite ; une analyse comparative des différentes techniques utilisées pour la réalisation des électrodes avec celle utilisée dans le cadre de ce travail est présentée en ANNEXE IX.

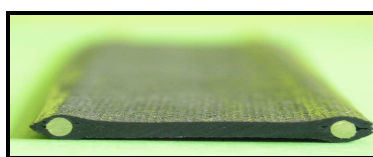


Figure III-5 : Aperçu de la section d'une éprouvette

Les valeurs de la fraction volumique de renfort pour les différents composites (tableau III-1) ont été obtenues par analyse d'images (Visilog - Chapitre II § 2.4.) à partir d'observations micrographiques de la section droite polie préalablement (figure III-6).

Echantillon	a	b	c	d	e	f
V_f (%)	62	53	49	43	39	34
Ecart-type	0,04	0,04	0,05	0,07	0,07	0,08

Tableau III-1 : fractions volumiques des différentes éprouvettes (obtenues par VISILOG)

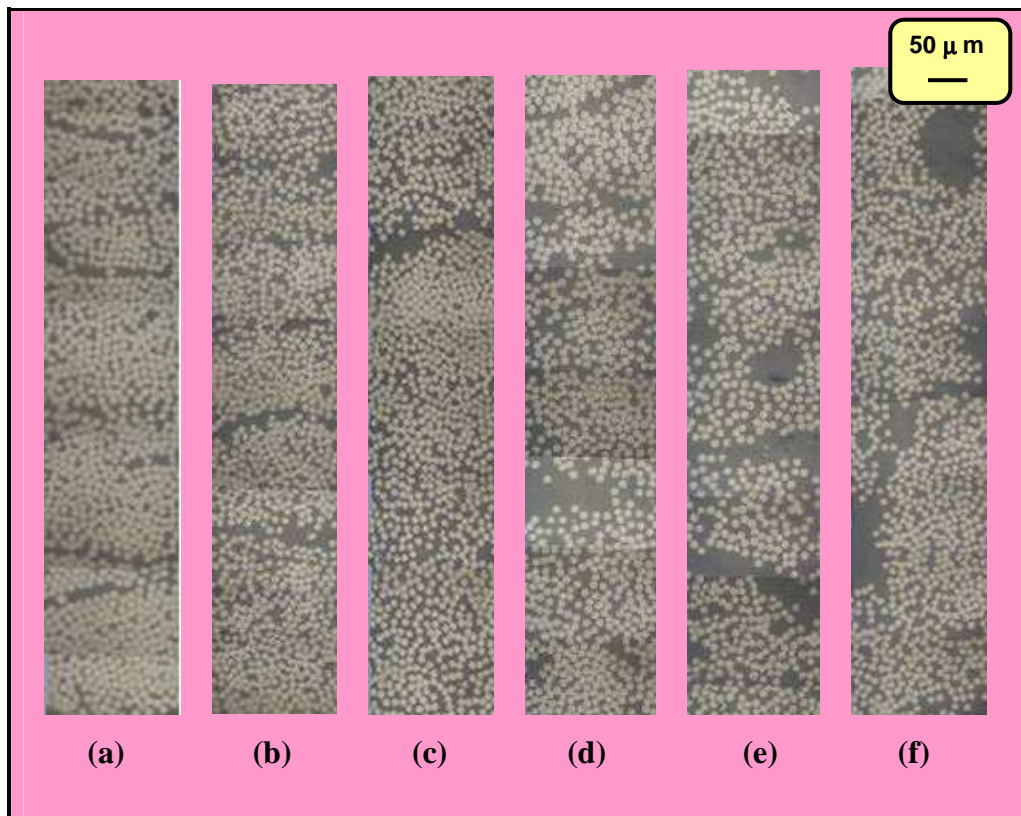


Figure III-6: Sections droites des échantillons unidirectionnels

2.2. Etude de la résistance longitudinale

2.2.1. Analyse expérimentale et résultats obtenus

Afin d'étudier les mécanismes de conduction dans la direction du renfort, les mesures ont été réalisées sur les éprouvettes de type (a) (figure III-3) pour trois taux de renforts (30 % à 60 %) en faisant varier la longueur de l'éprouvette par polissages successifs.

Les variations de la résistance électrique longitudinale en fonction de l'inverse des longueurs pour les trois taux sont reportées sur la figure III-7.

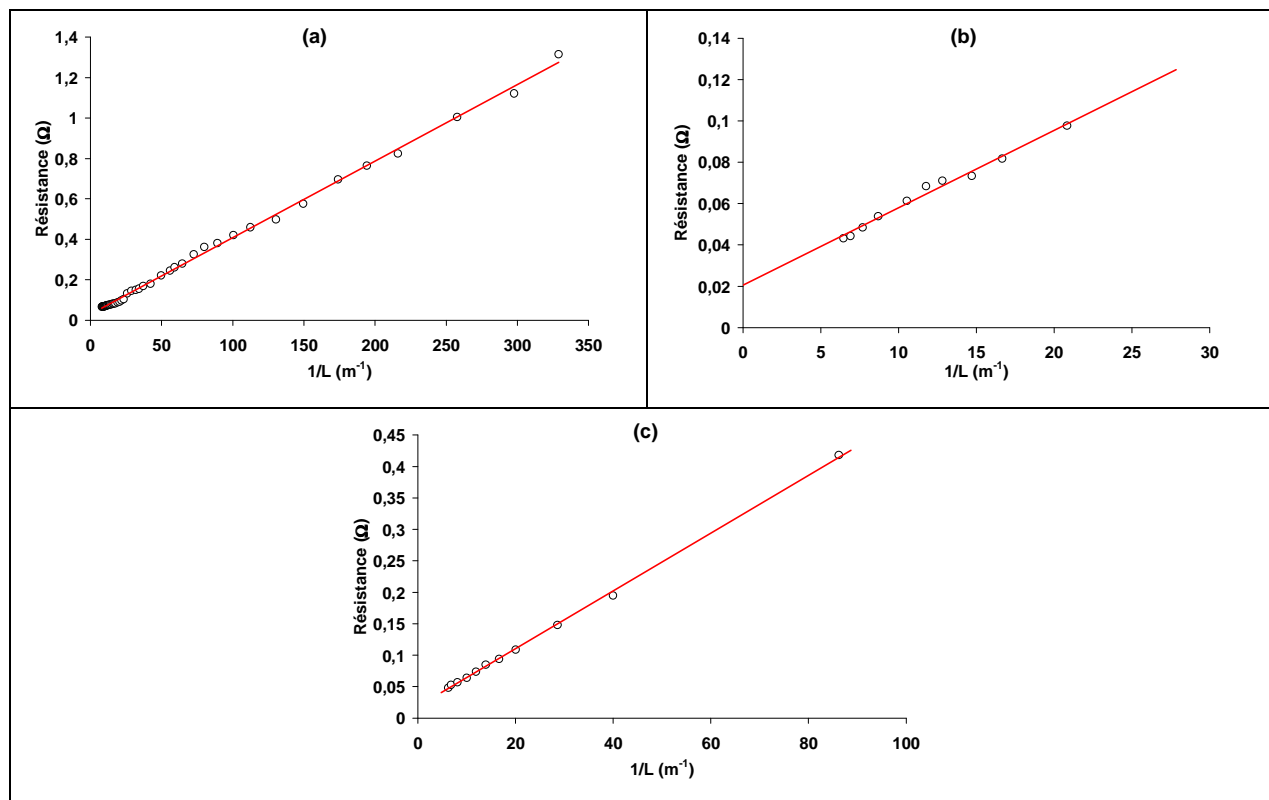


Figure III-7 : Evolution de la résistance électrique en fonction de la longueur de l'éprouvette pour trois V_f : (a) ; (b) ; (c)

2.2.2. Discussion

La figure III-7 montre que quelque soit la fraction volumique de renfort la résistance longitudinale varie linéairement avec l'inverse de la longueur L de l'éprouvette. On peut noter en outre que l'ordonnée à l'origine est quasi identique pour les trois éprouvettes.

En considérant la figure III-4, la relation entre la résistance et la résistivité dans la direction longitudinale peut s'écrire :

$$R_L = \frac{\rho_L \cdot b}{L \cdot e} + R_c \quad \text{Équation III-4}$$

avec :

ρ_L : Résistivité dans le sens du renfort

V_f : fraction volumique de fibre

L : Longueur de l'échantillon

b : Distance entre les électrodes

e : Epaisseur de l'échantillon

R_c : Résistance de contact (électrodes, fils...). Cette valeur varie légèrement durant les mesures à iso-fraction volumique en fonction de la longueur de l'éprouvette. Cependant cette

variation affecte peu la valeur de résistance mesurée, la résistivité des électrodes étant très faible. La valeur moyenne de R_c est de $0,095\Omega m \pm 0,020\Omega m$.

Le comportement observé sur la figure III-7 est en accord avec la relation précédente : la pente des droites $R = f(1/L)$ correspond au rapport $\frac{\rho_L \cdot b}{e}$ de l'équation : III-4. On en déduit pour les trois éprouvettes respectives (a), (b) et (c) :

V_f (%)	64	50	32
ρ_L ($\Omega \cdot m$)	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$5,90 \cdot 10^{-5}$	$4,94 \cdot 10^{-5}$

Tableau III-2 : Résistivités longitudinales obtenues pour les différents taux de fibres

Ce tableau montre que la résistivité longitudinale est d'autant plus grande que la fraction volumique en fibres est faible. Ce résultat s'explique aisément en assimilant en première approximation le composite dans le sens longitudinal à un ensemble de résistances électriques élémentaires montées en parallèle (figure I-18 Chapitre I). La conductivité électrique parallèlement aux fibres peut être exprimée par une simple loi de mélanges (KADDOUR A.S. et al. 1994) :

$$\sigma_L = \sigma_f \cdot V_f + \sigma_m \cdot (1 - V_f) \quad \text{Équation III-5a}$$

avec : σ_L , conductivité longitudinale

σ_f , conductivité des fibres

σ_m , conductivité de la matrice

V_f : fraction volumique de fibre

La conductivité de la matrice σ_m ($\sim 10^{-15} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) étant négligeable par rapport à la conductivité des fibres ($\sim 6 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), la relation précédente peut se simplifier :

$$\sigma_L = \sigma_f \cdot V_f \quad \text{ou encore} \quad \frac{1}{\rho_L} = \frac{1}{\rho_f} \cdot V_f \quad \text{Équation III-5b}$$

avec : ρ_f : Résistivité électrique de la fibre

Cette relation explique donc la diminution de la résistivité longitudinale avec l'augmentation du taux de renfort. En la combinant avec l'expression III-4 on retrouve la relation de (THIAGARAJAN C. et al.1994) (Chapitre I) :

$$R_L = \frac{\rho_f \cdot b}{L \cdot e \cdot V_f} + R_c \quad \text{Équation III-6}$$

En outre, le tracé de l'inverse de la résistivité $1/\rho_L$ en fonction de la fraction volumique de renfort V_f permet la détermination (relation III-5b) de la valeur de la résistivité électrique des fibres de carbone.

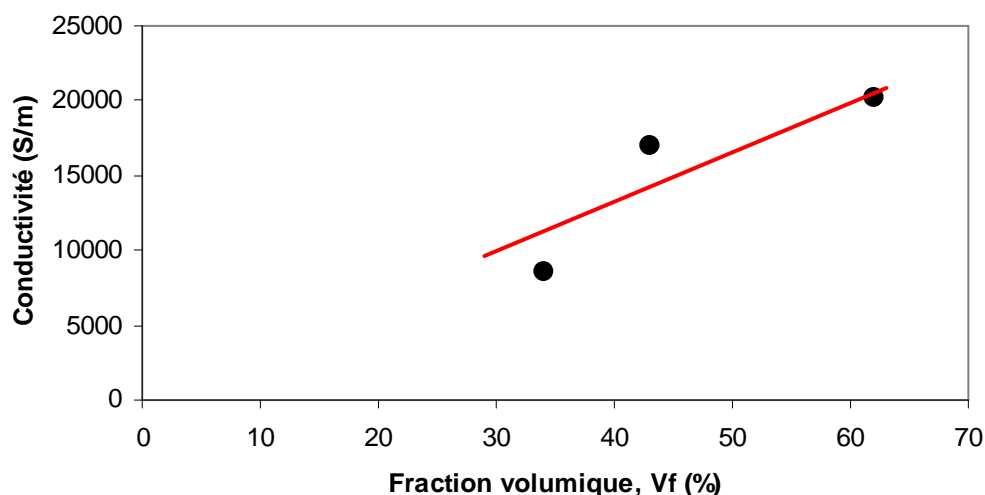


Figure III-8 : Evolution de $1/\rho_L$ en fonction de V_f

La valeur trouvée est égale à $3.10^{-5} \Omega.m$ et se situe dans la gamme des valeurs de résistivité des renforts carbone c'est-à-dire entre $1,2$ et $3 \cdot 10^{-5} \Omega.m$. La valeur pour la fibre utilisée, donnée par le fabricant (Chapitre II) est de $1,8 \cdot 10^{-5} \Omega.m$. L'écart peut en partie s'expliquer par un désalignement des fibres par rapport aux électrodes.

Ces résultats permettent de valider le comportement électrique des composites unidirectionnels dans le sens longitudinal comme un circuit de résistances en parallèle.

2.3. Etude de la résistance transversale

2.3.1. Résultats obtenus

Les mesures ont été réalisées dans ce cas sur les éprouvettes de type (b) (figure III) pour six taux de renforts compris entre 60 % et 30 % (tableau III-1 et figure III-3) en faisant varier, comme dans la configuration longitudinale, la longueur de l'éprouvettes par polissages successifs.

Les variations de la résistance transversale en fonction de la longueur des éprouvettes sont représentées sur la figure III-9.

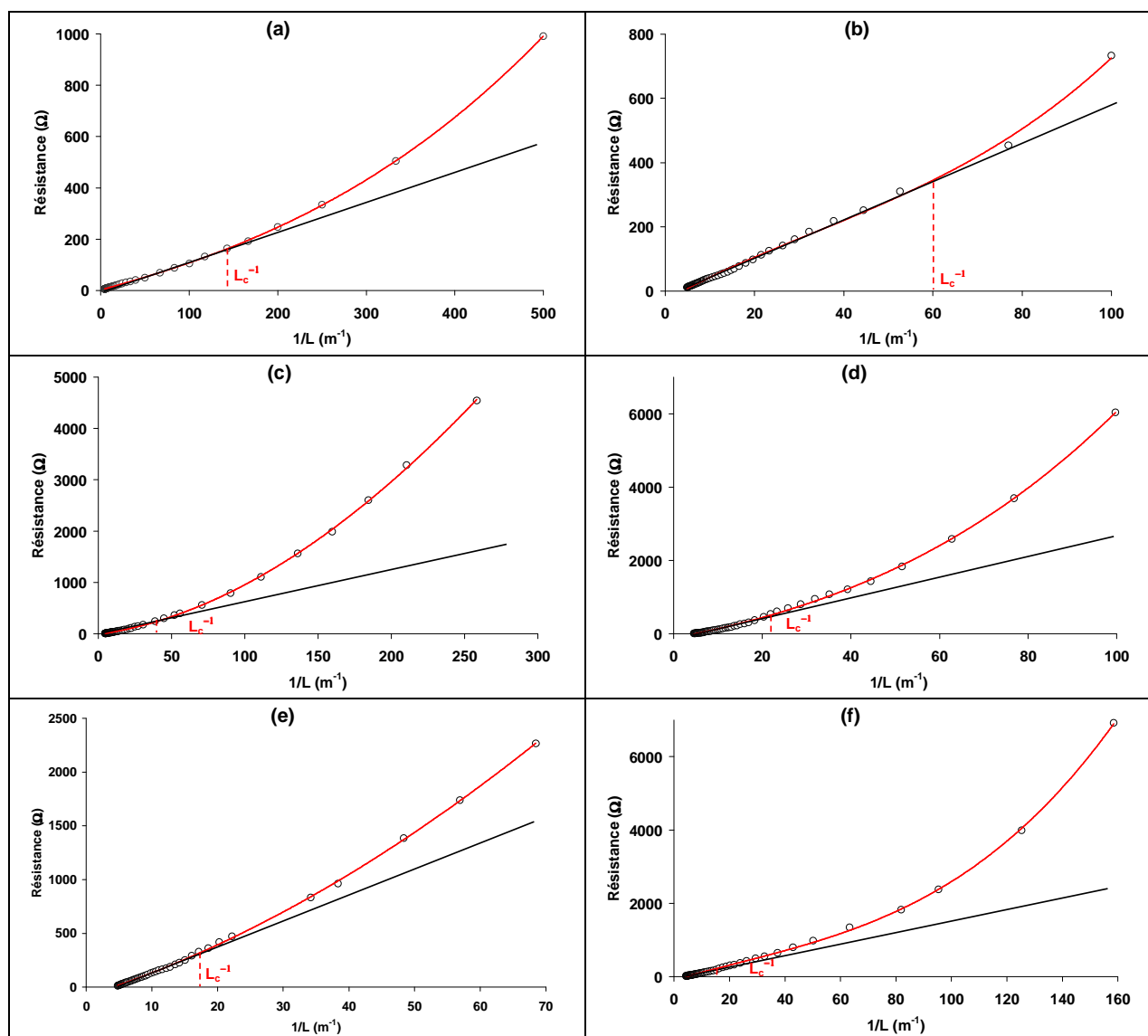


Figure III-9 : Variation de la résistance électrique en fonction de l'inverse de la longueur des éprouvettes pour différentes V_f

2.3.2. Discussion et théorie de la percolation

Contrairement à la résistance longitudinale, la résistance transversale est beaucoup plus élevée. En outre, elle varie de manière non linéaire avec l'inverse de la longueur des éprouvettes.

Si l'on considère comme dans le cas précédent le matériau comme homogène dans une direction donnée la résistance électrique transversale peut s'écrire sous la forme:

$$R_T = \frac{\rho_T \cdot b}{L \cdot e} + R_c \quad \text{Équation III-7}$$

où

ρ_T : Résistivité électrique transversale du composite

R_c : Résistance de contact (électrodes, fils...)

L : Longueur de l'échantillon

b : Distance entre les électrodes

e : Epaisseur de l'échantillon

Comme nous pouvons le constater le comportement de la figure III-9 n'est pas en accord avec la relation précédente. Ce comportement peut s'expliquer en considérant comme il a été évoqué précédemment, que la conduction électrique dans la direction transverse s'effectue par l'intermédiaire de contacts entre fibres voisines. Cette conduction est rendue possible par l'alignement imparfait des fibres de carbone dans le composite unidirectionnel résultant majoritairement de la répartition inhomogène des fibres lors du procédé de fabrication ainsi que des ondulations des fibres engendrées par la contraction de la résine pendant sa réticulation (figure III-10) :

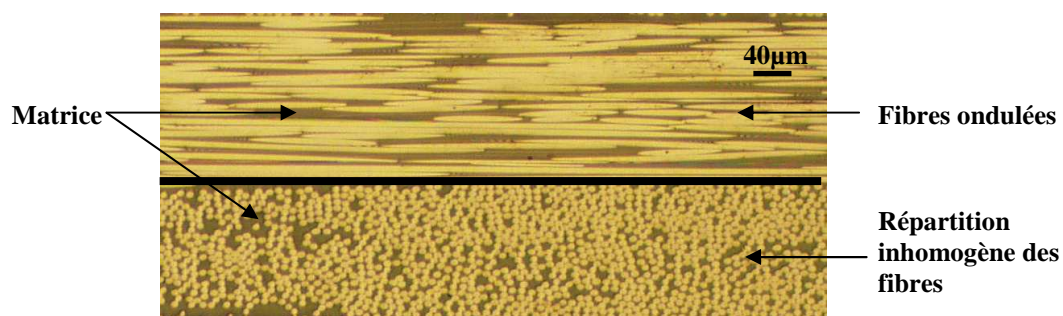


Figure III-10 : Analyse par microscopie optique d'une éprouvette d'un CFRP UD (en haut) observation de la section droite et mise en évidence de la répartition inhomogène des fibres (en bas) observation de la tranche et mise en évidence de l'alignement imparfait des fibres de carbone.

Par conséquent, des contacts entre fibres adjacentes peuvent s'établir formant des points de conceptions électriques discrets dans le sens transversal (figure III-11).

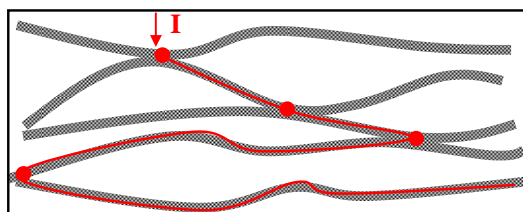


Figure III-11 : Passage de courant à travers les points des contacts entre fibres

Dans ces conditions la conduction s'opère de façon discrète et il existe donc une échelle physique en deçà de laquelle les composites ne peuvent plus être considérés comme homogènes dans la longueur :

- pour les grandes longueurs, le matériau peut en première approximation être considéré comme homogène et la relation III-7 peut s'appliquer.
- pour les faibles longueurs (ou grands $1/L$) les dimensions de l'échantillon s'approchent de la distance moyenne entre contacts : la résistance mesurée augmente plus rapidement avec l'inverse de la longueur que ne le prévoit la relation III-7, d'où le comportement non linéaire observé sur la figure III-9.

La figure III-9 et le tableau III-3 montrent que la longueur critique notée L_c correspondant au passage entre le comportement que l'on assimile en première approche comme linéaire et le comportement non linéaire augmente avec le taux volumique V_f de renfort. Ce résultat peut s'expliquer logiquement par un taux de contacts d'autant plus important que la fraction de fibres est grande.

D'autre part, en considérant la partie linéaire de la courbe de $R=f(1/L)$, c'est-à-dire la zone où la longueur de l'échantillon est supérieure à L_c , (zone où l'échantillon est considéré comme homogène dans la longueur), on peut estimer la valeur de résistivité transversale ρ_T pour chaque V_f à partir de l'équation III-7. Les valeurs de ρ_T sont données dans le tableau III-3.

V_f (%)	L_c (mm)	ρ_T ($\Omega.m$)
62	7	0,149
53	17	0,707
49	22	1,474
43	43	2,373
39	59	3,317
34	91	4,981

Tableau III-3 : Résistivités transversales et longueurs critiques

Ce tableau montre :

- que la résistivité transversale est beaucoup plus grande que la résistivité longitudinale d'environ cinq ordres de grandeur, ce qui confirme le caractère anisotrope du matériau.

- que la résistivité transversale est d'autant plus importante que le taux volumique de renfort est faible. Ce résultat s'explique de la même façon que pour l'évolution de la longueur critique : le taux de contact entre fibres responsables de la conduction diminue avec la fraction volumique de fibres.

La conductivité transverse a été définie par (DAVIES W.F.A. 1974) pour un composite unidirectionnel constitué de fibres continues et alignées :

$$\frac{\sigma_T - \sigma_m}{\sigma_T} = 2 \cdot V_f \cdot \left(\frac{\sigma_f - \sigma_m}{\sigma_T + \sigma_f} \right) \quad \text{Équation III-8}$$

avec σ_m , conductivité de la matrice

En négligeant la conductivité de la matrice, l'expression précédente devient :

$$\sigma_T = \sigma_f \cdot (2 \cdot V_f - 1) \quad \text{Équation III-9}$$

et en combinant les expressions (III-5-b) avec (III-9), on obtient :

$$\sigma_T = \left(\frac{2 \cdot V_f - 1}{V_f} \right) \cdot \sigma_L \quad \text{Équation III-10}$$

c'est-à-dire $\sigma_T = 0$, pour $V_f < 0,5$, ce qui n'est pas le cas des matériaux considérés.

Le comportement électrique transversal des composites renforcés par soit des particules soit des fibres continues ou discontinues en fonction de la fraction volumique de renfort, est en revanche bien décrit par la théorie de la **percolation**. Cette théorie a été introduite par le mathématicien anglais Hammersley dans les années 1950 (HAMMERSLEY J.M et al. 1956) pour décrire le passage d'un fluide à travers un milieu poreux. Elle permet de décrire comment des objets distribués au hasard dans un milieu, peuvent être progressivement connectés en amas jusqu'à ce que leur nombre soit suffisant et qu'ils forment un continuum ou connectivité à l'infini au-delà d'une teneur critique d'objet. La composition particulière en objet dans le milieu pour laquelle apparaît la connectivité à l'infini est appelée **seuil de percolation**. Cette théorie est utilisée dans beaucoup de domaines d'application, comme en mécanique des fluides (milieux poreux, gisements pétroliers notamment), en astronomie (formation des galaxies...), en sciences des matériaux (réticulation des thermodurcissables (Chapitre IV), composites renforcés par des objets conducteurs,...), en biologie (réaction et agrégations entre anticorps et antigènes), ainsi que dans le domaine de l'économie.

Un des premiers à avoir utilisé cette théorie pour décrire la conductivité des systèmes polymères isolants renforcés par des renforts conducteurs en fonction du taux de ceux-ci est Kirkpatrick (KIRKPATRICK S. 1973). En effet, dans le cas de ces matériaux, une transition isolant - conducteur apparaît pour une concentration seuil des renforts conducteurs ou seuil de percolation quelque soit le facteur de forme des particules ou des fibres, la nature de la matrice polymère, les procédés de fabrication.... Cette transition est liée, d'une part au caractère aléatoire de la répartition des systèmes conducteurs dans le milieu isolant, et d'autre part au contraste de propriétés des deux espèces en présence, l'une conductrice, l'autre isolante. Lorsque la concentration en corps conducteurs est inférieure au seuil critique ou de percolation, la conductivité du système évolue très peu et reste quasiment identique à celle du corps isolant, les amas étant de taille finie et n'ayant pas de liaisons entre eux. Une fois que le seuil est passé, suffisamment de chemins sont créés pour avoir une connectivité à l'infini et le courant passe à travers le composite ; la conductivité du système tend vers celle de la phase conductrice. A proximité de la transition isolant conducteur il suffit d'une très faible augmentation du taux de renfort pour que les amas percolent donnant ainsi un réseau tridimensionnel d'éléments conducteurs engendrant une augmentation brutale de la conductivité du système (figure III-12).

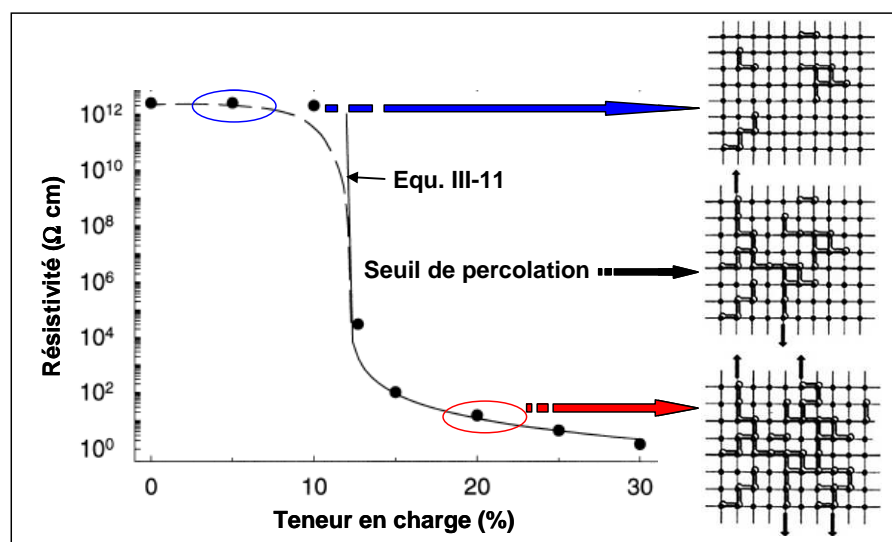


Figure III-12 : Schéma de la transition-isolant conducteur et exemple de transition isolant –conducteur pour un système composite élastomère/noir de carbone (FLANDIN L. et al. 2001)

Pour un mélange isolant-conducteur (KIRKPATRICK S. 1973) et (EFROS L. et al. 1976) ont établi dans leurs travaux pionniers qu'au voisinage du seuil de percolation la résistivité est reliée aux taux d'objets conducteurs par la relation suivante (figure III-12) :

$$\rho = \rho_0 (V - V_c)^{-t} \quad \text{Équation III-11}$$

avec :

- ρ : résistivité du composite
- ρ_0 : résistivité de la phase conductrice (prenant en compte les propriétés des contacts entre les objets conducteurs)
- V : fraction volumique de la phase conductrice
- V_c : fraction volumique critique de percolation ou seuil de percolation
- t : coefficient critique de percolation dit universel (en théorie 2 pour les systèmes à 3 dimensions) même si certains auteurs ont trouvé des valeurs supérieures

La figure III-13a donne la variation de la résistivité transversale en fonction de la fraction volumique de fibres.

Cette figure suggère que cette variation obéit à un processus percolant. L'ajustement des courbes par l'équation de percolation (relation III-11) est a priori possible. Cependant, nous ne disposons que de peu de points, ce qui représente une forte source d'erreur. La relation III-11 a cependant été utilisée pour exploiter la courbe de la figure III-13-a, en remplaçant ρ par ρ_T et V par V_f . Les coefficients sont déterminés par itération en considérant le coefficient critique classique obtenu dans les composites $t=2$ (figure III-13-b).

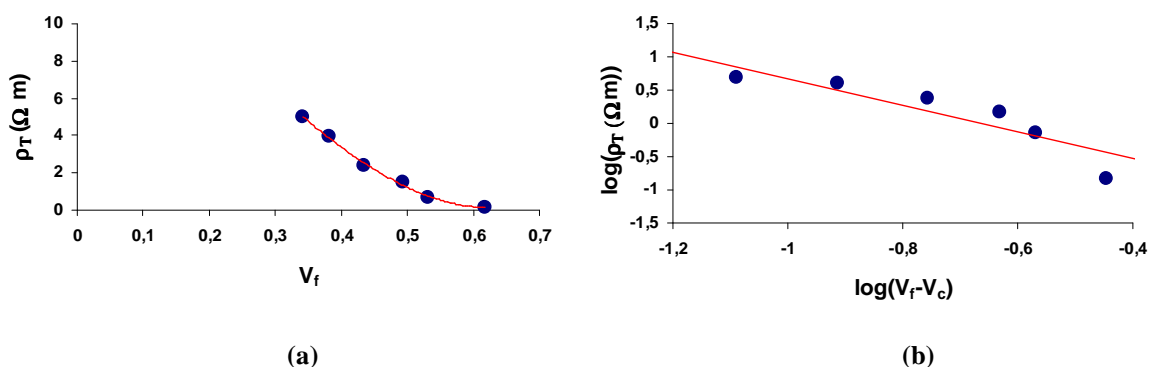


Figure III-13: (a) évolution de ρ_T en fonction de V_f ; (b) exploitation par la relation III-11

La valeur du taux de percolation critique V_c , est de l'ordre de 26 %. Cette valeur est inférieure à la valeur de 43 % déterminée théoriquement par (JOY T. et al. 1978) dans le cas de composites unidirectionnels en considérant un modèle cartésien bidirectionnel sous forme

de grille carrée de largeur infinie et d'épaisseur finie avec les fibres réparties aléatoirement (figure III-14).

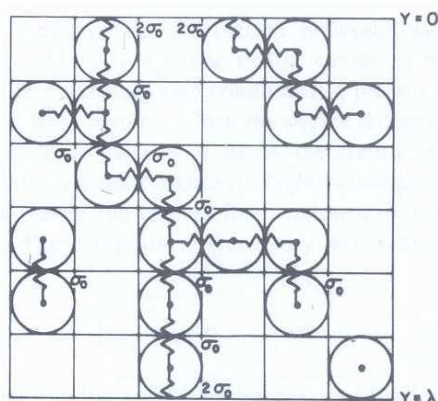


Figure III-14: Modèle d'une grille carré où des fibres sont réparties aléatoirement (JOY.T et STREIDE.R.W 1978) : Les fibres sont représentées par des cercles (section transversale), et sont inscrites aléatoirement dans les carrés selon la fraction volumique des fibres (qui correspond à la fraction surfacique)

JOY.T et STRIEDER.W considèrent dans leur modèle une répartition aléatoire des fibres mais ne considèrent pas le désalignement et l'ondulation des fibres. La figure III-15 schématise deux composites unidirectionnels de fraction volumique juste inférieure au taux critique déterminé par JOY.T et STRIEDER.W. Cette figure met en évidence l'influence de l'ondulation des fibres et explique la valeur expérimentale de $V_c = 26\%$ inférieure à celle donnée par le modèle. L'influence de l'ondulation de renfort sur la diminution du taux de percolation a d'ailleurs été récemment mise en évidence sur la conductivité de polymères renforcés par des nanotubes par (CHUNYU L. et al. 2008).

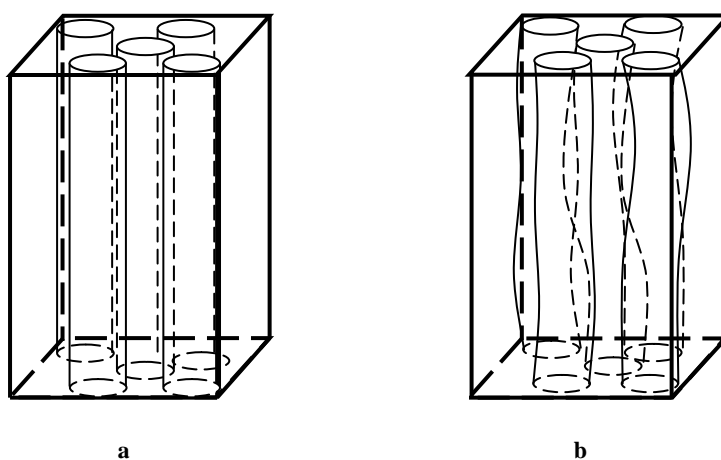


Figure III-15: Influence de l'alignement des fibres sur la conductivité électrique transversale du matériau pour une fraction volumique juste inférieure au taux critique défini par JOY.T et STRIEDER.W : (a) isolant, (b) conducteur,

ρ_0 est la résistivité de la phase conductrice. Sa valeur de l'ordre de $0,05 \Omega\text{m}$ est élevée par rapport à celle attendue pour une fibre de carbone. Cette valeur peut s'expliquer en considérant que la transition isolant - conducteur de ce type de matériaux repose donc sur l'hypothèse de l'apparition, à partir du seuil de percolation, d'une « chaîne » de renforts conducteurs en contact électrique. Par conséquent, on doit prendre en compte les propriétés des contacts entre les objets conducteurs. Cette notion de « contact électrique » est par ailleurs assez ambiguë (TAIPALUS R. et al. 2001) (Figure III-16). Il peut en effet aussi bien s'agir de véritables contacts physiques entre surfaces solides permettant le transfert électronique, que de la possibilité pour un électron de « sauter » d'une particule à une autre à travers un film de polymère d'épaisseur inférieure à 1 nm pour un transfert par effet tunnel. Dans ce dernier cas, en particulier, la conduction est relativement faible.

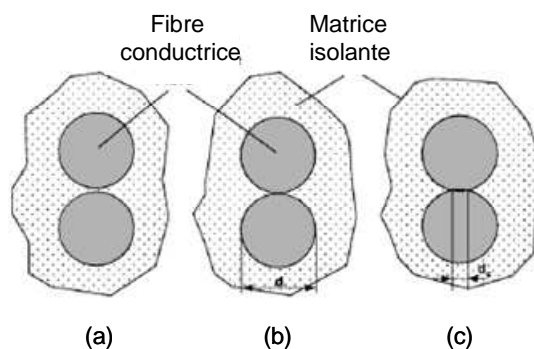


Figure III-16: types de contacts dans les composites polymères renforcés par des fibres de carbone (TAIPALUS R. et al. 2001) : (a) effet tunnel ; (b) contact ponctuel ; (c) contact plan

3. Etude de la résistance électrique hors axes

La résistivité du pli unidirectionnel mesurée hors axes selon un angle θ (angle entre la direction des fibres (L) et le passage du courant) (figure III-2), dans la direction du courant peut s'écrire à partir de la relation III-2b décrite dans le premier paragraphe de ce chapitre :

$$\rho(\theta) = \rho_L \cos^2 \theta + \rho_T \sin^2 \theta = (\rho_L - \rho_T) \cos^2 \theta + \rho_T \quad \text{Équation III-12}$$

Pour $\theta = 90^\circ$, l'influence des contacts entre fibres est maximale et c'est dans ce cas qu'on retrouve la résistivité transversale. Cette influence diminue jusqu'à s'annuler lorsque θ décroît pour atteindre 0° qui correspond à la résistivité longitudinale. On se propose dans cette partie d'étudier l'évolution de la résistivité en fonction de l'angle θ d'un disque en CFRP.

3.1. Préparation du disque

Pour minimiser l'influence de désorientation pouvant intervenir entre plusieurs plis, nous avons choisi de réaliser les essais de mesure de résistance à l'aide de deux plis de préimprégné, parfaitement parallèles. Cependant la raideur du système est dans ce cas trop faible (un composite avec deux plis), pour cette raison, nous avons préparé un sandwich : pli UD /couche de résine renforcée par un filet en polyamide/ pli UD, assez rigide. La résine isole électriquement les deux peaux du sandwich et les contacts électriques sont réalisés sur les deux faces. La plaque multicouche (150mmx150mm) est polymérisée en suivant le cycle classique (2h à 80°C puis 2h à 120°). Le disque de 140mm de diamètre est ensuite obtenu par polissage. La fraction volumique en fibres est pour les peaux de $V_f = 62\%$. Un trou de diamètre 2mm est ensuite réalisé au centre du disque et une tige de même diamètre est insérée dans le trou et collée à l'aide d'une colle conductrice (résine époxy avec suspension de particules d'argent) afin d'optimiser le contact électrique tige/disque. Du fait de la symétrie du système, l'étude de la résistance électrique sera réalisée sur le quart du disque par pas de 10°. Par conséquent une goutte de colle conductrice est déposée par pas de 10° au niveau du contour du disque. Le système tige/disque est monté sur des supports parallèles permettant au disque de tourner autour de son axe et de 'tangenter' un bac rempli de mercure. La mesure de résistance électrique est réalisée entre la tige et le mercure, et ce pour différents angles. La figure III-17 illustre le montage expérimental inspiré de (GREENWOOD J.H. et al. 1975) qui ont utilisé un disque en CFRP pour réaliser un transducteur qui transforme un courant continu en un courant alternatif à partir de la rotation du disque.

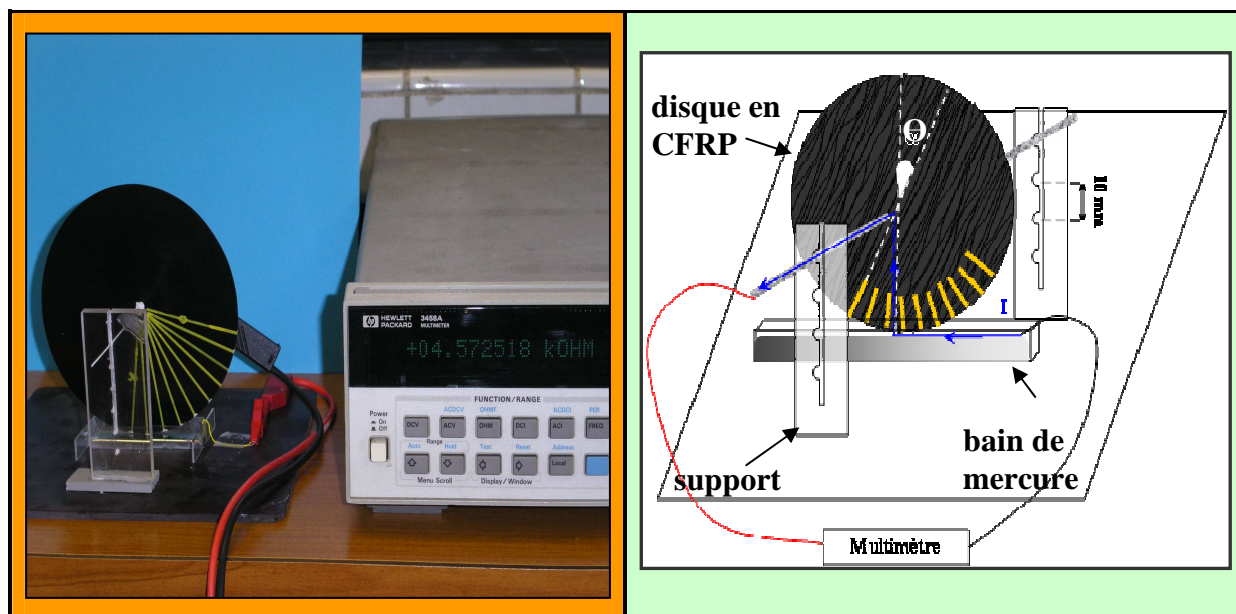


Figure III-17 : Montage (gauche) et schéma (droite) du système de la mesure de la résistance électrique en fonction de l'angle d'orientation des fibres

3.2. Résultats obtenus et discussion

Les valeurs de la résistance obtenues sont tracées en fonction de $\cos^2\theta$, en considérant la relation III-12 sur la figure III-17. En effet, dans la configuration de l'essai, l'équation III-12 peut s'écrire :

$$R_{mesurée} = R(\theta) + R_c = \rho(\theta)\alpha + R_c = (\rho_L - \rho_T)\alpha \cos^2\theta + (\rho_T\alpha + R_c) \quad \text{Équation III-13}$$

Avec :

α : facteur géométrique

R_c : résistance de contact

On observe un comportement linéaire entre les valeurs de résistance pour différents angles θ entre la direction des fibres et le passage du courant, en fonction du carré de $\cos\theta$, en accord avec la relation précédente (figure III-18).

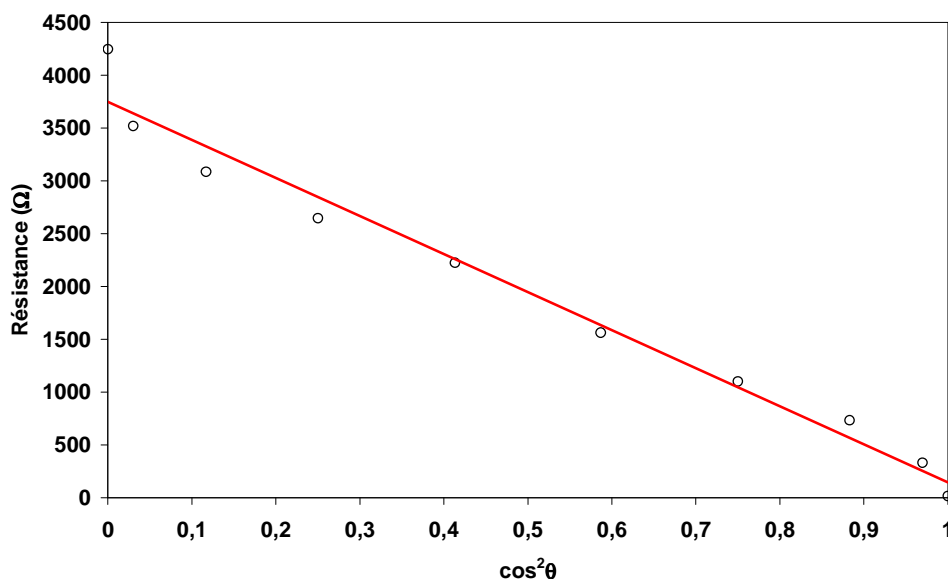


Figure III-18 : Résultats expérimentaux de l'évolution de la résistance électrique en fonction de l'angle de l'orientation des fibres

Par conséquent, pour un composite UD, la matrice de résistivité peut-être définie à partir des valeurs des résistivités mesurées suivant les axes d'isotropie, ρ_L et ρ_T et la matrice de résistivité hors axes $[\bar{\rho}]$ peut donc s'écrire à partir des relations III-3-b :

$$[\bar{\rho}] = \begin{bmatrix} \rho_L \cos^2 \theta + \rho_T \sin^2 \theta & -\rho_L \sin \theta \cos \theta + \rho_T \sin \theta \cos \theta & 0 \\ -\rho_L \sin \theta \cos \theta + \rho_T \sin \theta \cos \theta & \rho_L \sin^2 \theta + \rho_T \cos^2 \theta & 0 \\ 0 & 0 & \rho_T \end{bmatrix} \quad \text{Équation III-14a}$$

De manière similaire la matrice de conductivité hors axes peut s'écrire :

$$[\bar{\sigma}] = \begin{bmatrix} \sigma_L \cos^2 \theta + \sigma_T \sin^2 \theta & -\sigma_L \sin \theta \cos \theta + \sigma_T \sin \theta \cos \theta & 0 \\ -\sigma_L \sin \theta \cos \theta + \sigma_T \sin \theta \cos \theta & \sigma_L \sin^2 \theta + \sigma_T \cos^2 \theta & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_T \end{bmatrix} \quad \text{Équation III-14b}$$

4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que la conductivité électrique d'un composite UD dépend fortement de la direction du courant par rapport à l'axe des fibres :

- **La conductivité électrique parallèlement aux fibres** est due aux flux de courant le long des fibres. Sa valeur est proportionnelle aux taux de fibres V_f et à la conductivité de la fibre de renfort.

- **La conductivité perpendiculairement aux fibres** est due aux contacts inter-fibres. Elle dépend de la fraction volumique de fibres V_f mais aussi du taux (ondulation, désalignement des fibres) et du type de contact inter-fibre, ces deux derniers paramètres étant liés à la microstructure du composite et donc à la méthode de réalisation du composite. Ainsi, pour une valeur de V_f inférieure à un seuil défini par la théorie de la percolation V_c , aucun chemin conducteur n'est formé dans le matériau. Ce seuil dépend, en particulier, du degré d'ondulation des fibres. En outre, du fait du caractère discret de la conduction transverse il existe donc une échelle physique en deçà de laquelle les composites ne peuvent plus être considérés comme homogènes dans la direction perpendiculaire à la mesure. Pour les composites industriels, c'est-à-dire pour des valeurs de V_f situées entre 30 et 70%, on se situe toujours au-delà du seuil de percolation et les pièces sont de taille suffisante pour pouvoir considérer la résistivité transverse pour une fabrication donnée comme ne dépendant pas des dimensions de la pièce.
- **La conductivité hors axes** selon un angle θ (angle entre fibres et passage du courant) peut-être déduite des valeurs des conductivités mesurées suivant les axes d'isotropie, σ_L et σ_T :

$$\sigma(\theta) = \sigma_L \cdot \cos^2 \theta + \sigma_T \cdot \sin^2 \theta \quad \text{Équation III-14c}$$

En conclusion la conduction électrique des CFRP dépend à la fois du taux de renfort, mais aussi pour la conductivité transverse de la microstructure des renforts. Par conséquent, la variation de l'un de ces paramètres lors de l'élaboration ou de l'endommagement doit permettre au réseau de fibres de carbone de jouer le rôle d'un capteur. Le chapitre suivant aborde cet aspect du point de vue de l'élaboration. Le suivi du dommage sera traité au chapitre V.

CHAPITRE IV : Aspect sensible du composite hybride CFRP/TiNiCu.....	86
1. Réticulation dans les systèmes époxydes-amines.....	87
1.1. Mécanismes réactionnels	87
1.2. Transformation sol-gel ou gélification.....	88
1.3. Vitrification.....	90
1.4. Diagramme TTT.....	91
1.5. Etudes expérimentales de la polymérisation.....	92
2. Suivi insitu de la cuisson du composite par mesure de résistance électrique	97
2.1. Résultats expérimentaux.....	100
2.2. Discussion des résultats.....	103
2.2.1. Analyse sous microscope optique	103
2.2.2. Analyse au DMA.....	105
2.2.3. Interprétation des courbes de résistances	112
2.2.4. Evolution de la résistance électrique d'un échantillon après cuisson complètement réticulé	113
3. Suivi de la réticulation à l'aide d'alliages à mémoire	114
4. Conclusion.....	121

CHAPITRE IV : Aspect sensible du composite hybride CFRP/TiNiCu

Les composites à matrice époxyde renforcés par des fibres de carbone, sont de plus en plus utilisés comme pièces de structures primaires en particulier du fait de leur faible densité alliée à de bonnes performances mécaniques. Cependant, le développement de ces matériaux est souvent limité par la méconnaissance de leur durabilité. Dans le cas des composites à matrice thermodurcissable comme les réseaux époxydes, la phase d'élaboration joue un rôle essentiel dans le comportement à long terme du matériau. La qualité de la matrice, phase liante du composite est, en effet, responsable en particulier du comportement mécanique en fluage lors du chargement hors axes des stratifiés, de la résistance au cisaillement interlaminaire et de la fonction de transfert à l'interface fibre matrice. La qualité du polymère issu du système réactif résine-durcisseur dépend des conditions de formation du réseau tridimensionnel. L'étude de la réticulation des systèmes époxy-amine révèle que la réaction est compliquée par l'interaction de la cinétique chimique et des changements de propriétés physiques. La gélification définit le temps pendant lequel la résine est utilisable pour la mise en forme. La vitrification, si elle survient dans des degrés d'avancement trop faibles, peut bloquer la réaction avant qu'elle ne soit complète. En condition industrielle, il est donc indispensable de veiller à optimiser et de contrôler activement le processus de cuisson lors de l'étape de fabrication des composites à matrice thermodurcissable. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, la demande des industriels s'oriente vers un contrôle in-situ à l'aide de capteurs intégrés pouvant fournir en temps réel l'état d'avancement de la réaction et rendre le matériau « sensible ». On parle alors d'élaboration intelligente (SALVIA M. 2004). A l'heure actuelle, différents systèmes intégrés avant polymérisation ont été envisagés pour le suivi de la formation des systèmes tridimensionnels : fibres optiques, capteurs piézoélectriques, capteurs diélectriques. L'idée la plus simple est cependant d'utiliser le matériau lui-même ou du moins une partie du matériau. Dans ce travail, nous avons utilisé comme capteur de suivi de polymérisation une partie du composite, le renfort carbone en se basant sur les résultats du chapitre III qui ont mis en évidence que la résistance électrique transverse d'un CFRP dépend du taux de contacts interfibre dont on peut penser qu'il est sensible aux modifications structurales intervenant lors de la polymérisation.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la réticulation des systèmes époxydes et des phénomènes associés ainsi que les techniques classiquement utilisées pour le suivi de la polymérisation. Dans un second temps, le suivi de la réticulation du système Hexply-M10 a été réalisé par la mesure de résistance électrique transversale en continu et les résultats ont été comparés à ceux obtenus à l'aide de la méthode classique par analyse mécanique dynamique (DMA). Enfin, une approche du niveau de contraintes résiduelles lors de la cuisson des composites a été initiée en utilisant les variations de la résistance électrique du fil d'alliage à mémoire.

1. Réticulation dans les systèmes époxydes-amines

1.1. Mécanismes réactionnels

Dans le cas des systèmes époxyde/amine comme le système DGEBA/DDA étudié, les réseaux tridimensionnels sont obtenus par une polyaddition de monomère ou prépolymère époxyde et de durcisseur amine dont l'un au moins présente une fonctionnalité supérieure à 2. De nombreux auteurs ont étudié les mécanismes et la cinétique de ces systèmes ce qui a donné lieu à de nombreux articles ou ouvrages de synthèse (MAY C.A. 1988 ; BARRERE C. et al. 1997 ; PASCAULT J.P. et al. 2002). La figure IV-1 illustre les trois principales étapes de la réaction. Les deux premières étapes correspondent à des réactions d'addition :

- Etape 1 : addition d'un groupement époxy avec une amine primaire donnant une amine secondaire,
- Etape 2 : addition de l'amine secondaire sur la fonction époxyde donnant une amine tertiaire.

La phase 3 correspond à la réaction d'estérification entre les groupements époxy et hydroxyle. Cette dernière réaction est en général négligée, car dans la plupart des cas elle intervient essentiellement en fin de réaction lorsque le taux en amines est faible.

Réactions d'addition :

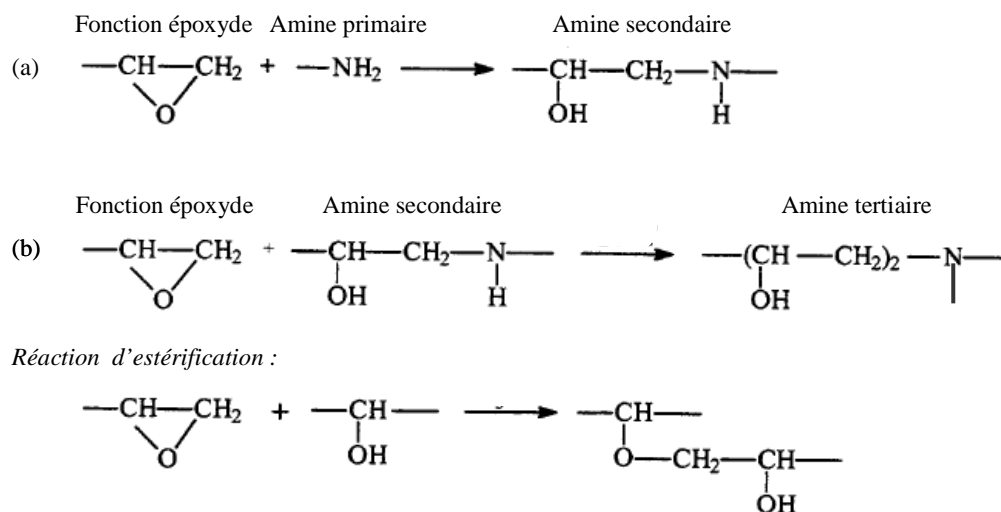


Figure IV-1 : Transformation chimique d'un système époxyde-amine, d'après (SERIER A. 1991)

Lors de leur mise en œuvre des systèmes réactifs les processus chimiques sont accompagnés de transformations physiques ou changements d'état. Le matériau peut passer de l'état liquide à l'état de gel ou état caoutchoutique. Cette transformation est connue sous le nom de transformation sol-gel ou gélification. En outre, le matériau peut passer de l'état liquide ou caoutchoutique à l'état vitreux. On parle dans ce cas de vitrification.

1.2. Transformation sol-gel ou gélification

La gélification est un phénomène d'une très grande généralité. Une solution ou sol se transforme en gel (d'où le nom de transformation sol-gel), par l'établissement entre les molécules de la solution de liaisons de façon à former un réseau tridimensionnel. Pour les résines thermodurcissables, la formation d'un gel nécessite qu'une des molécules ait une fonctionnalité supérieure à deux et le gel obtenu est chimique et donc irréversible.

Lors du passage du sol au gel, le produit initialement à l'état de fluide visqueux se transforme brutalement en un solide doué d'élasticité. Pendant les premières phases de la polymérisation, la viscosité augmente progressivement et le module d'élasticité est nul : le système est alors un mélange polymoléculaire de polymères branchés non réticulés (amas) de taille finie (ELOUNDOU J.P. et al. 1998a). Au moment de la formation du gel (gélification) il y'a apparition d'un amas de taille «infinie» (comparée à l'échelle moléculaire) liant un bout à l'autre le milieu. La viscosité augmente alors brutalement et le matériau présente une réponse

élastique (module d'élasticité). La réaction atteint un taux d'avancement critique fixe qui dépend du système réactif pour un temps dit temps de gel, t_g . Des mesures de masse moléculaire montrent qu'à ce temps, la masse moléculaire moyenne en poids tend vers l'infini et l'on observe en même temps l'apparition d'une fraction insoluble (PASCAULT et al. 2002). A ce niveau on a un mélange de sol (masse molaire de taille finie) et de gel (masse molaire infinie). Après la gélification, la fraction soluble disparaît progressivement et le taux de pontage ou taux de réticulation augmente avec le temps de polymérisation.

La gélification est donc un phénomène critique qu'il est possible de décrire par la théorie de la percolation (KIRKPATRICK S. 1973) que nous avons traitée au chapitre III au niveau de la conductivité transversale. Le point de gel correspond au seuil de percolation : si les liaisons covalentes (dans le cas des systèmes chimiques) étaient des conducteurs électriques le milieu est isolant en dessous d'un certain taux de liaisons formées ou taux d'avancement du processus (p), et devient conducteur à partir d'un certain taux d'avancement de la réaction ou seuil de percolation (p_c) pour lequel un chemin continu conducteur reliant les deux bords opposés du milieu apparaît (figure IV-2).

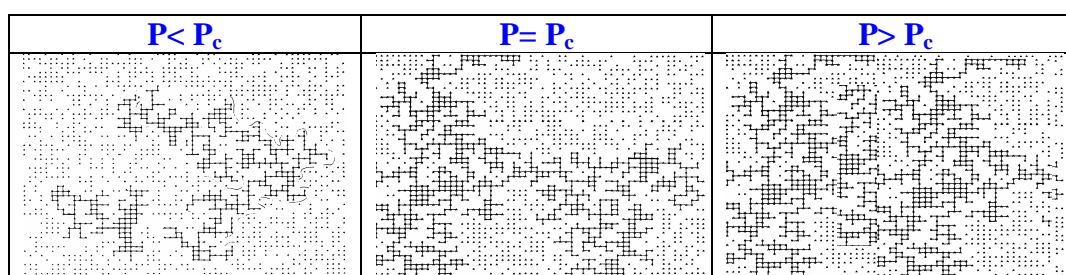


Figure IV-2 : étapes de la formation d'un amas infini dans un réseau bidimensionnel

Dans le cas des gels chimiques la cinétique de réaction est à peu près constante et ne présente pas de discontinuité au moment de la gélification. Il est par conséquent possible de faire une correspondance linéaire entre le temps t et p . Le phénomène de gélification apparaît au temps t_g pour une concentration p_c de liaisons chimiques qui dépend du rapport de réactivité des amines primaires et secondaires. La théorie basée sur la formation statistique du réseau tridimensionnel, prévoit des valeurs de degré de conversion comprises entre 0,58 et 0,62. Le temps de gélification t_g , est une donnée essentielle dans la mise en œuvre des composites en particulier par méthode humide puisqu'il définit la durée de vie en pot (pot-life), c'est-à-dire le temps pendant lequel le mélange reste utilisable pour l'imprégnation, le phénomène étant irréversible.

1.3. Vitrification

La vitrification correspond au passage réversible de l'état liquide ou caoutchoutique à l'état solide. Dans le cas des polymères, la température de transition vitreuse T_g du système augmente au cours de la réaction avec l'accroissement de la masse moléculaire et la densité de réticulation (Figure IV-3) à partir de la température T_{g0} , température de transition vitreuse du mélange initial (taux de conversion = 0).

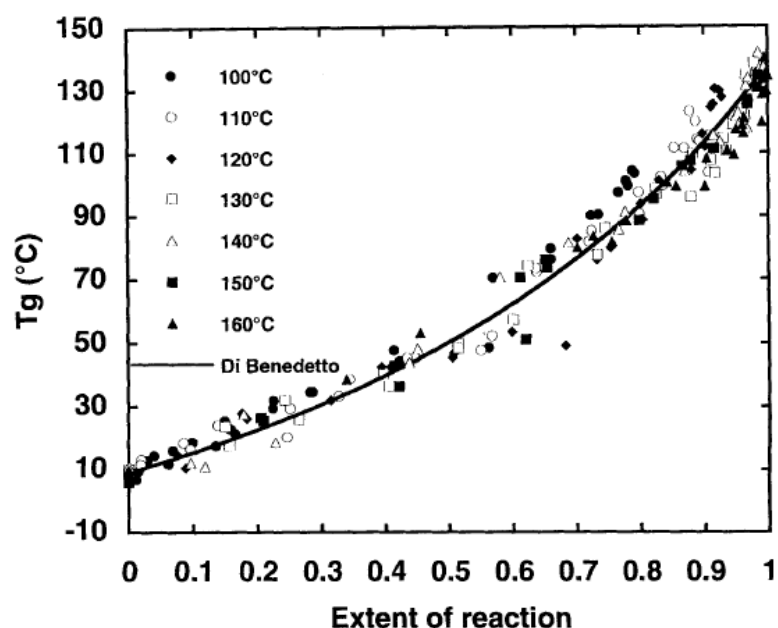


Figure IV-3 : Variation de la température de transition vitreuse T_g avec le taux de conversion dans le cas d'un système DGEBA-DDA (STEPHAN F. et al. 1997)

Le phénomène de vitrification apparaît lorsque la température de transition vitreuse du système devient égale à la température de cuisson ou du moins est du même ordre. Suivant la température de mise en œuvre, la vitrification peut avoir lieu avant la gélification. Après vitrification, la cinétique de la réaction époxy-amine est contrôlée par la diffusion des sites réactionnels. Les mouvements moléculaires sont alors réduits et on assiste à un ralentissement de la réaction et l'arrêt de la réaction n'indique pas forcément que le degré d'avancement est optimal. Afin de poursuivre la réticulation, il est possible d'augmenter la température de cuisson au dessus de la température de transition vitreuse du réseau final $T_{g\infty}$ du système totalement réticulé. Le phénomène de vitrification n'apparaît pas si la température de mise en œuvre est supérieure à $T_{g\infty}$, le matériau demeurant à l'état caoutchoutique.

1.4. Diagramme TTT

L'ensemble des différents changements d'état pouvant intervenir au cours d'une cuisson à température constante d'une résine thermodurcissable peut-être décrit, pour un système donné, par un diagramme TTT (Time Temperature Transformation) (ENNS J. et al. 1983) (figure IV-4), comme dans les transformations des matériaux métalliques ou des systèmes thermoplastiques (PEREZ J. 2001), à la différence près que dans le cas des polymères thermodurcissables, les processus ne sont pas réversibles.

Ce type de diagramme met en évidence quatre domaines de température de cuisson :

- $T < T_{g0}$: le mélange est à l'état vitreux ; la cinétique de réaction est contrôlée par la diffusion. Il est donc en principe non réactif, ce qui peut durer des mois voire des années permettant ainsi la conservation des systèmes préimprégnés.
- De T_{g0} et jusqu'à la température $_{gel}T_g$, pour laquelle la vitrification et la gélification coïncident, le système vitrifie avant de gélifier. La réaction est alors sous le contrôle des processus de diffusion et la gélification ne peut se produire.
- Entre $_{gel}T_g$ et $T_{g\infty}$, la gélification précède la vitrification. Juste après la gélification les phases sol et gel coexistent. Lorsque la température de transition vitreuse coïncide avec la température de cuisson, la courbe de vitrification est atteinte et le processus est alors contrôlé par la diffusion.
- Si la polymérisation a lieu au-delà de $T_{g\infty}$, le matériau reste à l'état caoutchoutique, la réaction est donc cinétiquement contrôlée et la conversion doit théoriquement être achevée (il existe toujours un certain nombre de fonctions n'ayant pu réagir) aux hautes températures, on doit néanmoins être prudent, la dégradation thermique devenant importante.

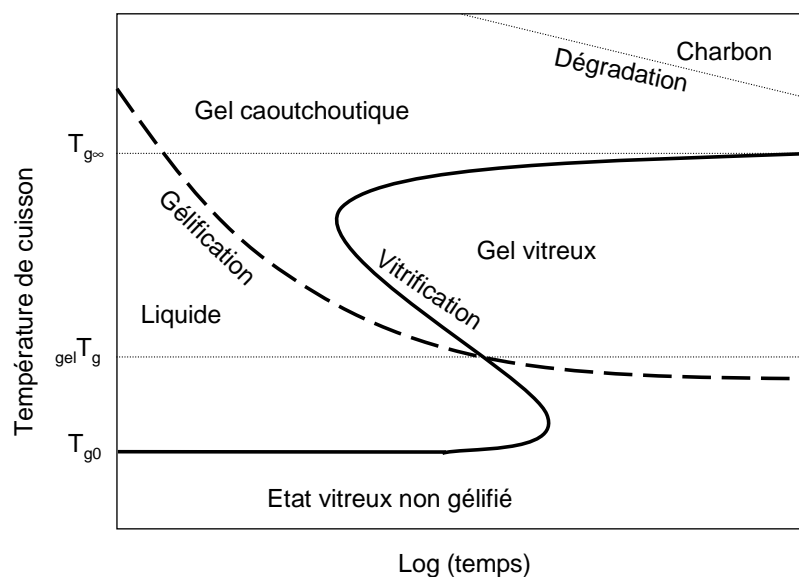


Figure IV-4 : Diagramme TTT

1.5. Etudes expérimentales de la polymérisation

Différentes techniques peuvent être utilisées pour suivre les différentes étapes des processus apparaissant lors de la polymérisation des résines et des préimprégnés. Elles peuvent être classifiées de chimiques ou physiques suivant qu'elles sont basées sur le suivi de l'apparition et ou la disparition d'espèces chimiques lors de la transformation chimique ou sur les manifestations associées à ces transformations.

Les spectroscopies RMN, Raman ou proche infra-rouge (COOPER J.B. et al. 1994 ; FISCHER A. et al.1992 ; POISSON N. et al. 1996) rentrent dans la catégorie chimique. Les plus classiques sont les méthodes physiques.

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de suivre la cinétique de la réaction c'est-à-dire l'évolution du taux de conversion en fonction du temps et de la température à partir de la mesure du flux de chaleur. Cependant, la gélification ne peut pas être détectée par la DSC car la vitesse de réticulation reste inchangée au moment du point de gel.

Les mesures de solubilité du mélange, sont des techniques efficaces pour déterminer le point de gel correspondant au temps au bout duquel les premiers insolubles associées à la formation du gel apparaissent. Cette méthode nécessite une extraction dans un solvant, la plupart du temps le THF (tétrahydrofuranne).

Les mesures de masse moléculaire en masse par chromatographie par exclusion stérique (SEC ou GPC) sont utilisées pour repérer la gélification, qui est associée à une augmentation brutale de la masse molaire moyenne en poids M_w correspondant à l'apparition d'une molécule de taille infinie.

La détermination par une méthode rhéométrique en continu, du temps à partir duquel la viscosité η tend vers l'infini et/ou on a apparition du module de cisaillement élastique G donne une indication de la gélification du moins dans la zone de température de cuisson où il n'y a pas d'interaction entre les mécanismes de gélification et de vitrification.

La figure IV-5 résume les variations de ces différents paramètres (viscosité, module d'élasticité, fraction de gel et masse moléculaire en poids, M_w) au voisinage de la gélification.

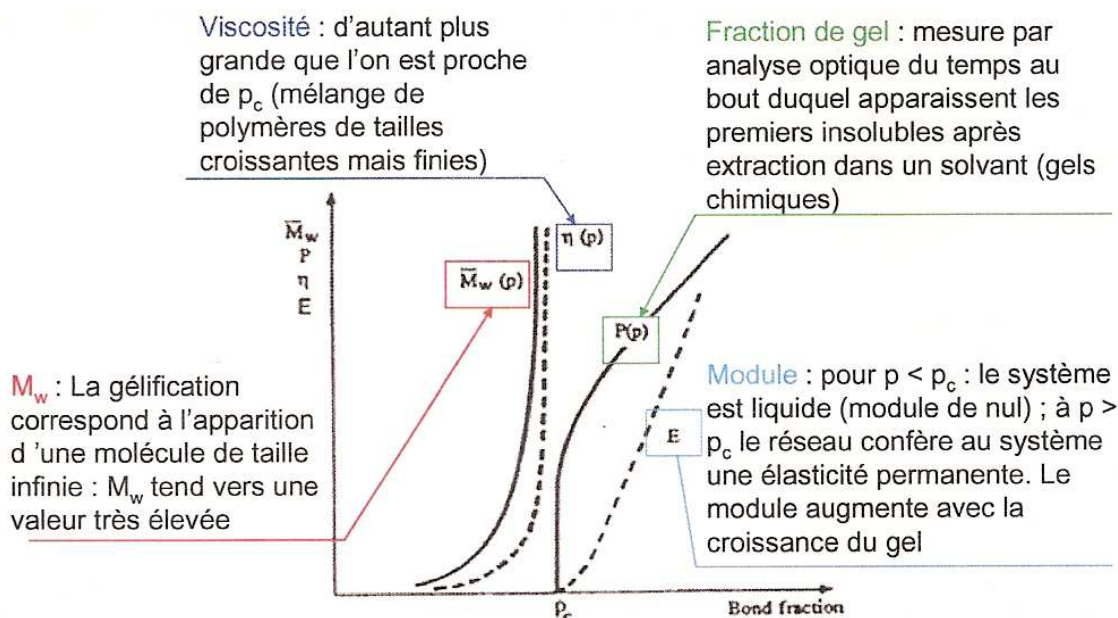


Figure IV-5 : Evolution des propriétés physiques en fonction du taux de conversion d'après (DJABOUROV M. 1991)

Une des méthodes qui permet de décrire le mieux les différentes étapes de la polymérisation d'un système réactif est l'analyse mécanique dynamique (DMA –Dynamic Mechanical Analysis) ou spectrométrie mécanique. Cette technique permet de déterminer à la fois la gélification et la vitrification. Deux types de systèmes peuvent être utilisés. Dans le premiers cas on mesure les module complexe de cisaillement complexe G^* du système réactif en fonction du temps à l'aide d'un rhéomètre oscillant cône-plan ou plan-plan. Dans le second type on mesure le module complexe d'une mèche dont les caractéristiques n'évoluent pas dans la gamme de température et de fréquence d'essai, la plupart du temps en verre,

imprégnée de produit réactionnel dont on veut suivre les caractéristiques dans le temps ou d'un préimprégné. Les essais sont la plus part du temps réalisés en torsion (G_c^*) soit en oscillations libres (Torsional Braid Analysis ou TBA (GILLHAM J. K 1979, 1997)) ou en oscillations forcées (LEE C. Y-C. et al., 1981, CAVAILLE et al, 1988). Des auteurs ont récemment adapté la technique à des essais en flexion (E_c^*) (XIE M. et al., 2009). Divers critères sont utilisés pour déterminer le point de gel. A l'état liquide (phase sol) la réponse du système est visqueuse et le module de perte G'' est supérieur au module élastique G' . Tung et Dynes (TUNG C.Y.M. et al. 1982) ont montré sur des systèmes DGEBA-DDA étudiés par rhéométrie à plateaux que le point de gel correspondait au croisement des courbes $G''(t)$ et $G'(t)$. En fait, il s'avère que cette observation n'est pas générale, car pour beaucoup de systèmes ce point de concours, si il existe, est fréquentiel. Winter (WINTER H. H. 1987) utilise le facteur de perte. Ces auteurs ont montré qu'au point de gel les modules de la résine G' et G'' suivent une loi puissance en fonction de la fréquence :

$$G' \propto G'' \propto \omega^n$$

Le facteur de perte $\text{tg } \delta = G''/G'$ est alors indépendant de la fréquence. Ceci se traduit par un croisement des courbes $\text{tg } \delta$ en fonction du temps obtenues à différentes fréquences (figure IV-6a). Dans le cas de la mesure d'un système composite (mèche ou préimprégné), les méthodes précédentes ne sont pas utilisables. On peut montrer alors en considérant l'évolution des caractéristiques mécaniques de la résine et la constance des propriétés du renfort que point de gel est associé à un pic de $\text{tg } \delta$ du composite (Figure IV-6b). Ce pic correspond au premier changement de pente de G_c' .

La spectrométrie dynamique est aussi la technique la plus classique pour déterminer le phénomène de vitrification. Les temps de relaxation des motifs constitutifs, très faibles à l'état liquide, deviennent très longs à la fin de la réaction. La vitrification correspond au moment où le temps de relaxation atteint la période d'observation ($\omega\tau = 1$). On observe alors un maximum de $\text{tg } \delta$ qui apparaîtra d'autant plus tôt pendant la polymérisation que la fréquence de mesure sera élevée (figure IV-6a).

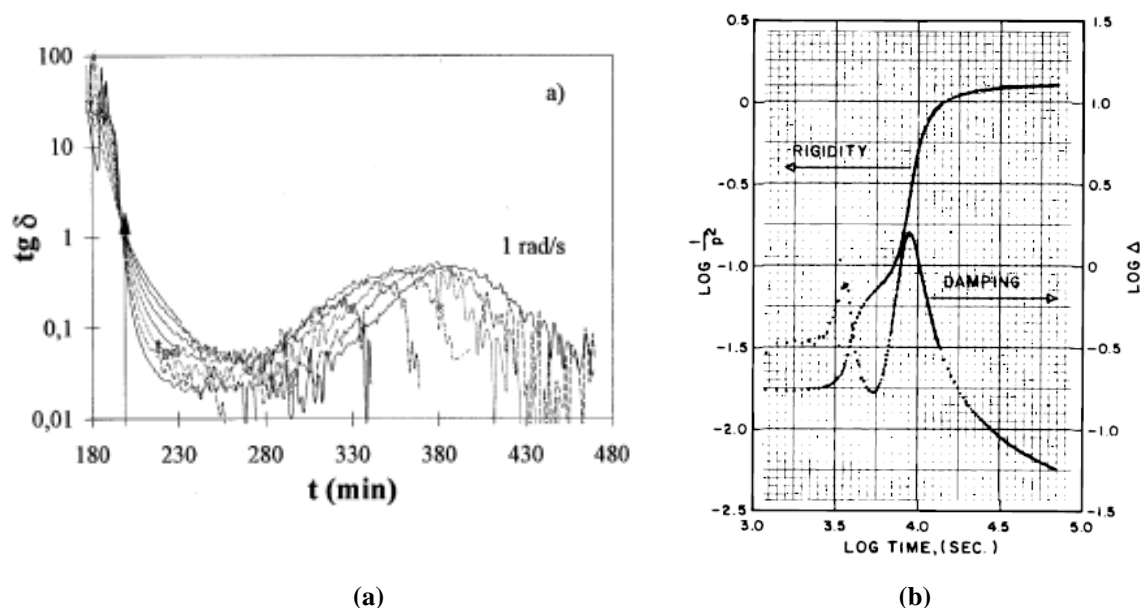


Figure IV-6 : Identification du temps de gel en DMA

(a) par le point de croisement des courbes de $\text{tg } \delta$ en fonction du temps mesurées à différentes fréquences sur une DGEBA/MCDEA (150°C) (ELOUNDOU J.P. 1998b)

(b) par le premier pic de $\text{tg } \delta$ sur une mèche imprégnée (GILLHAM J.K. 1979) et du phénomène de vitrification

De nombreux auteurs (MAISTROS G. et al. 1995 ; HSIEH T.H. et al. 1999) ont mis en évidence la potentialité de la spectroscopie diélectrique pour suivre la formation des réseaux des systèmes réactifs en fonction du temps. Les paramètres électriques examinés sont principalement la conductivité et la permittivité. Il a été montré que l'évolution de la conductivité reflète celle de la viscosité du système réactif en évolution et certains critères comme le maximum de fluidité et la vitrification peuvent être identifiés à partir de l'analyse de la courbe de conductivité en fonction du temps. En revanche, il n'y a pas de manifestation de la gélification sur les courbes diélectriques (STEPHAN F. et al. 1997 ; ELOUNDOU J.P. et al. 1998a).

Les analyses spectrométriques mécaniques ou diélectriques peuvent être envisagées en suivi in situ en continu. L'insertion d'un élément piézo-électrique basé sur l'effet actionneur/capteur et travaillant dans le domaine US avant la polymérisation d'une pièce en matériau thermodurcissable permet de s'affranchir des problèmes de couplage et de suivre l'évolution des modules complexes à haute fréquence en temps réel à la fois lors de sa mise en œuvre et son utilisation (cycle de vie). Ils présentent l'avantage de générer des ondes de faibles amplitudes et donc dans le domaine de comportement linéaire du matériau (PERRISSIN I. et al. 1994 ; CHAILLEUX E. et al. 2003). De la même manière un suivi des caractéristiques diélectriques, peut être réalisé in situ par l'utilisation de capteurs interdigités permettant de s'affranchir des effets dimensionnels lors de la formation du réseau à partir de

résines liquides ou de préimprégnés (KRANBUEHL D. et al. 1997 ; CHAILLEUX E. et al. 2003).

Différents types de phénomènes liés à l'avancement de la polymérisation et aux évolutions des caractéristiques mécaniques qui en résultent sont également analysables à l'aide de capteurs à fibre optique implantables dans la structures. Ces capteurs sont basés soit sur des méthodes chimiques soit sur les phénomènes physiques ayant lieu lors de la réticulation. Dans le premier cas il s'agit principalement de l'analyse en spectrométrie dans le proche infrarouge d'un signal transmis par la fibre et partiellement absorbé dans la zone dénudée de la fibre au contact de la matrice en cours de réticulation. Cette technique permet par exemple, de suivre directement l'avancement de la réaction d'un système époxy-amine en observant la décroissance de deux pics (à 1535 et 1650 nm) associés à la présence des groupements amines (POWELL G.R. et al. 1996 ; CROSBY P.A. et al. 1997). Dans le second cas, les capteurs mesurent soient l'état de contrainte au niveau de la fibre, soit la modification de densité autour de la fibre. En effet, la réaction de polymérisation des réseaux époxydes se traduit par une densification du réseau macromoléculaire. Le phénomène est réduit à partir de la vitrification si le phénomène a lieu. Ce phénomène conduit au retrait chimique. Le retrait physique ou plus généralement appelé retrait thermique est lié à la variation de la densité avec une diminution de la température, en relation avec le coefficient d'expansion thermique de la résine époxy. Les contraintes résiduelles d'une pièce après un retour à l'ambiante sont dues à l'action conjuguées des retraits physique et chimique.

Les variations de densité sont associées à des variations d'indice de la résine. L'augmentation de l'indice de réfraction de la résine est mise à profit pour suivre la polymérisation par la mesure en continu de la puissance lumineuse transmise dans une fibre localement dénudée pour mettre le cœur en contact avec la matrice (CHAILLEUX E. et al. 2001) (Figure IV-7a).

On peut mesurer les déformations internes locales associées à ces contraintes internes ayant lieu pendant l'élaboration elle même grâce, par exemple, à une fibre optique à réseau de Bragg formé par une modulation locale de l'indice de réfraction de la fibre elle même. L'indication de ces capteurs à réseaux de Bragg doit être corrigée de l'effet de la température pour être exploitable. La figure IV-7b donne un exemple de suivi de la mesure des déformations locales in situ à l'aide d'une fibre à réseaux de Bragg lors de la polymérisation isotherme (75°C) d'un système époxy (HARSCH M. et al. 2008). Les auteurs associent le point de gel aux premières déformations dans la fibre, car à cet instant il y'a apparition du réseau infini. Le polymère se comporte alors comme un solide et est capable de transmettre

des efforts. La vitrification est associée au ralentissement de la variation de la déformation en fonction du temps, la progression du réseau n'étant gérée à partir de cet instant que par des processus diffusionnels.

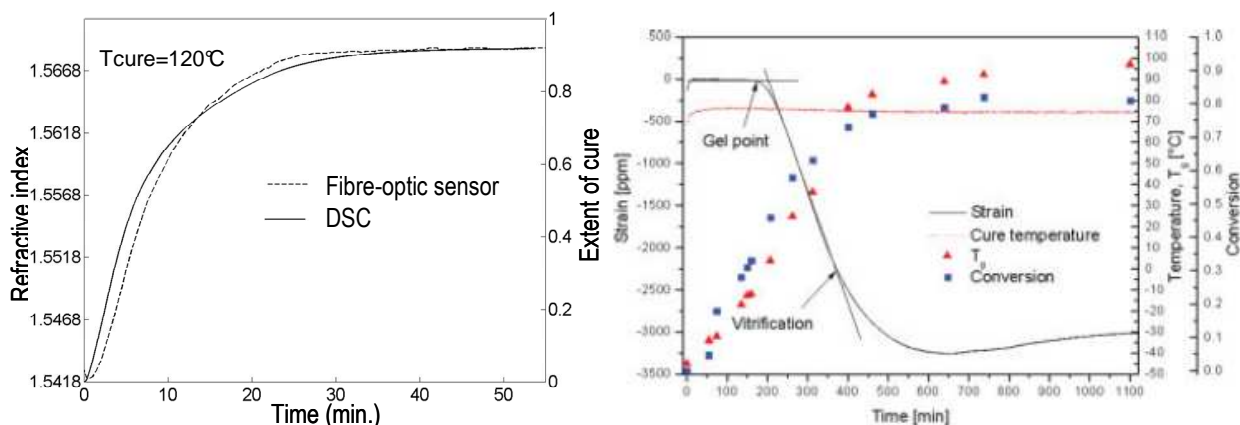


Figure IV-7 : Suivi isotherme de polymérisation de réseaux époxydes par fibre optique :
(a) suivi de l'indice de réfraction (modulation d'amplitude, (CHAILLEUX E. et al. 2001) ;
(b) mesures de déformation par fibres à réseaux de Bragg (HARSCH M. et al. 2008).

La possibilité de laisser dans la structure réalisée ces capteurs (implants piézoélectriques, capteurs diélectriques de taille mésoscopique ou des fibres optiques) permettant de contrôler le process en fait un matériau "sensible" et devrait permettre d'envisager le suivi des évolutions physico-chimiques et structurales des matériaux lors de leur usage. Néanmoins, un des inconvénients des éléments sensibles intégrés dans les composites est leur différence de taille par rapport aux renforts ce qui peut éventuellement introduire des défauts préjudiciables pour la vie de la pièce. Lors de la cuisson des TDs renforcés, différents processus sont susceptibles de modifier le taux de contacts : dilatation et contraction thermique, contraction chimique de la matrice, ... Ainsi, l'utilisation d'une partie du composite lui-même, la fibre de carbone comme capteur par la mesure de la résistance électrique transverse apparaît comme une technique valable pour donner des informations sur l'état de cuisson du composite.

2. Suivi insitu de la cuisson du composite par mesure de résistance électrique

Les plaques en composite sont réalisées comme dans le chapitre précédent par empilement de nappe UD (HexplyM10) et moulage au sac. Afin de suivre la résistance transverse au cours de la polymérisation deux électrodes distantes d'environ 250 mm (Figure

IV-8) sont insérées parallèlement aux fibres de carbone au niveau du plan neutre. Afin d'évaluer l'influence de la fraction volumique de fibres sur le suivi de la polymérisation, des éprouvettes à différents taux de renforts variant entre 35 à 60 % sont réalisées en jouant sur l'empilement préimprégné/film de résine lors du drapage. L'épaisseur moyenne est de 1 mm et la largeur d'environ 130 mm dans tous les cas.

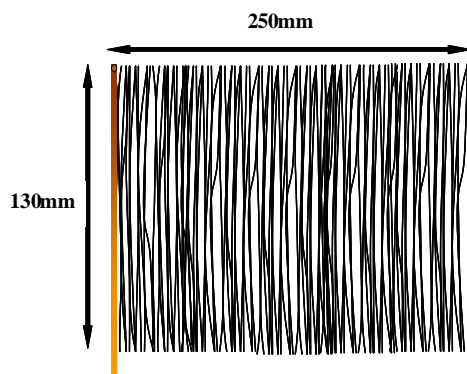


Figure IV-8 : Emplacement des électrodes:

Les fractions volumiques sont déterminées après cuisson par observation au microscope optique après polissage métallographique d'une coupe transversale des éprouvettes et analyse par traitement d'images. Les résultats sont donnés dans le Tableau IV-1.

$V_f = 62 \%$	$V_f = 49 \%$	$V_f = 39 \%$

Tableau IV-1 : Fraction volumique des composites

Les composites sont soumis à un cycle thermique en deux étapes. Dans un premier temps, la température passe de la température ambiante à $T_1=80^\circ\text{C}$ avec une rampe de montée en moyenne de $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$. suivi d'un palier de 2h à 80°C . La température est ensuite augmentée avec la même vitesse de montée jusqu'au second palier de température à T_2 qui est ensuite maintenue pendant deux heures. Afin de mettre en évidence l'influence de la

température T_2 , sur la polymérisation quatre niveaux de température ont été retenus : 90°, 110°, 120° et 140°C.

Le tableau IV-2 donne les températures critiques du système M10. Toutes les températures sont comprises entre $_{gel}T_g$ et $T_{g\infty}$, c'est-à-dire que la gélification doit avoir lieu avant la vitrification.

T_{g0}^*	$_{gel}T_g^*$	$T_{g\infty}^{**}$
-5 a -2°C	82°C	149°C

Tableau IV-2 : Températures critiques du systèmes M10

(* données fournisseur ; **maximum de $T_g \delta$ à 1 Hz - essais DMA du chapitre II)

La résistance transversale est mesurée en continu au cours du cycle de cuisson (figure IV-9) à l'aide d'un impédancemètre Solartron 1260 à la fréquence de 1KHz. Parallèlement la température est déterminée à l'aide d'un capteur inséré au pli neutre au moment de l'empilement des couches.

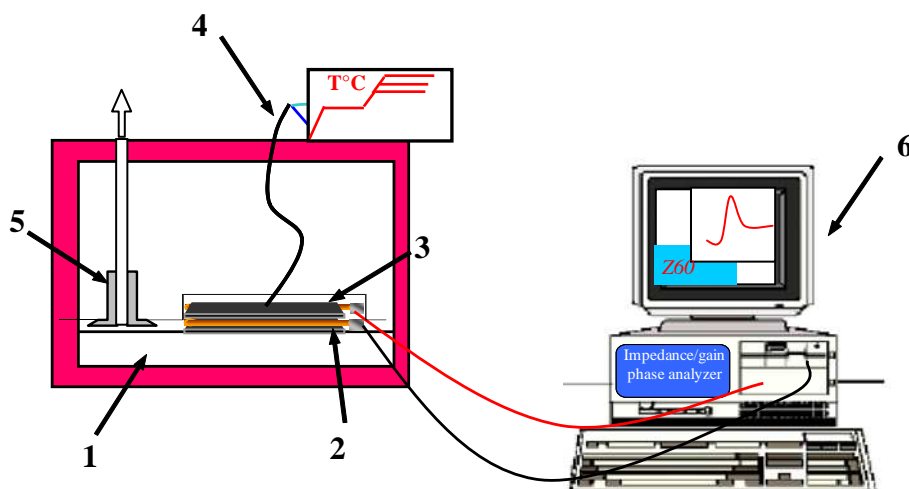


Figure IV-9 : Montage pour le suivi de réticulation du CFRP par mesure de résistance électrique :

- 1 - four
- 2- électrode incorporée
- 3- couche de préimprégné
- 4- thermocouple
- 5- prise sous vide
- 6- système d'acquisition et de mesure de résistance électrique

2.1. Résultats expérimentaux

La figure IV-10 donne la variation de la résistance transverse en fonction du temps et de la température pour la température $T_2=120^\circ\text{C}$. Dans ce cas, les trois fractions volumiques ont été étudiées. Le même comportement est observé pour les trois taux de fibres mais l'amplitude des phénomènes est d'autant plus importante que le taux de renfort est faible. La variation de la résistance électrique avec le temps et la température peut être, en première approximation, divisée en quatre zones. Lors du chauffage initial (température ambiante jusqu'à la température au premier palier (80°C)) la résistance diminue dans un premier temps (jusqu'à environ $50-60^\circ\text{C}$) (Zone I) avant d'augmenter rapidement jusqu'au palier à 80°C où un état quasi-stationnaire est observé avec une vitesse de variation de la résistance relativement faible (Zone II). Au cours de la seconde montée en température, la résistance électrique transverse passe par un pic apparaissant juste avant le second plateau à la température de l'ordre de 115°C (Zone III). Enfin, au cours du second palier on observe une diminution de la vitesse de décroissance de la résistance jusqu'à une valeur asymptotique (Zone IV).

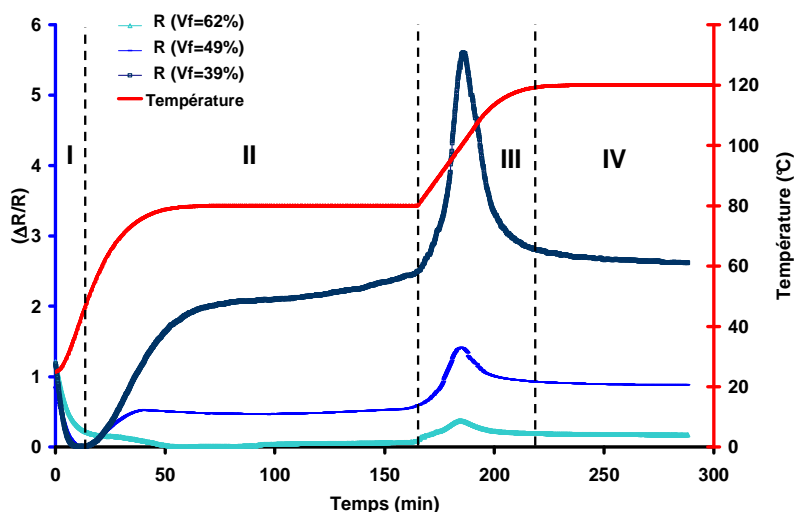


Figure IV-10 : Evolution de la résistance transverse en fonction du temps et de la température pour 3 fractions volumiques ($T_2 = 120^\circ\text{C}$)

Pour les trois autres températures T_2 les essais ont été menés seulement avec la fraction volumique la plus faible. Les résultats sont donnés figure IV-11, ci-dessous.

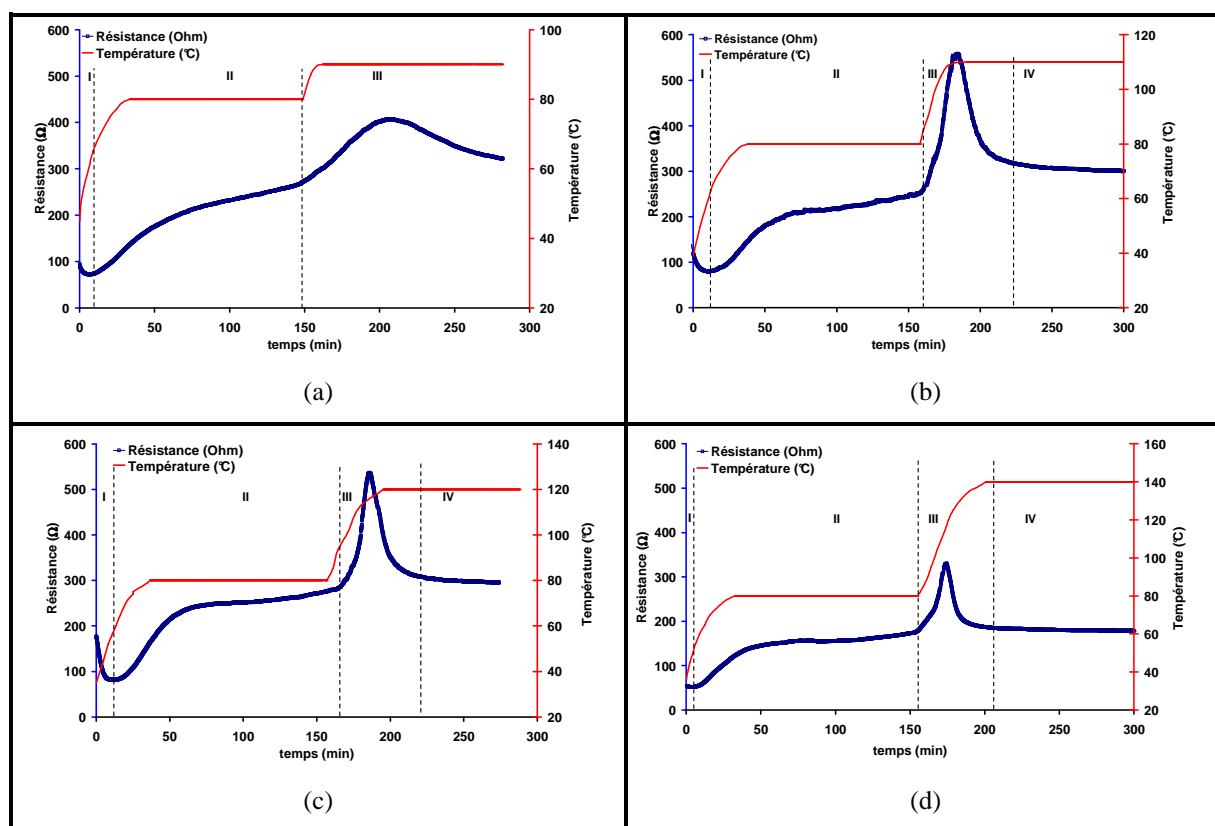


Figure IV-11 : Evolution de la résistance transversale en fonction du temps et de la température pour (a) $T_2 = 90^\circ\text{C}$; (b) $T_2 = 110^\circ\text{C}$; (c) $T_2 = 120^\circ\text{C}$; (d) $T_2 = 140^\circ\text{C}$

L'allure générale des variations de la résistance transversale est similaire à celle observée à 120°C . Les faibles différences observées dans les zones I et II sont dues au fait que la cinétique est menée, à chaque fois, sur un échantillon différent : on peut avoir un léger écart de fraction volumique, de position d'électrode et/ou de température initiale de suivi de la polymérisation. C'est dans les domaines III et IV que les spécificités majeures sont observées avec en particulier le temps ou la température d'apparition du pic, sa largeur ainsi que le moment où la résistance atteint le plateau.

Dans le cas de la température $T_2=90^\circ\text{C}$ le pic de résistance électrique apparaît nettement lors du second palier de température (à peu-près 60 minutes après que T_2 soit atteinte). En outre, le pic est beaucoup plus large que dans le cas précédent, et la résistance n'atteint pas de valeur asymptotique pendant le palier de maintien à T_2 .

Pour la température $T_2=110^\circ\text{C}$, le pic de résistance est situé au tout début du second palier et la vitesse de décroissance de la résistance à partir du maximum est intermédiaire entre celle observée à 90°C et 120°C .

Pour $T_2=140^\circ\text{C}$, le pic apparaît à une température de l'ordre de 115°C , comme pour $T_2=120^\circ\text{C}$ et donc avant d'atteindre le second palier. La vitesse de décroissance de la

résistance est légèrement inférieure à celle observée pour 120°C ; en outre la stabilisation de la résistance apparaît avant d'atteindre le second palier de température.

Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques des zones III et IV.

T₂(°C)	90	110	120	140
T au max*	-	-	116	118
t_{max} (min)**	48	1	-	-
ΔR/Δt (ohm/min)	-1,6	-13,5	-15	-17

Tableau IV-3 : Caractéristiques des zones III et IV (t_{max} temps pour arriver au pic à partir du temps de début du palier à T₂)

Ces résultats mettent en évidence que :

- les phénomènes sont liés à des réorganisations de contacts interfibres au sein du matériau. En effet, la variation de la résistance électrique des fibres de carbone est faible dans cette gamme de température (diminution de l'ordre de 2 % entre l'ambiante et 80°C (Chapitre I)). En outre, comme il a été montré dans le paragraphe précédent, la conductivité de la matrice est certes affectée par les changements physico-chimiques mais comme il a été rappelé au chapitre III (§ 2.3.2), celle-ci est négligeable devant la conduction du composite analysé transversalement.
- que le phénomène associé au maximum de la résistance est thermiquement activé.

Ces comportements sont donc à relier aux phénomènes chimiques et physiques décrits précédemment se produisant lors de la cuisson des thermodurcissables susceptibles d'avoir une influence sur le taux des contacts interfibres et par conséquent sur la résistance électrique :

- chute de la viscosité associée à l'augmentation de la température tant que la réaction n'est pas amorcée,
- augmentation de la viscosité avec l'avancement de la réaction,
- écoulement de la matrice, tant que la réticulation n'est pas amorcée (c'est-à-dire que le matériau est à encore l'état liquide),
- établissement du réseau au moment de la gélification puis densification du réseau.

2.2. Discussion des résultats

Afin d'interpréter au mieux les résultats, des essais de suivi de polymérisation ont été réalisés à l'aide de moyens disponibles au laboratoire : DMA, décrit au chapitre I et observation sous microscope optique à transmission en lumière polarisée à l'aide d'une platine chauffante (Linkam).

2.2.1. Analyse sous microscope optique

Le système Linkam comprend une platine chauffante couplée à un microscope muni d'une caméra CCD. Un film de résine M10 sur lequel des fibres de carbone sont tendues manuellement (elles ne sont probablement pas toutes au même niveau d'enfoncement dans la résine au départ) est placé sur une plaquette de microscopie. Le cycle de température est du même type que pour les plaques composites avec le second palier à 120°C.

La mise au point est dans un premier temps réalisée sur un jeu de fibres avant d'initier le cycle de température.

Dans les premiers instants de l'augmentation de la température vers le premier palier une diminution de la viscosité est mise en évidence par l'observation (Figure IV- 12 a à c) de l'enfoncement progressif d'une fibre dans la résine résultant d'un écoulement local de celle-ci et d'un réarrangement des fibres de faible amplitude.

A partir d'une température d'environ 65°C, la matrice a atteint probablement un niveau suffisamment faible de viscosité, engendrant un écoulement de celle-ci à grande échelle (figure IV 12d). En outre, l'apparition et le réarrangement de micro-vides s'effectuent; les solvants présents dans la résine ont tendance à se volatiliser sous l'effet de la température entraînant la formation de bulles (OLIVIER R. et al. 1995). Ces microvides peuvent ensuite coalescer et disparaître (figure IV-12 e-f), du fait de l'écoulement de la matrice. Dans le composite, ce phénomène sera probablement plus important ; en effet, au cours de drapage des poches d'air humide sont emprisonnées entre les plis.

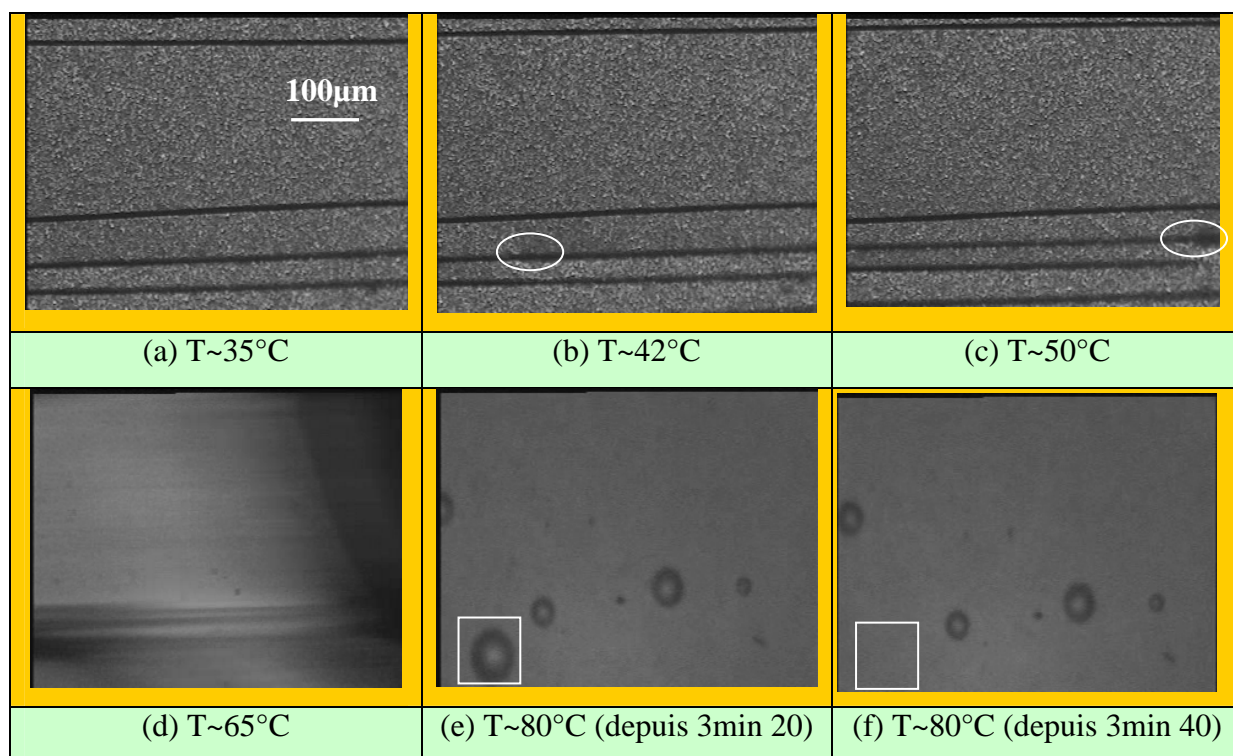


Figure IV-12 : Mise en évidence des phénomènes se produisant au cours de la première rampe de montée en température et au début du palier à T1=80°C

En fin du palier à 80°C et au cours de la seconde partie du cycle de température (montée vers T₂=120°C et palier à 120°C), nous avons tenté de quantifier la vitesse de déplacement de fibres par la mesure de la position d'une impureté associée à une fibre de carbone dans le plan d'observation. Bien évidemment, cette analyse ne donne qu'un ordre de grandeur du déplacement des renforts. En particulier, il ne permet pas de quantifier les modifications de position en profondeur. Néanmoins, la détermination de la vitesse de déplacement dans le plan du défaut met en évidence que celle-ci, et donc l'écoulement de la résine augmente jusqu'à environ la température de 115°C avant de diminuer rapidement. On peut penser que l'écoulement de la résine est au départ, facilité par l'augmentation de la température vers le second palier. Ensuite le début de la formation du réseau qui a lieu à cette température fige le système. Cette observation est à mettre en relation avec le pic de résistance qui se produit pour une température similaire. On peut donc supposer que le pic de résistance électrique est associé à la gélification. Afin d'étayer cette hypothèse des essais de spectrométrie mécanique ont été mis en œuvre dans la suite de ce travail.

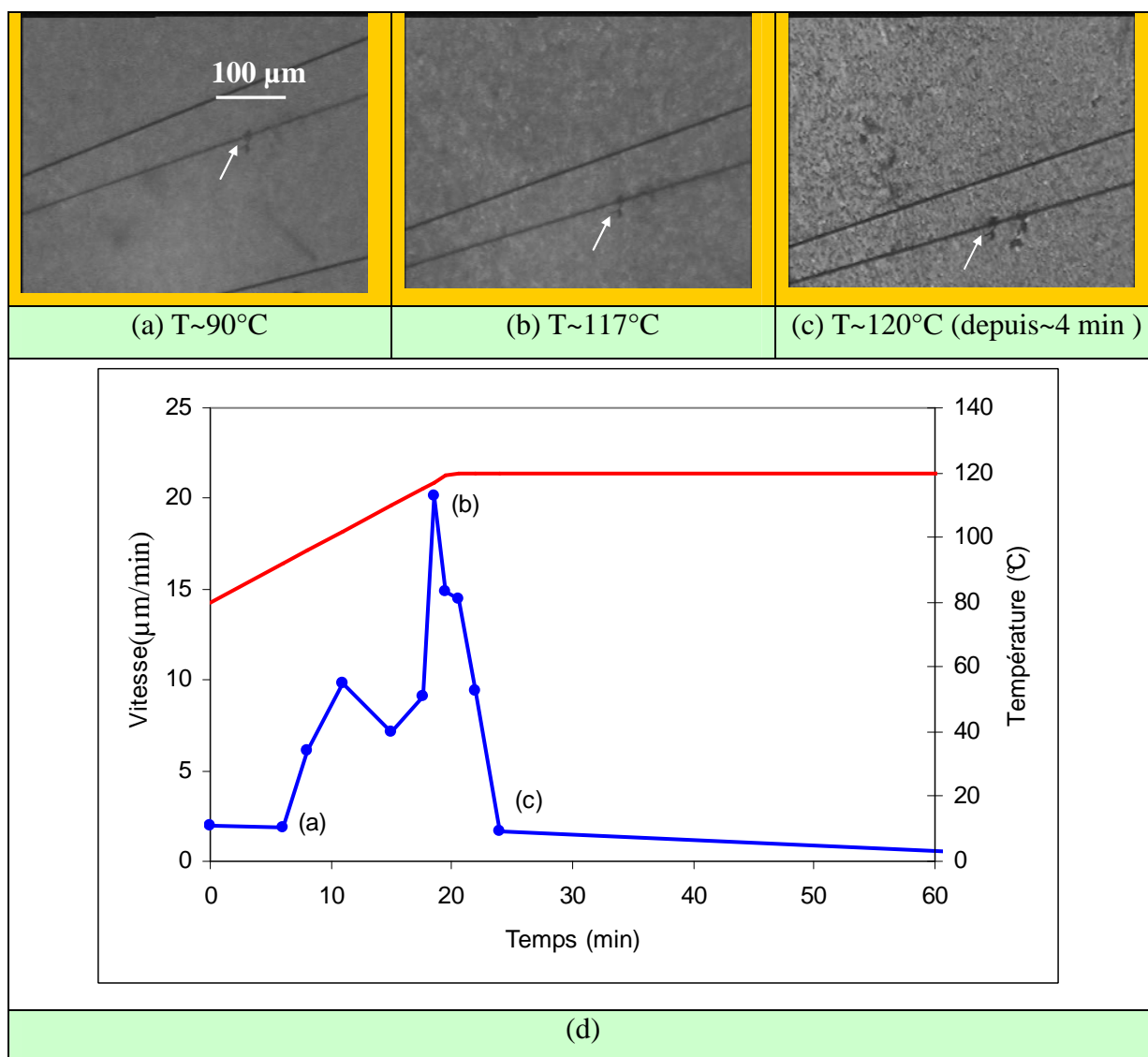


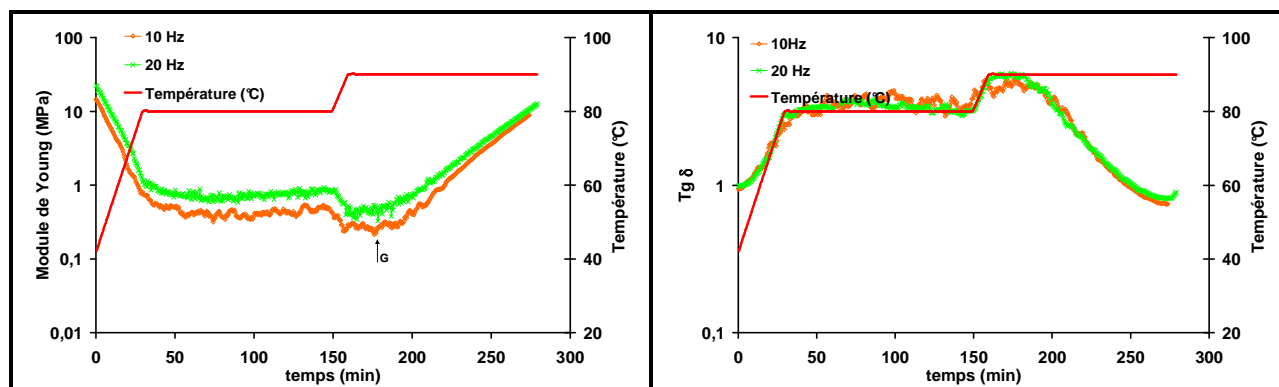
Figure IV-13 : Evaluation de la vitesse de déplacement au cours de la seconde rampe de montée en température et pendant le second palier

2.2.2. Analyse au DMA

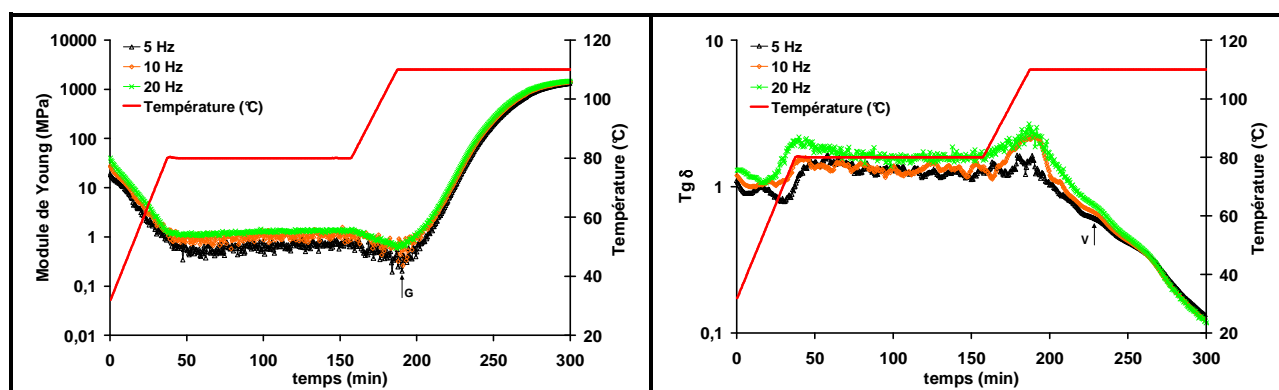
Les essais ont été menés à l'aide du spectromètre dynamique DMA50 de la société 01dB Metravib en mode traction/compression à la fois pour suivre la cuisson et mesurer le module complexe en fonction de la température sur les échantillons après polymérisation. Les conditions expérimentales sont les suivantes : essais à déformation imposée (amplitude = $10 \mu\text{m}$), gamme de fréquence : 5 - 20 Hz., cycle de cuisson identique ou du moins le plus proche possible de celui imposé lors des essais de résistance pour le suivi de cuisson ($dT/dt = 1^\circ\text{C}/\text{min}$; deux paliers de température de 2h : $T_1=80^\circ\text{C}$ et $T_2=90^\circ\text{C}$, 110°C , 120°C , 140°C) et gamme de température : ambiante – 190° , pour les échantillons cuits. Pour une meilleure

sensibilité sur l'évolution de la matrice, les échantillons (dimensions 22mm×13mm (longueur et largeur)) ont été réalisés par empilement de quatre plis à $\pm 45^\circ$.

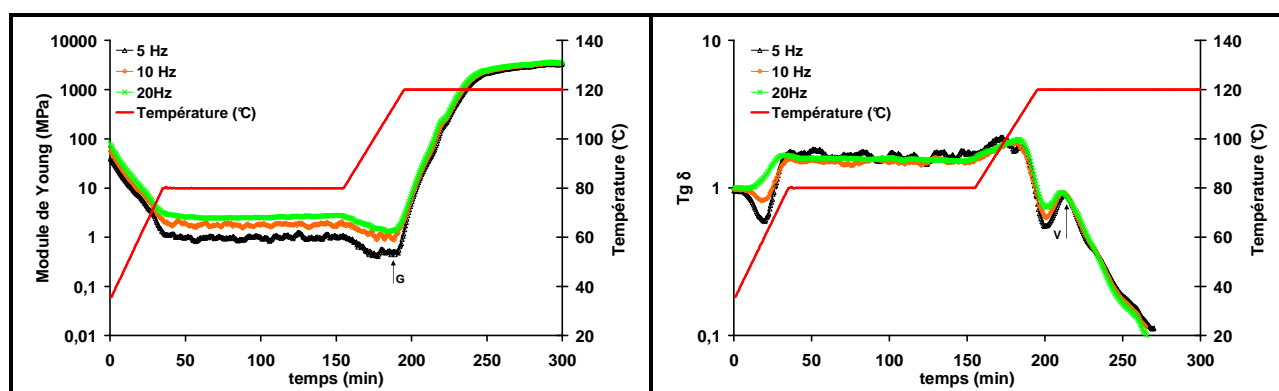
Pour chaque cuisson, les modules complexes (E' , $\text{tg } \delta$) pendant la polymérisation en fonction du temps et de la température sont donnés figure IV-14. Afin de mettre en évidence une éventuelle sous réticulation, deux balayages successifs sont effectués. Les caractéristiques mesurées en fonction de la température seront présentées figure IV-16.



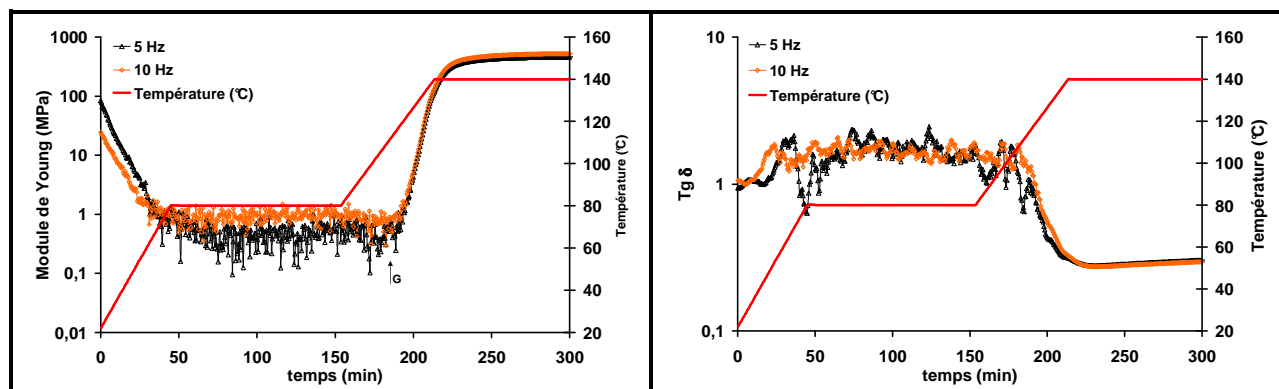
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure IV-14 : Evolution du module réel E' (gauche) et de l'amortissement (droite) au cours du cycle de polymérisation en fonction du temps et de la température pour :
 (a) $T_2 = 90\text{ C}$; (b) $T_2 = 110\text{ C}$; (b) $T_2 = 120\text{ C}$; (b) $T_2 = 140\text{ C}$

Comme pour la résistance électrique, les variations du module complexe sont similaires dans les premiers stades du cycle de cuisson.

Au cours de la première rampe de température, une diminution significative du module réel E' est observée liée à la chute de la viscosité sous l'effet de la température comme il a été mis en évidence par microscopie optique. On note une très légère augmentation de la vitesse de chute du module vers 60°C . Au cours du premier palier de température le module est dans un premier temps quasi- stable jusqu'au milieu de palier (~ 70 min après le début de l'essai) où une légère augmentation est notée probablement associée au début de la réaction (formation de polymères branchés). La réponse est à ce stade légèrement bruitée, due probablement pour une part, à la réorganisation des microvides et comme il sera discuté par la suite à la viscosité très faible et au type d'empilement choisi. A partir de la montée en température vers le second palier, le module E' diminue à nouveau sous l'effet de la température. A ce niveau deux phénomènes sont en compétition : la diminution de la viscosité due à l'accroissement de la température et l'augmentation de celle-ci liée à l'avancement de la réaction. Pour les températures T_2 les plus faibles, cette diminution se poursuit jusqu'à ce second palier. Pour $T_2=90^\circ\text{C}$, une légère augmentation de E' est observée dans les premières minutes du palier (~ 30 min) suivie d'une augmentation se produisant au même instant quelque soit la fréquence d'essai et donc associée au phénomène de gélification. En fin de cinétique aucun palier de module n'est observé. Pour $T_2=110^\circ\text{C}$, le processus de gélification se traduit par une augmentation rapide du module E' dans les premiers instants du palier (~ 5 min). Enfin, le module atteint un palier (variation de module entre le module au point de gel et au palier $\Delta E \sim 3,5$ décades) et ce d'autant plus tôt que la fréquence est élevée en fin de cycle de cuisson Pour $T_2=120^\circ\text{C}$ et 140°C le temps de gel associé au début de

l'augmentation de E' se produit au cours de la seconde rampe de montée en température à environ 115°C . L'écart entre le module au point de gel et au palier, ΔE sont respectivement de $\sim 3,5$ décades et de 3 décades pour $T_2=120^\circ\text{C}$ et 140°C . On peut noter, en outre, sur la variation du module à 120°C un léger changement de pente entre le point d'inflexion et le palier final apparaissant d'autant plus tôt que la fréquence est grande. On peut en première approximation l'associer au processus de vitrification. Pour $T_2=140^\circ\text{C}$, la plus faible variation de ΔE et l'écart entre les valeurs de module en fréquence au palier, par rapport aux essais menés à $T_2=110^\circ\text{C}$ et 120°C , laisse penser que le matériau est dans sa zone de transition vitreuse en fin du second palier de température (ce qui semble cohérent en considérant la valeur de $T_{g\infty}$ et les fréquences d'essai). Enfin la pente $(\Delta E/\Delta t)$ déterminée dans la partie linéaire de la variation de module est d'autant plus élevée que la température T_2 est élevée.

La variation de l'amortissement est plus complexe, mais confirme les résultats obtenus sur le module et permet de mieux situer les phénomènes de vitrification. Dans les premiers stades du cycle de température, alors que le module diminue l'amortissement a tendance à chuter légèrement avant d'augmenter de manière drastique pour atteindre un plateau à un niveau de $\text{tg}\delta$ très élevé (de l'ordre de 3). Le signal au niveau de ce plateau, qui correspond au palier du module, est en outre très bruité. Enfin, l'amortissement diminue de manière rapide au moment de l'augmentation du module associée à la gélification et le signal n'est plus bruité à ce stade. En outre, des pics d'amortissement dépendants de la fréquence et donc associés au phénomène de vitrification sont observés au niveau de cette phase décroissante pour certaines températures de second palier. Le phénomène le plus net se manifeste pour $T_2=120^\circ\text{C}$ et correspond au léger changement de pente sur la variation du module.

La variation de l'amortissement peut-être interprétée en s'aidant d'un modèle rhéologique simple (figure IV-15) en considérant les raideurs complexes du réseau de fibres: k_f^* et de la matrice k_m^* .

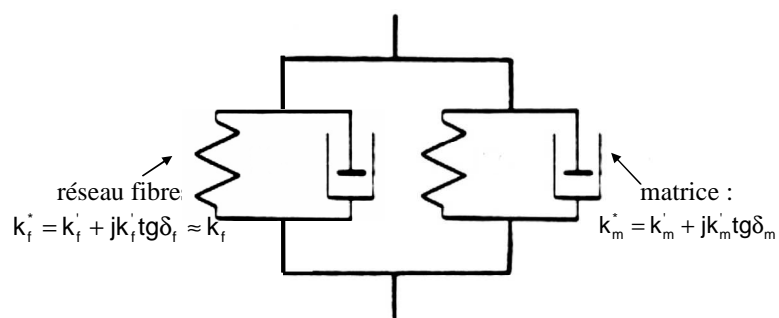


Figure IV-15 : Modèle rhéologique du composite

On peut estimer en première approximation que l'amortissement associé aux fibres est négligeable. Dans cette hypothèse, l'amortissement global du système préimprégné, $\text{tg}\delta_c$ est donné par la relation IV-1.

$$\text{tg}\delta_c = \frac{\eta_m \omega}{k_f + k'_m} = \frac{\text{tg}\delta_m}{(k_f/k'_m + 1)} \quad \text{Équation IV-1}$$

En considérant que la rigidité des fibres est constante dans la gamme de température analysée cette relation montre que $\text{tg}\delta_c$ passe par un maximum au niveau du point de gel. En effet, au moment où le système est mis en température, l'élasticité de la matrice est pratiquement nulle et sa viscosité η_m très faible. Par conséquent, l'amortissement du composite est faible. Au cours des premières phases de la polymérisation la viscosité augmente progressivement, l'élasticité de la résine restant quasi-nulle, d'où une augmentation de $\text{tg}\delta_c$. Dès que les premiers pontages apparaissent (gélification), k'_m augmente d'où le passage par un maximum. En réalité cette relation n'est applicable que dans le cas où un transfert de charge correct s'effectue entre les constituants du composites : fibres et matrice. C'est ce qui est observé dans les premiers stades de la rampe de température vers T_1 où la viscosité de la matrice est suffisamment élevée en se référant aux observations microscopiques (environ $T=60^\circ\text{C}$) et au-delà du point de gel. Entre ces deux étapes, le niveau de viscosité de la matrice est très faible et il est probable, et ce d'autant plus que les plis sont placés à 45°C par rapport à la sollicitation, que la mesure reflète majoritairement le comportement de la matrice inter plis et/ou inter fibres. Ceci explique l'amortissement significativement élevé dans cette zone et le léger changement de pente dans la variation du module au moment de l'augmentation drastique de l'amortissement lors de l'augmentation de la température vers T_1 . En outre, les fibres sont assimilables à des obstacles décrochables (effet rochet) d'où une réponse bruitée à la fois sur les deux composantes du module complexe.

Au moment du point de gel le comportement dissipatif du système passe d'un état représentatif du comportement de la matrice à un état représentatif du comportement de l'ensemble, d'où une chute importante de l'amortissement mesuré plutôt que le pic classiquement observé. Pour $T_2=90^\circ\text{C}$, le phénomène de vitrification n'est pas clairement identifiable durant le cycle de cuisson. Pour $T_2=110^\circ\text{C}$ et $T_2=120^\circ\text{C}$ la vitrification dans la gamme de fréquences analysées se produit au cours du second palier de température. Dans le

cas du cycle avec $T_2=140^\circ\text{C}$, la vitrification, même si elle n'est pas nettement marquée, a lieu avant le second palier de température. ($\sim 130^\circ\text{C}$ à 5 Hz).

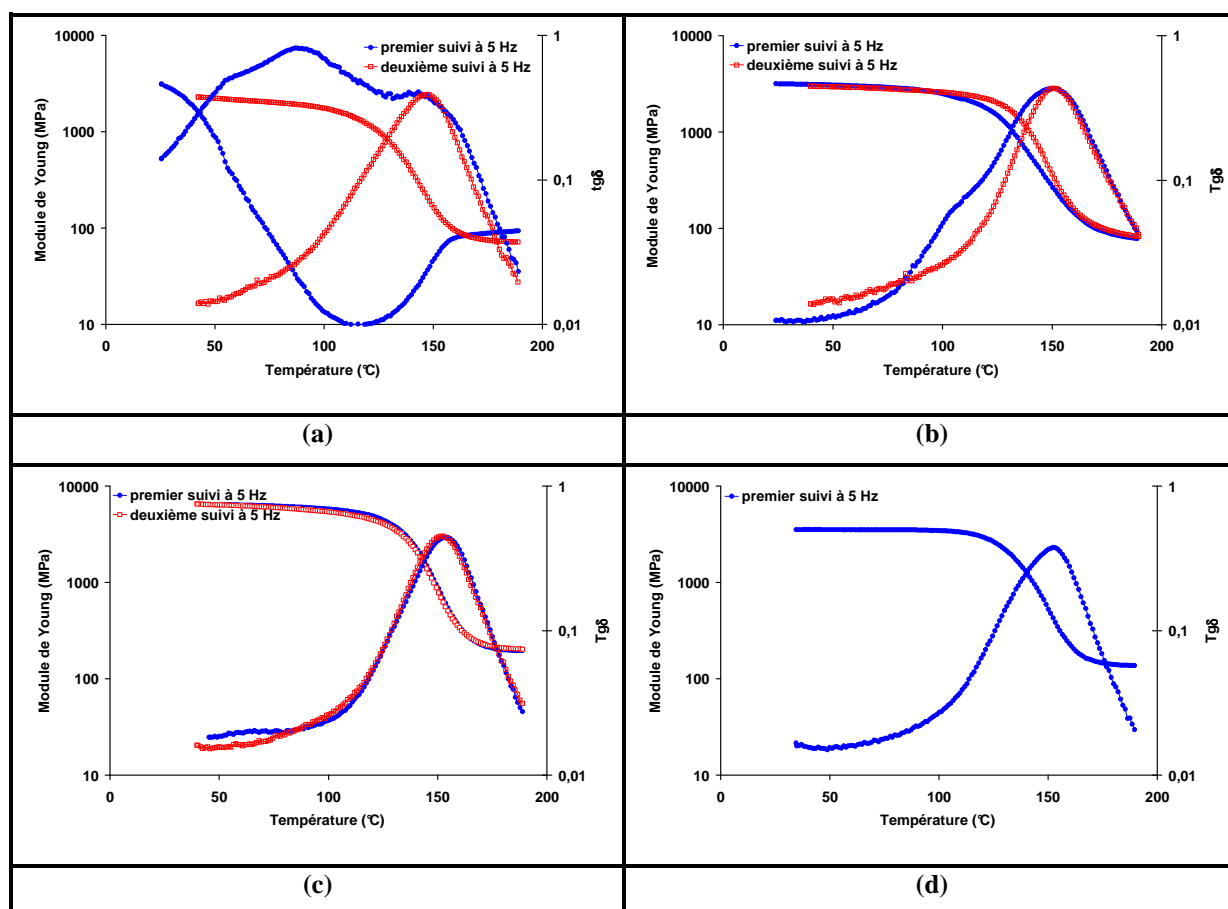


Figure IV-16 : Evolution du module réel E' et de l'amortissement (5 Hz) des échantillons après le cycle de polymérisation (balayage 1) et après un premier cycle de température (balayage 2) en fonction de la température pour :
 (a) $T_2 = 90^\circ\text{C}$; (b) $T_2 = 110^\circ\text{C}$; (c) $T_2 = 120^\circ\text{C}$; (d) $T_2 = 140^\circ\text{C}$

L'analyse des modules complexes des matériaux après cuisson (Figure IV-16) dans la gamme de température 23°C - 190°C pour deux balayages de température successifs à la fréquence de 5 Hz montrent que la polymérisation est incomplète pour les deux premières températures T_2 soient 90°C et 110°C . En effet, la variation de l'amortissement met en évidence deux pics de $\text{tg } \delta$ consécutifs classiques dans le cas des matériaux sous réticulés. Le premier correspond à la relaxation α associée à la transition vitreuse du matériau obtenu après le cycle de polymérisation et le second à la relaxation α du matériau post-cuit. La reprise de la polymérisation est d'ailleurs nettement marquée dans le cas de $T_2=90^\circ\text{C}$, par une augmentation du module E' à partir d'environ 115°C .

Le tableau IV-4, ainsi qu'un diagramme de type "TTT" établi en tenant en compte la rampe de montée en température résumant les résultats significatifs obtenus à l'aide du DMA (Figure IV-16). Sur le diagramme sont reportés :

- le temps de gélification (t_{gel}) ou le temps associé à la température (T_{gel}) à laquelle le gel se produit, si le phénomène a lieu avant le second palier, déterminé sur la courbe de module mesuré à partir de l'instant de la montée vers le second palier (normalisé à 150 minutes)
- le temps de vitrification, ou le temps associé à la température (T_v) à laquelle le gel se produit, si le phénomène a lieu avant le second palier déterminé sur la courbe d'amortissement (5 Hz), mesuré à partir de l'instant de la montée vers le second palier

$T_2(^{\circ}\text{C})$	90*	110	120	140
ΔE (décades)	1,3	3,4	3,5	3,1
$\Delta E/\Delta t$ (MPa/min)	0,15	3	4,5	4,8
Etat	Sous réticulation	Sous réticulation	Polymérisation complète $T_{\alpha}=153^{\circ}\text{C}$	Polymérisation complète $T_{\alpha}=153^{\circ}\text{C}$

Tableau IV-4 : Caractéristiques des courbes de module en fonction du temps (5 Hz) au-delà de la gélification et état de polymérisation en fin de cycle (* F = 10 Hz dans ce cas ; ΔE écart entre le module au point de gel au module et au palier (en fin de cycle pour $T_2 = 90^{\circ}\text{C}$) ; $(\Delta E/\Delta t)$ pente déterminée dans la partie linéaire de la variation de module)

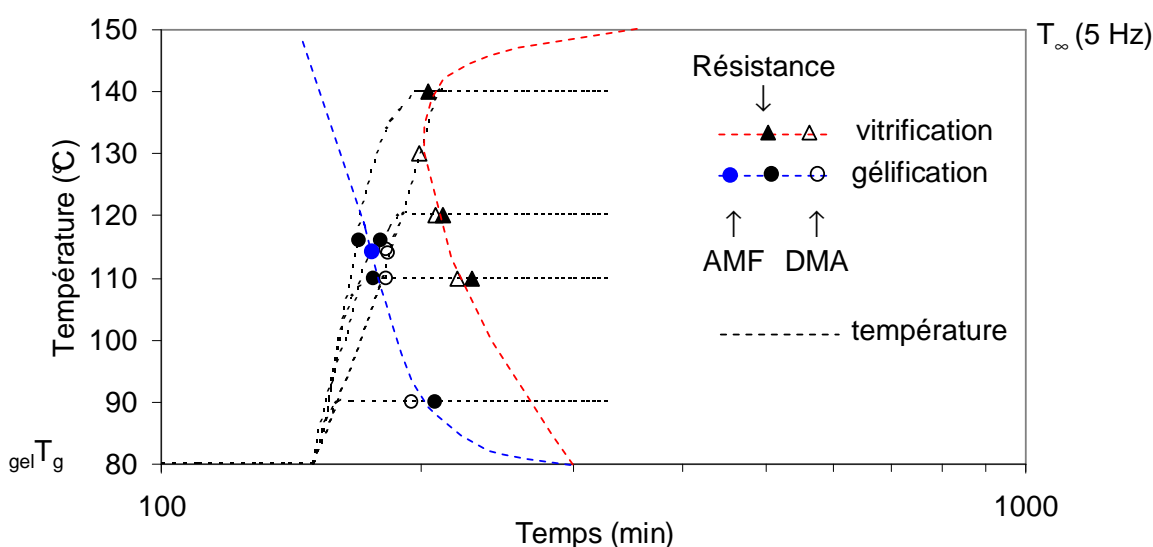


Figure IV-16 : Diagramme type TTT

2.2.3. Interprétation des courbes de résistances

Afin de comparer les résultats obtenus par résistance électrique les résultats de résistance électrique et de DMA sont tracés sur les mêmes diagrammes (ANNEXE VI) en reprenant les différentes zones observées sur les variations de la résistance :

Zone I : la décroissance rapide de la résistance électrique transverse au début de l'augmentation de la température est probablement associée aux premiers stades de la diminution de la viscosité de la résine avec la température, mise en évidence par DMA (chute du module) et analyse optique. Ceci doit permettre un réarrangement local favorisant ainsi le rapprochement des fibres et créant ainsi de nouveaux chemins de percolation. Cette décroissance est peut-être pour une part due à la dilatation radiale des fibres. Les fibres de carbone sont anisotropes. Pour une fibre à haute résistance le coefficient de dilatation est quasiment nul suivant l'axe de la fibre, tandis qu'il est de l'ordre de $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ dans la direction transverse (PRADERE C. 2004). On a donc pour les fibres du composite étudié ($\Phi = 7 \mu\text{m}$) une variation de diamètre de l'ordre de 2,5 nm entre la température ambiante et 60°C . Lors de l'expansion des fibres, le film de polymère entre fibres très proches peut ainsi diminuer en épaisseur ou disparaître par écoulement local de la résine permettant à des nouveaux contacts de s'établir (par effet tunnel ou contacts physiques –cf § 2.3.2).

Zone II : dans cette zone qui couvre la fin de la montée en température vers le palier à 80°C ainsi que la durée du premier palier, la résistance électrique augmente avec une modulation liée à la fois à la variation de la température et aux phénomènes se produisant au sein de la matrice. Au début de cette zone, la matrice a atteint probablement un niveau suffisamment faible de viscosité, engendrant un écoulement de celle-ci à grande échelle. Cet effet a été mis en évidence à la fois par l'analyse optique (enfouissement des fibres dans la résine) et par le suivi par DMA. Dans le même temps l'apparition et le réarrangement de micro-vides s'effectuent (cf. analyse optique). On peut penser que ces phénomènes tendent à éloigner les renforts les uns des autres ce qui a pour conséquence une diminution du taux de contacts.

Zone III : C'est dans cette zone qu'apparaît le pic de résistance. Dans la phase de montée de la résistance l'augmentation de température tend à diminuer à nouveau la viscosité. Au moment où la résine passe de l'état de liquide avec possibilité d'écoulement, à l'état de gel, les renforts et les vides résiduels sont alors figés et la contraction chimique associée à l'avancement de la réaction implique un rapprochement des fibres et éventuellement une ondulation des fibres dans certaines conditions de polymérisation (PARK J.M et al., 2004),

qui vont induire une diminution continue de la résistance électrique, d'où le passage par un maximum qui correspond en effet au moment de l'augmentation rapide sur la courbe du module E' .

Zone IV : Au delà du pic, la stabilisation de la résistance doit être liée à la diminution de la contraction et de l'augmentation de la densité du réseau associées à la vitrification. La comparaison avec les courbes DMA pour $T_2=110, 120$ et 140°C confirme cette hypothèse. En particulier, pour $T_2=90^\circ\text{C}$ l'analyse DMA ne met pas en évidence de vitrification et la résistance électrique ne cesse de décroître.

Pour conclure, les résultats obtenus (point de gel, vitrification (5 Hz)) à la fois par la résistance électrique et la technique classique DMA sont regroupés sur le diagramme type TTT en prenant en compte les différences de vitesses de montée en température qui sont apparues entre les deux essais (Figure IV-16). Cette figure montre la cohérence des résultats. L'écart entre les valeurs de vitrification déterminées par les deux techniques est à relier avec l'effet fréquence. La technique de mesure de la résistance électrique transverse semble être une technique intéressante pour la mesure in situ du suivi de polymérisation des systèmes thermodurcissables.

2.2.4. Evolution de la résistance électrique d'un échantillon après cuisson complètement réticulé

La résistance électrique de l'échantillon ayant subi le second palier de température à 120°C a été soumis à un second cycle de température identique au précédent. La variation de la résistance est comparée à celle mesurée au premier cycle sur la figure IV-17. Cette figure montre une variation de la résistance quasi-constante au cours du cycle, confirmant ainsi que les variations de résistance observées au paragraphe précédent sont bien associées aux phénomènes associées à la polymérisation. Néanmoins, un agrandissement de l'échelle de la résistance, même si le résultat est relativement bruité met en évidence des variations de résistance avec le cycle de température. Dans une première partie du cycle associée à la rampe de température vers le premier palier et le premier palier, l'inverse de la résistance varie comme la température. La diminution de la résistance relative, de l'ordre de 0,1 % lorsque la température passe de l'ambiante à 80°C est probablement due à deux phénomènes antinomiques. Certains contacts sont rompus par suite de l'augmentation de la distance moyenne entre fibres associée à la dilatation des fibres, mais d'autres peuvent s'établir et de plus la résistance de la fibre diminue du fait du caractère semi-conducteur de la fibre

(diminution de la résistance électrique de l'ordre de 5% d'une mèche de fibre de carbone dans le même domaine de température cf. Chapitre I). Au cours de la seconde montée vers T_2 , après une diminution de résistance dans les premiers instants de la montée en température on observe une augmentation de la résistance (entre 85°C et 110°C) avant que celle-ci ne diminue à nouveau et atteigne un quasi-plateau à partir du palier à T_2 . Ce comportement pourrait être dû à un phénomène de relaxation structurale, lié à un vieillissement physique en fin du cycle de cuisson.

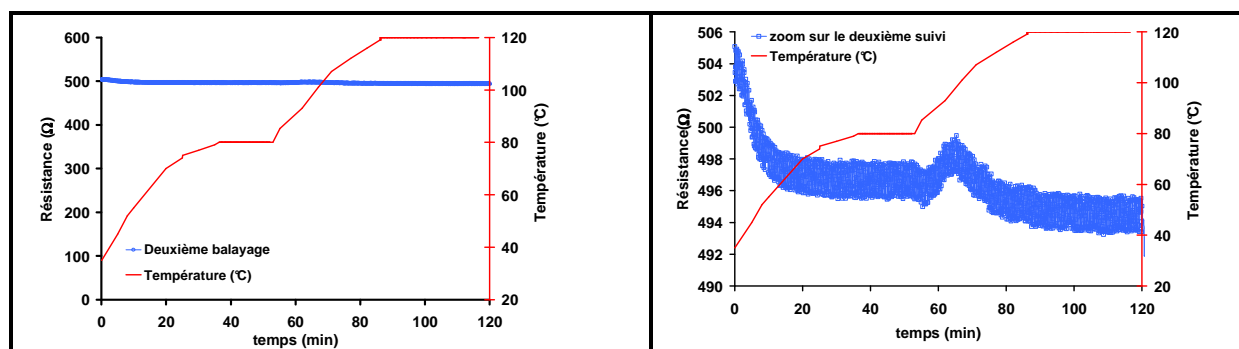


Figure IV-17 : Variation du comportement électrique avec la température d'un échantillon après polymérisation

3. Suivi de la réticulation à l'aide d'alliages à mémoire

Dans cette partie nous nous proposons d'exploiter les alliages à mémoire insérés dans les composites, comme capteur pour le suivi de la polymérisation et la mise en évidence des contraintes internes au sein du matériau. Comme nous l'avons vu précédemment (IV.1), la résistivité des alliages de NiTi varie en fonction de la température, de la contrainte appliquée et de la proportion des phases en présence. L'utilisation des alliages à mémoire comme capteur dans une situation où ces paramètres varient simultanément est donc complexe et quelques études précédentes (CARBALLO M. et al. 1995 ; WU S.K. et al. 1996) ne sont guère convaincantes. Nous avons néanmoins tenté d'utiliser la mesure de la résistance électrique aux bornes d'un fil inséré dans le composite au cours du cycle afin de tenter de mettre en évidence les phénomènes s'associant à la polymérisation (notamment contraction de la résine au moment de la gélification) et leurs impacts sur les contraintes interfaciales résine/AMF.

Dans cette partie, les composites sont soumis au cycle thermique en deux étapes à savoir un palier de 1 heures à 80°C suivi par un palier du même temps à 120°C. Les rampes de montée en température sont celles utilisées pour les essais de résistance électrique (même

four). Le fil d'alliage (à l'état éduqué) est inséré entre deux plis avant la polymérisation parallèlement aux fibres de renfort et maintenu tendu à l'aide de poids suspendus en bout du fil. Deux contraintes de traction sont retenues : 40 MPa et 425 MPa. Suivant le diagramme de Clausius-Clapeyron (Figure II-9), la transformation martensite – austénite a lieu avant la gélification dans le cas de la contrainte la plus faible, tandis que pour le niveau de contrainte de 425 MPa la transformation se produira pendant le processus de transformation sol-gel. La résistance est mesurée à l'aide de fils électriques soudés sur les fils en AMF.

Dans chaque cas, deux suivis successifs de la résistance électrique du fil sont menés, chacun avec le même cycle thermique :

1. mesure lors de la polymérisation
2. mesure sur l'échantillon réticulé

Les résultats obtenus sont donnés figure IV-18 et figure IV-19 respectivement pour les niveaux de contrainte de 40 MPa et 425 MPa et sur le tableau IV-5 qui résume les différentes températures de transformation au cours des cycles en comparaison avec celles du fil seul dans les conditions de chargement initiales (figure II-9).

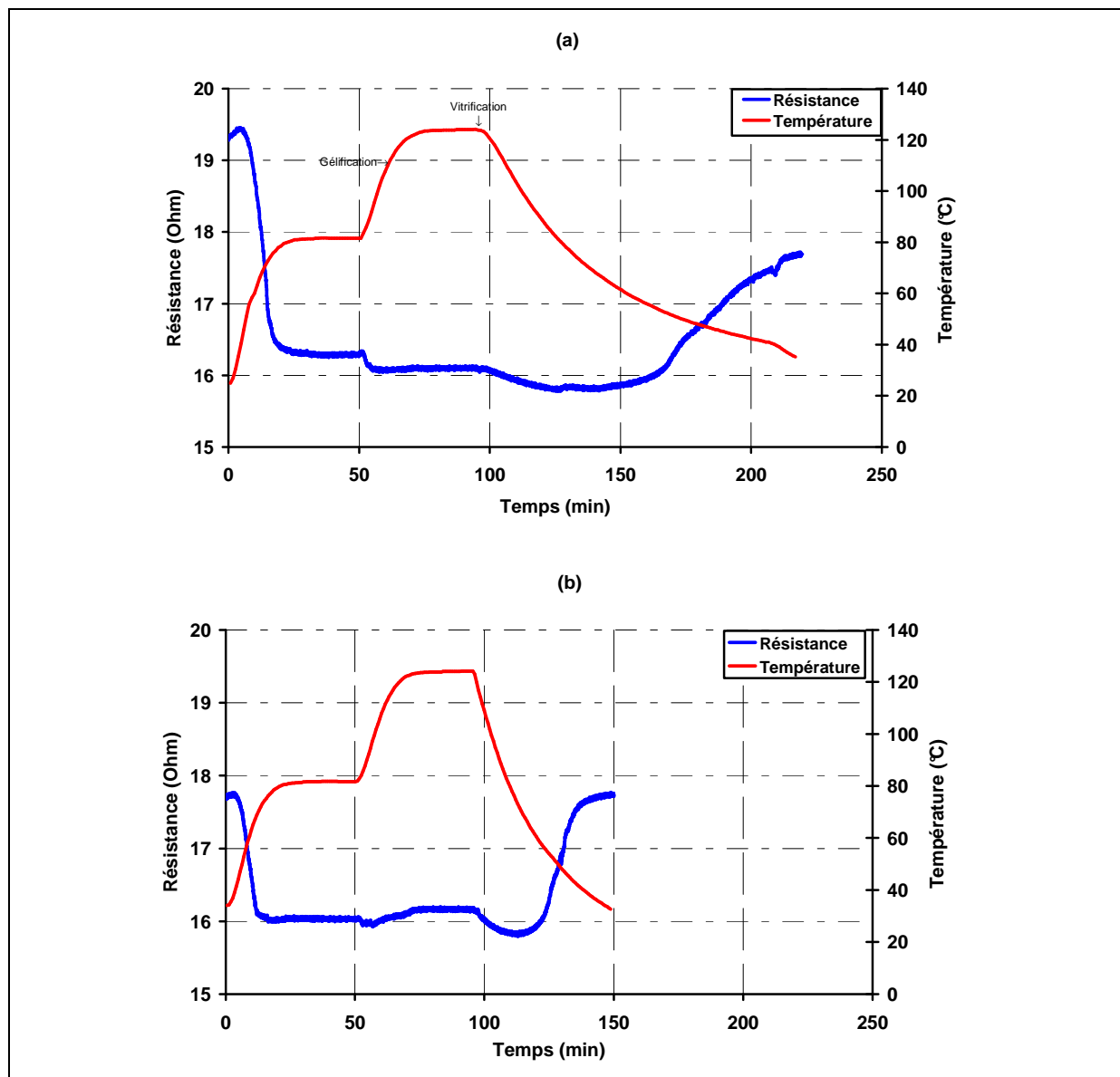


Figure IV-18 : Alliage soumis initialement à une contrainte de 40 MPa et soumis au cycle de température à deux étages : 80°C et 120°C (a) suivi de polymérisation ; (b) composite réticulé

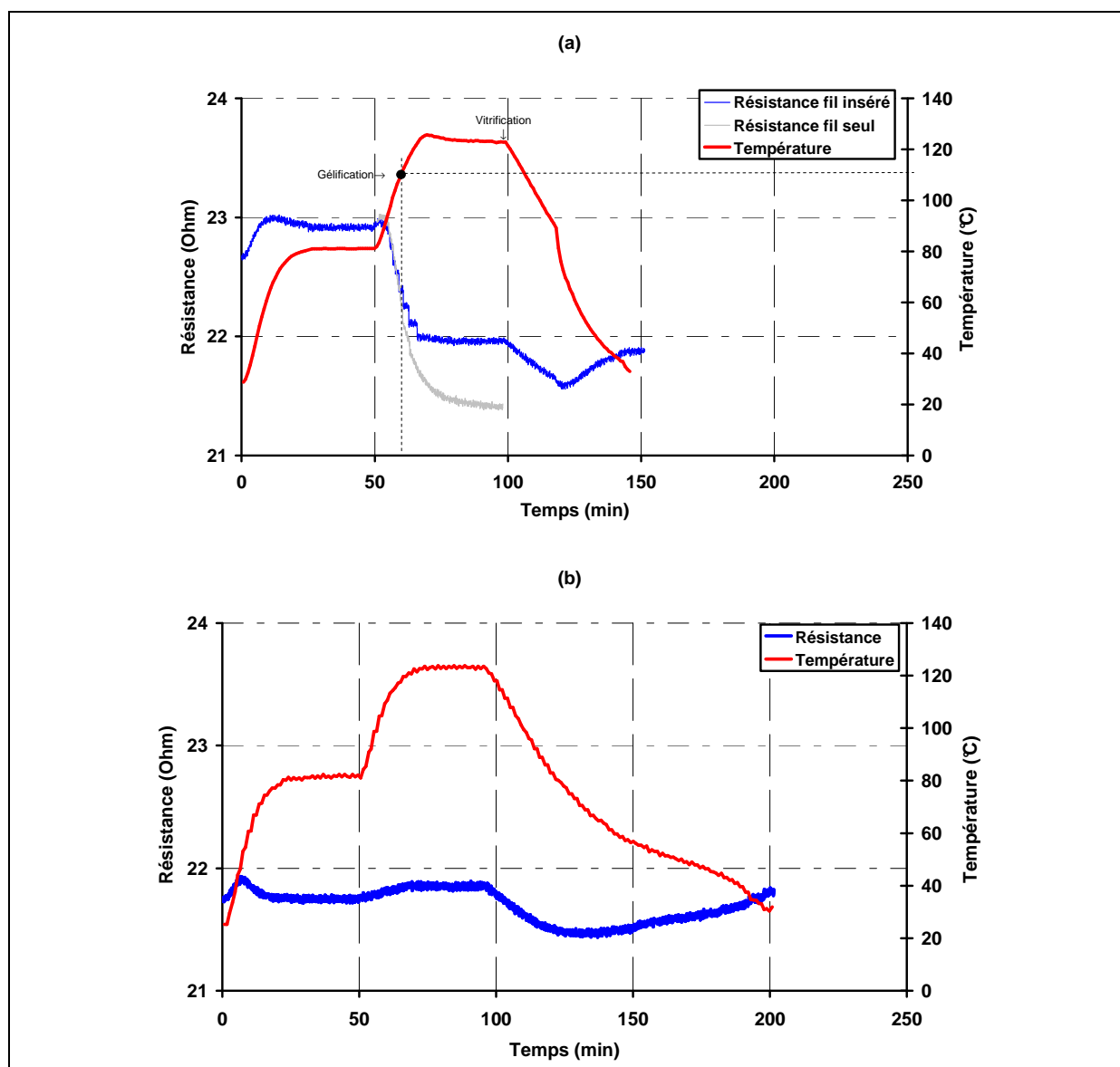


Figure IV-19 : Alliage soumis initialement à une contrainte de 425 MPa et soumis au cycle de température à deux étages : 80°C et 120°C : (a) suivi de polymérisation alliage seul et (gris); (b) composite réticulé

	$\sigma=40$ MPa				$\sigma=425$ MPa			
	$A_s(^{\circ}C)$	$A_f(^{\circ}C)$	$M_s(^{\circ}C)$	$M_f(^{\circ}C)$	$A_s(^{\circ}C)$	$A_f(^{\circ}C)$	$M_s(^{\circ}C)$	$M_f(^{\circ}C)$
Fil seul (fig II-9)	53	82	62	28	80	128	93	57
Suivi polymérisation	54	82	61	-	~ 85		76	-
Second cycle	49	74	61	-	~ 53	82	67	-

Tableau IV-5 : Rappel des températures de transformation de phases pour deux niveaux de contraintes 40 MPa et 425 MPa (les températures M_f n'ont pas pu être déterminée)

Pour le niveau de contrainte le plus faible (Figure IV-18a), les valeurs de A_s et de A_f sont similaires à celles données par le diagramme de Clausius-Clapeyron. Pour le cycle de cuisson considéré les essais de résistance et de DMA ont montré que la transformation sol-gel a lieu aux alentours de la température de 115°C. Par conséquent, pour ce niveau de contrainte (40 MPa), la transition martensite-austénite finish A_f se produit avant que le système époxy ne gélifie et les températures de la transformation martensitique inverse (A_s et A_f) correspondent à celles de l'alliage seul dans les mêmes conditions de contrainte. En effet, avant la gélification de la matrice il n'existe pas de fonction de transfert entre la fibre et la matrice et l'expansion de la matrice n'influe pas sur le comportement de la fibre (écoulement de la matrice à l'interface, ce qui par ailleurs confirme les résultats précédents). A partir du point de gel, il s'établit une interface entre la fibre et la matrice, sans perturbation liée à la contraction du fil au point de gel et pendant le palier isotherme à 120°C. Pendant cette période, l'interface et la matrice autour du fil ont tendance à se contracter. L'amplitude de cette contraction est probablement légèrement diminuée par la présence de l'alliage (figure IV-20a). Au retour vers la température ambiante, on observe que la température du début de la transformation austénite – martensite M_s a lieu pour une température à peu près identique à celle de l'alliage seul soumis à une contrainte de 40 MPa, ce qui laisse penser que la contraction chimique puis thermique au début du refroidissement de la matrice affecte peu l'état de contrainte dans l'alliage. En fin de refroidissement (à partir de M_s), l'allongement du fil associé à la transformation directe est gêné par la contraction thermique de la matrice (figure IV-20b). Ceci explique probablement l'amplitude de la variation relative de la résistance par rapport à celle observée pour la transformation inverse avant polymérisation laissant supposer que la transformation n'est pas totale dans le composite. Afin de mettre en évidence l'état de contrainte du fil en fin de cycle de polymérisation l'évolution de la résistance électrique du fil inséré dans l'échantillon polymérisé (second cycle) a été réalisé (Figure IV-18b) dans les mêmes conditions que le cycle initial. Les températures A_s et A_f sont dans ce cas légèrement plus faibles qu'au premier cycle, ce qui laisserait penser que le fil est légèrement en compression par rapport à la situation initiale ($\sigma \sim 0$ éventuellement <0). Ce résultat a été déjà observé par (CHOI Y.K. 2000) sur des composites à renfort verre. En revanche, la température M_s est quasi identique à celle déterminée au cycle précédent, éventuellement dû à un effet de relaxation de contrainte dans la matrice au cours du palier à 120°C. On doit néanmoins être prudent car la détermination précise des températures est complexe sur ce type de cycle.

Pour le fil soumis à la contrainte la plus élevée (Figure IV-19), le début de la transformation inverse (A_s) se produit juste au tout début de la montée en température (85°C) vers le second palier et se poursuit jusqu'à ce que celui-ci soit atteint. L'analyse de la variation de la résistance à ce niveau met en évidence :

- que l'amplitude de variation de la résistance est plus faible que celle observée sur un fil seul soumis au même niveau de contrainte (figure IV-19a), pour lequel la transformation inverse n'est d'ailleurs pas tout à fait complète ($A_f = 128^\circ\text{C}$ pour une contrainte de 425 MPa ; palier à 124°C).
- qu'à partir de la température d'environ 112°C , c'est-à-dire l'instant du début de la gélification la vitesse de transformation est ralentie par rapport à celle observée sur un fil seul soumis au même niveau de contrainte et que l'évolution de la résistance se fait pas à pas, ce qui laisse penser à un phénomène de "stick-slip".

Ces observations mettent en évidence que la mise en place de l'interface gêne la contraction de l'alliage, mais aussi que l'établissement de cette interface est perturbé par la contraction de l'alliage. En effet, l'interface fil/matrice doit lâcher et se reformer périodiquement au cours de la contraction de l'alliage. Les deux composants (fil et matrice) ont tendance à se contracter mais l'amplitude du phénomène est beaucoup plus importante dans le cas du fil (rapport d'environ 10 entre la déformation possible du fil entre A_s et M_f (6%) et celle de la matrice entre le point de gel et le taux de conversion de 100% (0,5 % (LI D. et al. 2004)). Au cours du second palier, le fil ne contracte plus et l'interface s'établit dans des conditions plus stables (figure IV-20e). L'amplitude de contraction du fil est de l'ordre de 60 % de celle du fil seul). Lors du retour, la transformation directe austénite-martensite semble débiter vers 76°C , c'est-à-dire pour une contrainte plus faible (220 MPa) que celle à laquelle le fil était soumis au départ. Par ailleurs et comme dans le cas précédant, en fin de refroidissement (à partir de M_s), l'allongement du fil associé à la transformation directe est gêné par la contraction thermique de la matrice (figure IV-20f). En outre, l'amplitude de la variation est plus faible que celle observée à la transformation directe ce qui laisse supposer que l'interface qui a pu s'établir est néanmoins de bonne qualité, malgré les difficultés de départ. L'échantillon complètement polymérisé est ensuite soumis au même cycle de température (figure IV-19b). Les amplitudes de variation de résistance restent faibles ce qui rend très difficile la détermination des températures de transformation. Néanmoins on peut noter une tendance : les températures de transformation inverse semblent correspondre à un état de contrainte nulle dans l'alliage (par rapport à 425 MPa initialement). Comme dans le

cas précédent, la température M_s a légèrement augmenté, ce qui signifie que des contraintes thermiques se sont partiellement relaxées.

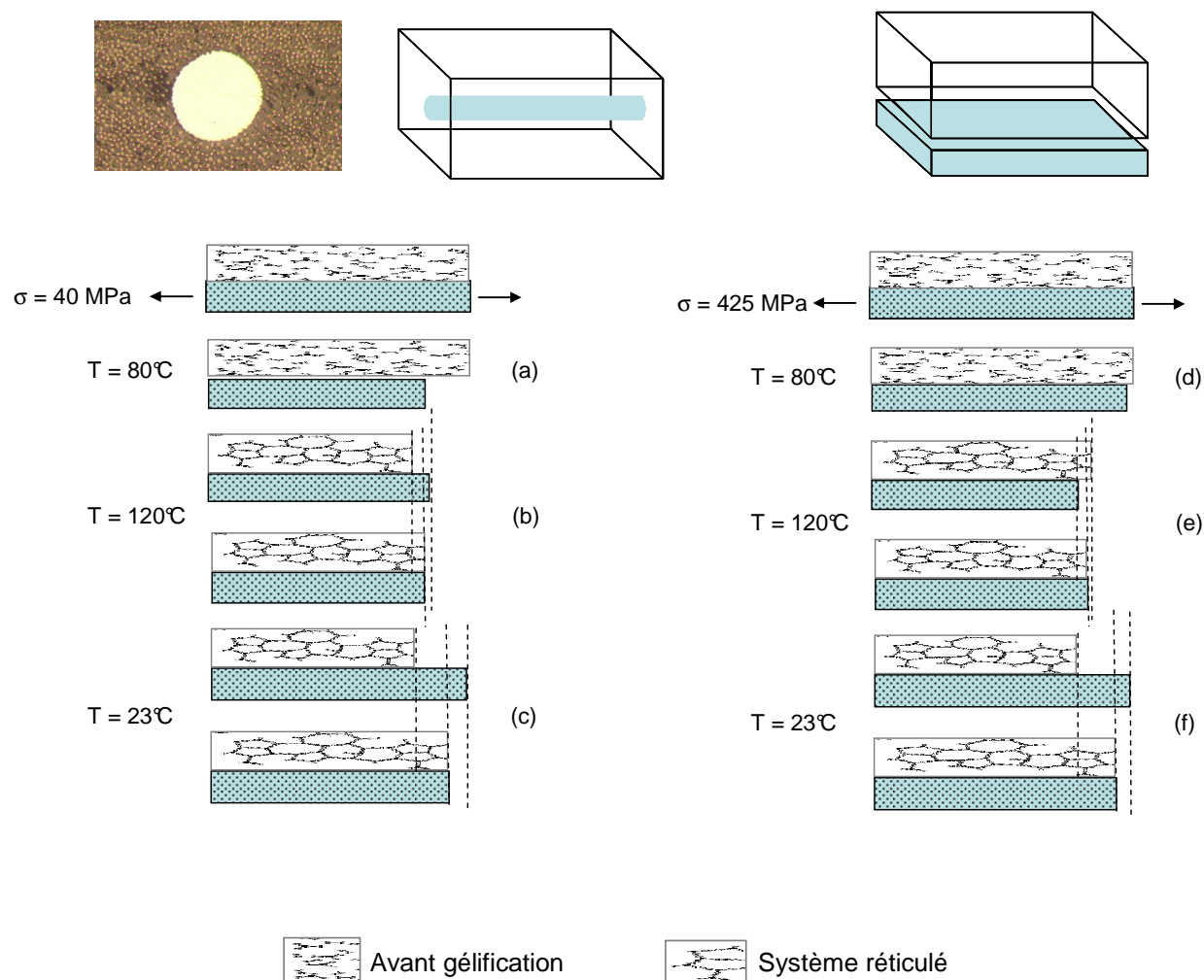


Figure IV-20 : Représentation schématique des phénomènes observés lors de la polymérisation dans l'alliage et le composite environnant

Ces résultats même si ils sont relativement complexes à analyser montrent :

- que les alliages à mémoire de forme par la mesure de la résistance in situ permettent de mettre en évidence les processus de gélification si le phénomène a lieu pendant la phase de transformation martensite –austénite de l'alliage.
- que la détermination des températures de transformation peut donner une indication quant aux relaxations des contraintes thermiques résiduelles. Néanmoins la difficulté de la détermination ne permet pas de conclure du point de vue quantitatif.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré en nous basant sur les résultats du chapitre III qui ont mis en évidence que la résistance électrique transverse d'un CFRP dépend du taux de contacts interfibre que la mesure de résistance transverse en continu permet de déterminer les processus qui interviennent pendant la polymérisation d'un système thermodurcissable renforcé par des fibres de carbone UD : gélification et vitrification en comparant les résultats avec ceux obtenus par la technique classique de DMA. Ce résultat est intéressant, car cette technique est relativement simple à mettre en œuvre.

Dans un second temps, nous avons utilisé l'alliage à mémoire de forme comme capteur de suivi de polymérisation. Cette technique permet de mettre aussi en évidence le phénomène de gélification, mais il faut dans ce cas que la transformation de l'alliage se produise dans la zone de gélification prévue. Enfin, une approche du niveau de contraintes résiduelles lors de la cuisson des composites a été initiée en utilisant les valeurs des températures de transformation après un second cycle de température identique au précédent. Malgré des difficultés dans la détermination des températures de transformation il semble probable que des relaxations thermiques puissent avoir lieu.

CHAPITRE V : Suivi du dommage et autoréparation du composite hybride

CFRP/TiNiCu	123
1. Introduction	123
2. Mesure de résistance électrique pour la mesure du dommage	124
2.1. Caractérisation de la signature acoustique de la rupture des fibres de carbone	124
2.1.1. Analyse des résultats de l'essai de traction	125
2.1.2. Analyse des résultats de l'émission acoustique.....	128
2.1.3. Analyse des résultats de la résistance électrique	131
2.2. Suivi du dommage d'un CFRP par mesure couplée de résistance électrique et émission acoustique aux cours d'un chargement quasi-statique	133
3. Composite hybride	138
3.1. Effet de l'activation de l'AMF sur un composite hybride : approche à travers des essais de fluage	138
3.2. Suivi d'endommagement et tentative de ralentissement d'une fissure dans un composite hybride	141
4. Conclusion.....	145

CHAPITRE V : Suivi du dommage et autoréparation du composite hybride CFRP/TiNiCu

1. Introduction

L'intérêt de pouvoir effectuer un suivi in situ et en continu de l'état d'endommagement sur une structure en service ainsi que de pouvoir intervenir en temps réel pour s'opposer à la propagation de cet endommagement est un enjeu important dans le domaine industriel à la fois pour des raisons de sécurité et économiques. Jusqu'à présent, différentes études menées sur les matériaux composites à renfort carbone ont mis en évidence leur aspect sensible pour la détection d'endommagement (mesure de la résistance électrique) (SCHULTE K. 1995 ; ABRY J.C. 1998 ; ANGELIDIS N. 2007; TODOROKI A. 2006). L'insertion dans un composite d'alliage à mémoire de forme sous forme de fils de faible diamètre agissant comme "actionneurs" peut conduire à différentes utilisations comme le contrôle de forme (CHOI Y.K. 2002), ou le ralentissement de l'endommagement (HWANG D. et al. 2007) par activation de l'alliage.

On se propose, dans ce travail, de réaliser et d'étudier le cycle de vie d'un « matériau-système » composite à renfort conducteur dans lequel on ajoute la fonction "ralentissement de l'endommagement" au simple « suivi du dommage » en insérant des alliages à mémoire de forme (AMF). Dans ce chapitre on s'intéressera à la période « d'usage » du matériau et les informations sur l'endommagement, accessibles grâce à l'utilisation de capteurs piézoélectriques passifs (émission acoustique) et de mesure de résistance locale. La présence des AMF doit permettre un contrôle de la vitesse d'endommagement au-delà d'un certain seuil.

La première phase de ce chapitre sera consacrée à identifier la signature acoustique de la rupture des fibres de carbone en réalisant des essais de traction sur une mèche de carbone. En effet, Ce type d'essai sera, en outre, suivi par mesure de résistance électrique afin de comparer les deux types d'analyse dans un cas simple. Dans un second temps, l'analyse acoustique (EA) et la mesure de la résistance électrique (RE) seront menées simultanément

lors d'un essai en flexion à rupture sur un composite CFRP. Dans la dernière partie, après avoir mis en évidence l'effet de l'incorporation d'un alliage à mémoire de forme dans un composite sur le comportement au fluage à différentes températures dans la zone de la transformation martensite austénite de l'alliage, un composite hybride est testé en flexion trois points avec un suivi en continu de l'endommagement par EA, RE et analyse optique in situ. A partir d'un certain niveau d'endommagement, l'alliage sera activé par effet joule de manière à ce que les contraintes internes de compression générées au voisinage des fils d'alliage soient mises à contribution pour s'opposer à la croissance de l'endommagement. L'effet de l'activation sera testé par différentes techniques : mesure mécanique, analyse optique et mesures de EA et RE.

2. Mesure de résistance électrique pour la mesure du dommage

2.1. Caractérisation de la signature acoustique de la rupture des fibres de carbone

Des essais de traction ont été réalisés sur une éprouvette (mèche) en fibres de carbone, dans le but de déterminer la signature acoustique du mécanisme source correspondant à la rupture des fibres de carbone. Pendant l'essai, l'analyse de signaux d'émission acoustique a été couplée avec des mesures de résistance électrique.

L'échantillon est obtenu à partir d'un pli de préimprégné Hexply utilisé dans la préparation des composites précédents de longueur $L=250\text{mm}$, de largeur $b=6\text{mm}$ et d'épaisseur $h=0,17\text{mm}$. Les électrodes sous forme de bande d'adhésif en cuivre et les talons en composite verre/époxy (longueur de gauge 115mm), sont placées aux extrémités de l'éprouvette (figure V-1). On soumet ensuite cette zone à une température et une pression suffisantes pour provoquer la polymérisation locale de la résine époxyde et assurer le collage des électrodes et les talons des éprouvettes. La résine époxyde non réticulée dans la longueur de jauge est enlevée par lavage local et répété par de l'acétone entre les deux talons de l'éprouvette, ce qui permet l'obtention des fibres de carbone nues. Le capteur d'émission acoustique est placé au niveau des talons.



Figure V-1: Mèche en fibres de carbone pour l'essai de traction

La courbe contrainte déformation (vitesse de mise en charge de 1mm/min) avec suivi de l'activité acoustique est donnée Figure V-2a. L'activité acoustique est représentée par le nombre d'événements cumulés (hits). La mesure de la résistance électrique est donnée Figure V-2b.

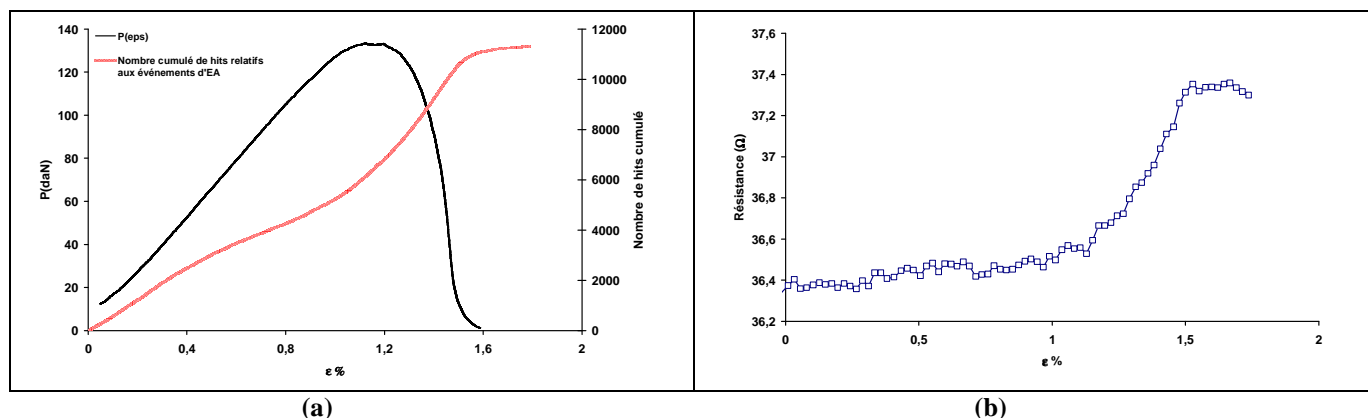


Figure V-2: Mèche de fibres de carbone : Courbe Force-déformation et nombre de signaux cumulés en fonction de la déformation (a) ; Résistance en fonction de la déformation (b)

2.1.1. Analyse des résultats de l'essai de traction

L'analyse a été réalisée dans le cadre du modèle de mèche introduit par COLEMAN (COLEMAN B.D. 1958) et repris par la suite par différents auteurs (CHI Z. et al. 1984, R'MILI M. et al 2008). Différentes hypothèses, dites conditions de COLEMAN sont utilisées dans cette approche :

- On considère que la mèche est constituée de N_0 fibres toutes de même longueur présentant une contrainte à rupture statistiquement distribuée. L'aspect aléatoire de la rupture des fibres est associé à la présence de défauts aléatoirement distribués sur la fibre. La contrainte critique à rupture dépend de la possibilité de rencontrer un défaut critique (fissure). L'analyse des caractéristiques à rupture des fibres nécessite donc une approche statistique. La plus classique, est l'analyse de Weibull.

- Chaque fibre suit la loi de HOOKE ($\sigma=E_f \cdot \varepsilon$) jusqu'à rupture, E_f étant le module de YOUNG des fibres de carbone,
- Lorsqu'une fibre est rompue, la charge est uniformément redistribuée sur les fibres survivantes,
- Il n'existe pas de phénomènes qui engendrent la rupture prématurée des fibres. En particulier si ce dernier point n'est pas satisfait, la mèche rompt brutalement et une chute brutale de la charge est observée qui n'est pas prédit par le modèle.

L'observation des résultats du chargement en fonction de la déformation montre une rupture progressive de la mèche qui est compatible avec une analyse dans le cadre du modèle de la mèche de COLEMAN. (CHI Z. et al. 1984) ont montré que le comportement des mèches peut être décrit par une analyse de WEIBULL.

Si l'on considère une mèche comportant un nombre important de fibres N_0 , le nombre de fibres qui survivent à une déformation ε donnée est :

$$N(\varepsilon) = N_0 \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} \right)^m \right] \quad \text{Équation V-1}$$

avec ε_1 paramètre d'échelle pour une longueur de gauge L donnée et m le paramètre de forme de la distribution.

La probabilité de survie de fibres pour une déformation ε peut alors s'écrire :

$$S(\varepsilon) = \frac{N(\varepsilon)}{N_0} = \exp \left[- \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_1} \right)^m \right] \quad \text{Équation V-2a}$$

$$\text{ou} \quad \ln(-\ln S(\varepsilon)) = m \log \varepsilon - m \log \varepsilon_1 \quad \text{Équation V-2b}$$

Si l'on suppose que la charge appliquée est uniformément répartie sur les fibres non rompues et que les fibres présentent un comportement linéaire à rupture, la charge pour une déformation ε , au cours de la traction d'une mèche est donnée par la relation suivante :

$$P = \sigma AN(\varepsilon) = E_f \varepsilon AN(\varepsilon) = N_0 A E_f \varepsilon S(\varepsilon) = C_0 \varepsilon S(\varepsilon) \quad \text{Équation V-3}$$

avec σ la contrainte, A la section d'une fibre.

Sur la courbe de traction, C_0 peut être déterminée graphiquement comme étant la pente de la première partie linéaire (zone de déformation élastique) de la courbe charge déformation (P- ε) (figure V-3).

La probabilité de survie des fibres $S(\varepsilon)$ peut s'écrire à partir de l'expression précédente :

$$S(\varepsilon) = \frac{C(\varepsilon)}{C_0} \quad \text{Équation V-4}$$

avec $C(\varepsilon) = \frac{P}{\varepsilon}$ pente de la droite reliant l'origine du repère et le point de coordonnées (P, ε) , (figure V-3). La probabilité de survie des fibres $S(\varepsilon)$ peut ainsi être déterminée à chaque point de la courbe P- ε .

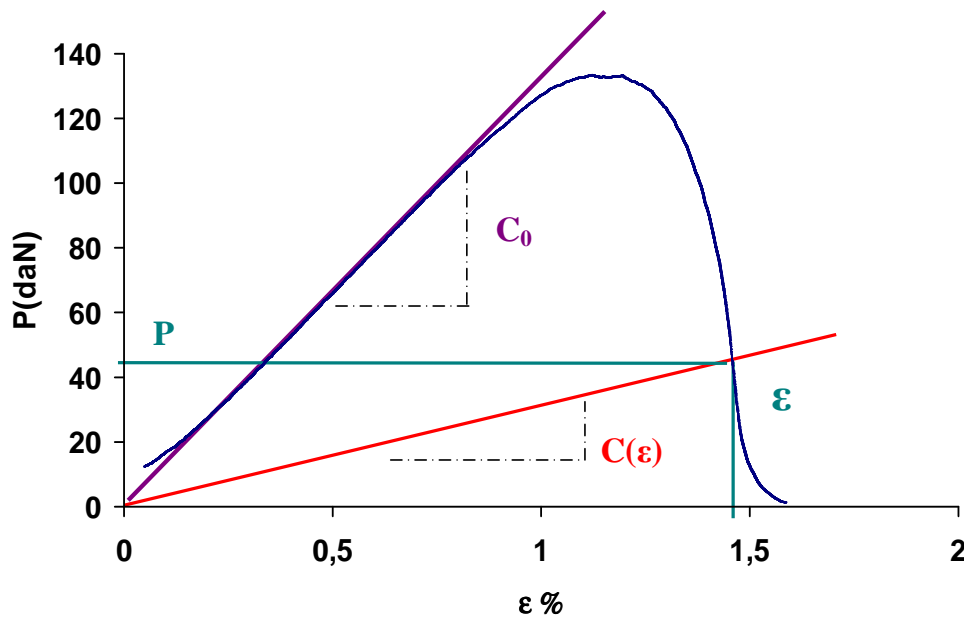


Figure V-3: Evaluation des paramètres du modèle de la mèche

Les valeurs obtenues expérimentalement nous permettent de tracer la variation de la probabilité de survie des fibres pour une déformation donnée, sur une échelle linéaire (figure V-4a) et dans le diagramme de Weibull (Equation V-2b) (figure V-4b).

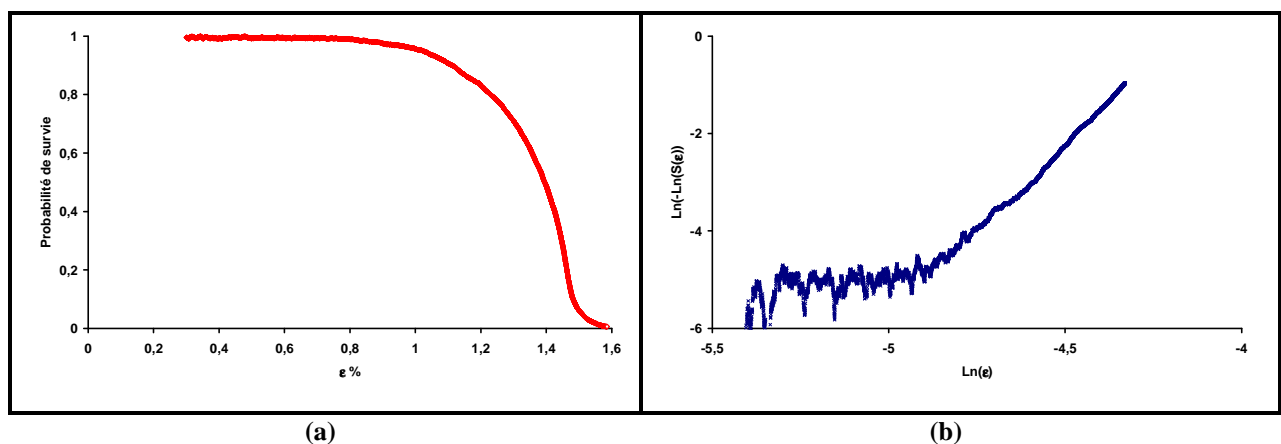


Figure V-4: (a) probabilité de survie obtenue à partir de la courbe expérimentale P- ε
(b) probabilité de survie expérimentale tracée dans le diagramme de Weibull

L'observation des courbes montre que dans les coordonnées de Weibull la distribution des résistances obtenue à partir de la courbe de traction est à peu près linéaire. On peut en déduire le module de Weibull, m qui est de l'ordre de 4,6 et le paramètre d'échelle $\varepsilon_1=1,43\%$.

2.1.2. Analyse des résultats de l'émission acoustique

Au travers des résultats présents dans la littérature, on constate globalement que l'identification par EA des mécanismes d'endommagement intervenant au sein d'une structure composite est un problème relativement complexe et sujet à controverse.

La plupart des auteurs suggèrent que les fortes amplitudes sont associées aux ruptures de fibres, les moyennes aux délaminages et les faibles aux ruptures matricielles (CEYSSON O. et al. 1996 ; BENZEGGAGH M.L et al.1994 ; KANDER G. et al. 1994 ; MURTHY C.R.L. et al. 1993). Le tableau V-1 illustre ces résultats. De plus, différentes études réalisées sur composites modèles (visant notamment à caractériser le processus de fragmentation de fibres), confirment cette tendance (NETRAVALI A.N. et al.1989 ; DARBY M.I. et al. 1994).

	Amplitude	Energie	Durée
Ruptures de fibres	Elevée	Elevée	Courte
Décohésions fibre-matrice	Moyenne	Elevée/ Moyenne	Longue
Délaminages	Moyenne	Moyenne	Longue
Fissures matricielles	Faible	Faible	Courte

Tableau V-1: Relations Mécanismes sources (ANNEXE I) / Paramètres d'EA (CEYSSON O. 1996)

D'autres auteurs suggèrent toutefois le contraire, compte tenu des surfaces de rupture importantes créées lors de la fissuration de la matrice. (ROUBY D. 1984) par exemple, montre que dans certains cas, les amplitudes provoquées par des délaminages peuvent être supérieures ou égales à celles résultant de ruptures de fibres. Par ailleurs, (FAVRE J.P. et al. 1990) associent les salves de forte amplitude aux fissurations matricielles, et d'après (BUNSELL A.R. et al. 1983), les ruptures de fibres génèreraient des salves de faibles amplitudes.

En fait, la complexité des mécanismes d'endommagement dans les composites (ANNEXE I) peut rendre délicate l'identification des mécanismes d'endommagement de caractéristiques acoustiques proches. L'essai sur mèche permet de s'affranchir au maximum

de cette difficulté, car les décohésions fibre-matrice ou les délaminages, en particulier, ne peuvent avoir lieu. En revanche, l'environnement étant différent que dans le cas d'un composite réel, il est probable qu'il ait cependant des différences entre le comportement acoustique des renforts dans la mèche et dans un composite. Néanmoins, des essais réalisés sur les fibres de verre par R'MILI M. et al 2008 montrent que la distribution d'amplitude associée aux renforts verre est dans la gamme de celle classiquement mise en évidence dans les composites.

L'analyse acoustique sera menée à la fois sur le nombre cumulé de signaux (salves (hit)) et sur l'amplitude associée aux signaux. En effet, l'amplitude est un paramètre qui ne dépend pas du seuil choisi, à la différence du nombre de coups et de la durée de l'événement.

L'évolution des signaux acoustiques cumulés donnée sur la figure V-2 montre que l'activité acoustique a lieu dans les premiers instants de la mise en charge. L'analyse statistique multivariable a permis de distinguer deux populations de signaux (figure V-5a). L'activité acoustique associée aux ruptures de fibres s'étend approximativement de 65-90 dB. La population associée aux amplitudes les plus faibles correspond à des phénomènes de frottement qui ont lieu entre les fibres (R'MILI M. et al 2008).

L'évolution de l'activité acoustique associée aux ruptures de fibres est relativement moyenne jusqu'à une déformation de 1%, à partir de laquelle elle s'intensifie régulièrement jusqu'à se stabiliser vers 1,5 % au moment où toutes les fibres sont cassées. La variation des signaux cumulés liée aux phénomènes de friction augmente de manière continue même après la rupture des fibres dues à des effets électrostatiques (figure V-5b). Dans la suite, les salves associées aux frottements ne seront pas exploitées pour la comparaison avec les variables mécanique et électrique.

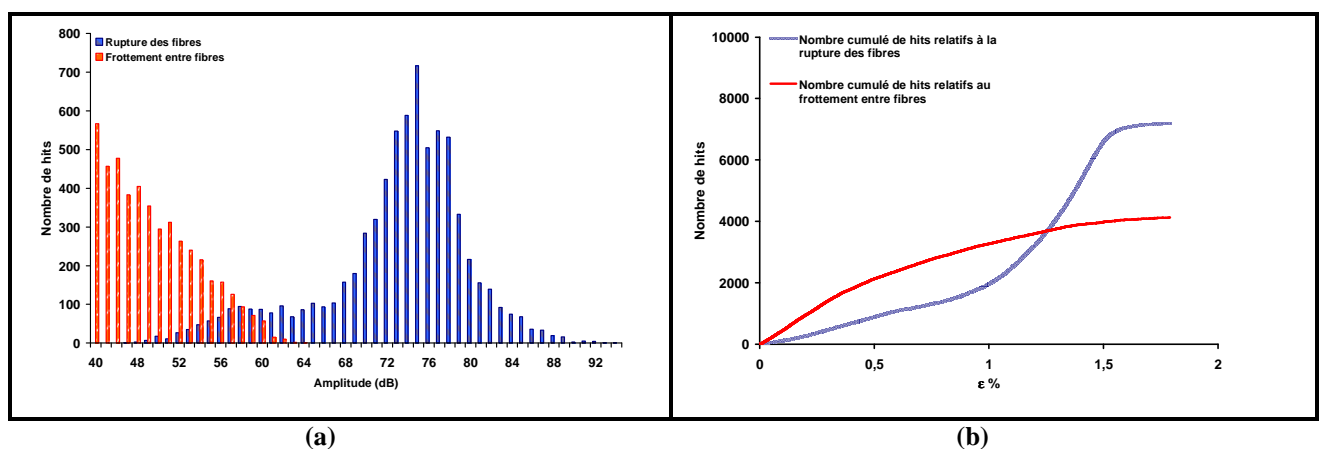


Figure V-5: (a) Distribution d'amplitude ; (b) nombre de signaux cumulés en fonction de la déformation (phénomènes de frottement en rouge, rupture de fibres en bleu)

La figure V-6 présente une superposition de la courbe charge-déformation avec la distribution des amplitudes relative à la rupture de fibres.

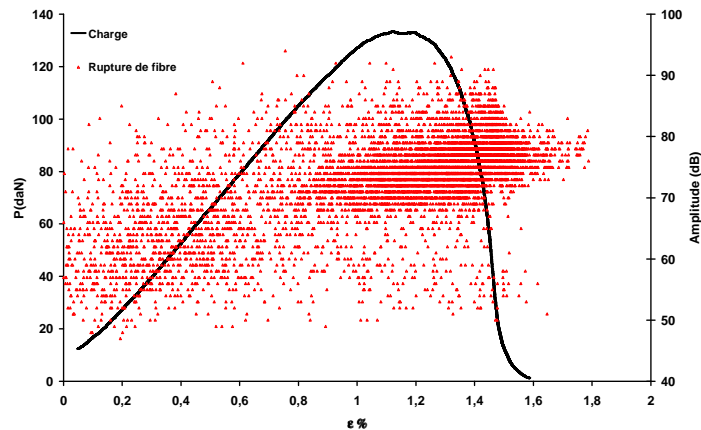
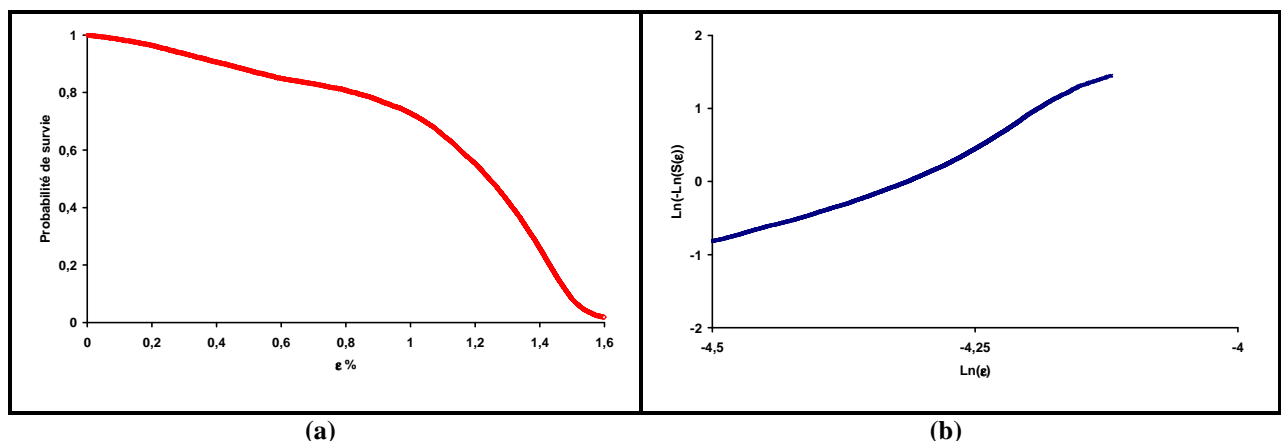


Figure V-6: Courbe charge et amplitude des événements acoustiques (ruptures de fibres) en fonction de la déformation

L'amplitude des signaux associés à cette distribution augmente en fonction de la déformation. Ce phénomène est dû au fait que les fibres les plus fragiles rompent en premier alors que la rupture des fibres à plus haute résistance a lieu en fin d'essai (R'MILI M. et al 2008).

La figure V-7 donne l'évolution de la probabilité de survie des fibres obtenue à partir des essais d'EA.



**Figure V-7 : (a) probabilité de survie obtenue à partir de l'EA
(b) probabilité de survie expérimentale tracée dans le diagramme de Weibull**

L'évolution dans le diagramme de Weibull démontre, comme dans le cas des résultats de la traction, un comportement linéaire, la pente (paramètre de mode) est $m=4,5$ cette valeur est similaire à celle obtenue dans l'essai de traction. Le paramètre d'échelle est $\epsilon_1=1,33\%$ qui est assez proche aussi de la valeur trouvée pour l'essai de traction.

2.1.3. Analyse des résultats de la résistance électrique

L'évolution de la résistance électrique présentée figure V-2b ne concerne dans la configuration de notre essai qu'une partie des fibres de la mèche en contact avec les électrodes (Figure V-8).

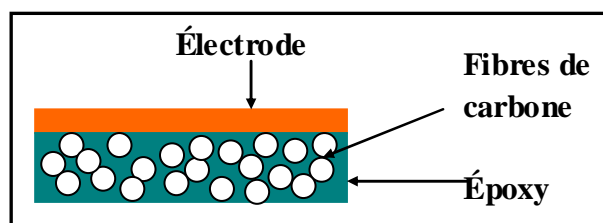


Figure V-8 Section schématique de l'échantillon au niveau de l'électrode :

Un calcul simplifié permet d'approcher la proportion de fibres concernées. Si l'on suppose que la mèche est constituée de fibres parallèles, la résistance globale de la mèche peut s'écrire en première approximation :

$$R_m = \frac{\rho_f L}{N_0 \pi r^2} + R_c \quad \text{Équation V-5}$$

avec :

N_0 : nombre de fibres à l'état initial

L : longueur de la fibre (=distance entre électrodes) ($L=0,240\text{m}$)

ρ_f : résistivité du carbone ($1,53 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$)

r : rayon de la fibre de carbone ($3,5 \mu\text{m}$)

R_c : résistance de contact

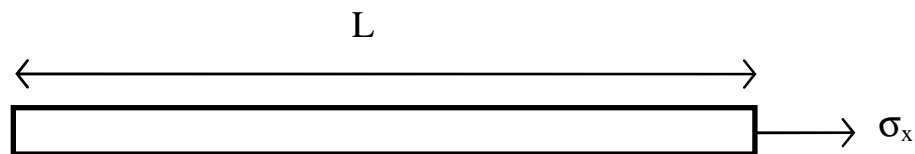
On déduit le nombre de fibres $N_0 \sim 2600$ en considérant la valeur de la résistance initiale donnée sur la figure V-2b et en négligeant en première approximation la résistance de contact. Le nombre total de fibre N_t dans la mèche peut être approximé en considérant la fraction volumique ($V_f=55\%$) et la géométrie de l'échantillon (section $bh \sim 1\text{mm}$) de préimprégné à partir duquel la mèche a été obtenue :

$$N_t = \frac{V_f bh}{\pi r^2} \approx 14000 \quad \text{Équation V-6}$$

Le nombre de fibres concernées par la mesure de résistance électrique représente donc environ 20% du nombre total de fibres. Néanmoins la comparaison de l'évolution de la

résistance électrique (figure V-2b) à celle des évènements associés à la rupture des fibres (Figure V-5) montre un comportement similaire en fonction de la déformation :

- jusqu'à $\varepsilon=1\%$, au début du chargement mécanique, on observe une légère augmentation due pour un part à l'augmentation de la résistance associée aux toutes premières ruptures de fibres mais aussi à l'allongement des fibres. Puisque l'allongement entraîne une augmentation de la résistance électrique.



En effet, dans le cas d'une fibre de longueur L , de rayon r , de module E_f et avec un coefficient de Poisson ν , la déformation longitudinale relative à l'application d'une contrainte axiale σ_x est donnée par la relation $\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E_f}$, et la déformation radiale par $\varepsilon_r = -\nu\varepsilon_x$, équations traduisant l'allongement des fibres et la diminution de section associée.

$$\text{Or } \varepsilon_x = \frac{\Delta L}{L}, \quad \varepsilon_r = \frac{\Delta r}{r} \quad \text{et} \quad R = \frac{\rho L}{\pi r^2}, \quad \text{donc} \quad \frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta L}{L} - 2 \frac{\Delta r}{r} = \varepsilon_x - 2\varepsilon_r = \varepsilon_x - 2(-\nu\varepsilon_x).$$

Ainsi, $\frac{\Delta R}{R} = (1 + 2\nu)\varepsilon_x = (1 + 2\nu)\frac{\Delta L}{L}$ et par conséquent, l'augmentation de la résistance est dans les premiers stades de la déformation aussi due pour une part à l'allongement de la fibre.

- accroissement plus rapide de la résistance associée à l'intensification des ruptures des fibres à mesure que la charge augmente, mises en évidence par l'EA et ce jusqu'à une déformation d'environ $\varepsilon \sim 1,5\%$ à partir de laquelle la résistance se stabilise au moment de la rupture de la mèche.

Par conséquent, la mesure de la résistance, même si l'ensemble des fibres n'est pas impliqué dans la mesure, est cohérente avec les résultats d'EA. Les évolutions comparées des mesures acoustique et électrique (Figure V-9) sous forme de probabilité de survie confirment cette analyse (on néglige dans cette approche l'augmentation de la résistance par allongement des fibres). La mesure de la résistance électrique (RE) peut être donc un moyen fiable pour la détection d'endommagement dans le composite hybride.

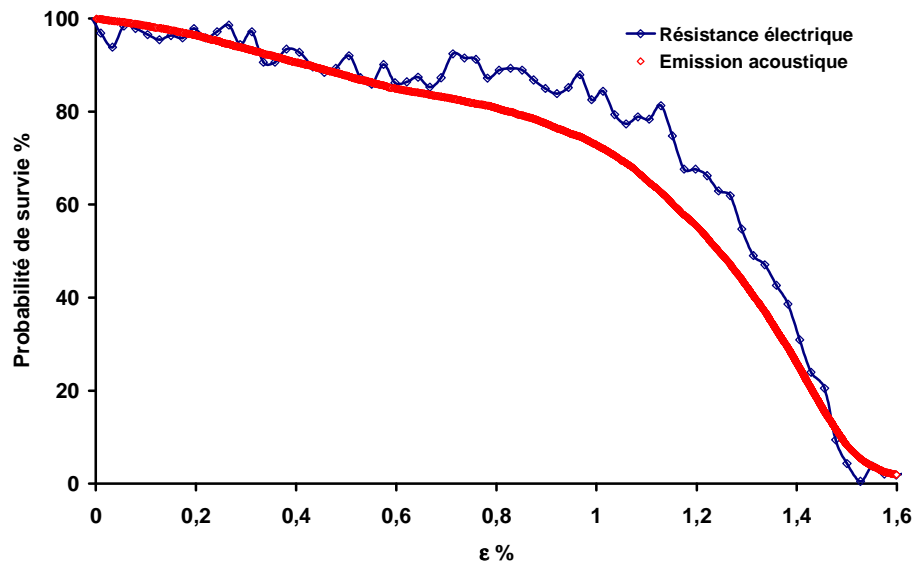


Figure V-9: Comparaison de la probabilité de survie par mesures acoustique et électrique

2.2. Suivi du dommage d'un CFRP par mesure couplée de résistance électrique et émission acoustique aux cours d'un chargement quasi-statique

La surveillance en continu de l'endommagement des matériaux complexes sous sollicitations monotones et cycliques peut être réalisée par mesure des propriétés électriques. Cette méthode a été appliquée à des composites unidirectionnels en conditions de chargement monotone en flexion par flambement par (ABRY J.C. et al. 1999). Cependant ces auteurs n'ont pas établi de lien quantitatif direct entre l'endommagement local microscopique et l'information globale fournie par la mesure de la résistance. Dans ce travail, nous avons réalisé des essais de flexion par flambement sur un composite à renfort carbone UD ($V_f = 40\%$; largeur : 10mm, épaisseur : 1,5mm et longueur : 100mm) avec un suivi simultanée de l'activité acoustique et de la résistance électrique longitudinale. Le but est en particulier de tenter de corrélérer la mesure de la RE avec l'activité acoustique correspondant aux fibres de carbone. Dans le cas des essais de flexion par flambement le dommage a lieu principalement au niveau de la face tendue. Les électrodes sont donc réalisées par dépôt électrolytique sur la face tendue de l'éprouvette ; la mesure de la résistance est par conséquent associée aux phénomènes sur la face tendue. (Figure V-10). On se servira des résultats de la phase précédente qui ont permis de déterminer la gamme d'amplitude associée à la rupture des fibres de carbone.

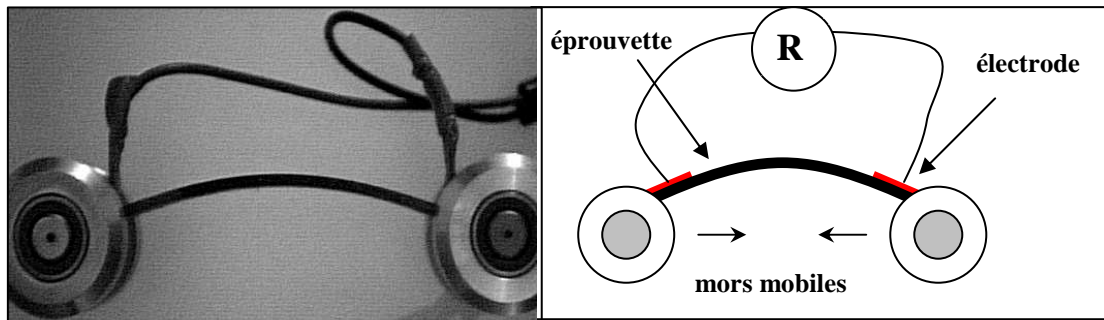


Figure V-10 : Dispositif expérimental pour l'essai de flexion par flambement

L'échantillon a été soumis à un cycle effort-déformation jusqu'à environ 80% de la déformation à rupture, puis sollicité à nouveau jusqu'à rupture. Les résultats sont donnés sur la figure V-11 et la figure V-12. La première figure donne les variations de la contrainte et de la résistance électrique longitudinale en fonction de la déformation, la seconde l'activité acoustique globale, le nombre de signaux cumulés correspondants à la rupture des fibres en considérant les résultats du paragraphe précédent en fonction de la charge appliquée et du temps.

La figure V-11 montre que la raideur du matériau n'est pas affectée durant le premier cycle et le chargement ultérieur. Ainsi, aucun endommagement n'est détecté par un simple suivi de raideur. En revanche, une évolution de la résistance électrique est observée. Lors de la phase de chargement au cours du cycle la résistance électrique varie linéairement avec la déformation, avec une pente faible, jusqu'à un niveau de déformation de 1 %, à partir duquel un écart à la linéarité est observé suivi d'une augmentation rapide. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, et comme dans le cas de la mèche, le comportement au départ (partie linéaire) peut-être associé à l'allongement des fibres sur la face tendue de l'échantillon. En effet, comme on peut le voir sur la figure V-12, aucun événement acoustique associé à la rupture des fibres n'est détecté dans ce domaine de déformation (temps), même si quelques fissures matricielles ont lieu. Au-delà du taux de déformation de 1 % des ruptures de fibres sont détectées par EA (signaux d'amplitudes > 65 dB), et par conséquent l'augmentation rapide de la résistance électrique est bien associée à ces ruptures. La rupture de fibres de renfort se produit pour de très faibles niveaux de chargement, en raison de la distribution statistique de leurs caractéristiques à rupture (cf. paragraphe précédent). Au cours de la phase de déchargement de l'éprouvette, la RE diminue rapidement jusqu'à environ 1,3 % avant d'atteindre un quasi-plateau (diminution très lente). Quasiment aucun signal acoustique n'est détecté à ce niveau. Au cours du chargement suivant, l'allure de la variation de la résistance

avec la déformation se superpose avec celle de la phase de déchargement du cycle précédent (augmentation lente jusqu'à 1,3% puis rapide) jusqu'au niveau de déformation précédemment atteint ($\sim 2,7\%$) à partir duquel une augmentation rapide de la résistance est observée jusqu'à la rupture de la première couche de l'éprouvette. De la même manière l'activité acoustique est quasiment inexistante jusqu'à $\varepsilon \sim 2,7\%$, puis permet de mettre en évidence une augmentation rapide du nombre de rupture de fibres (figure V-12).

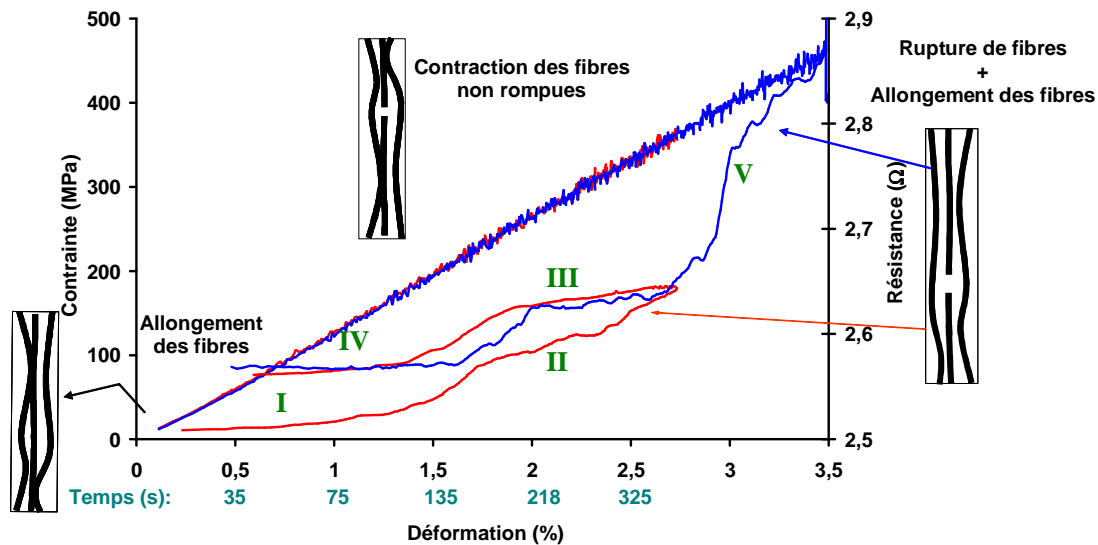


Figure V-11 : Evolution de la contrainte et de la résistance électrique en fonction de la déformation pendant les différents cycles de chargement/déchargement

La chute rapide de la résistance au départ de la phase de déchargement a été attribuée par (ABRY J.C. et al. 1999) au fait que fibres rompues se remettent en partie en contact en glissant dans la gaine de matrice. En fait, il nous semble plus vraisemblable, qu'il s'agisse de l'établissement de nouveaux contacts entre fibres voisines qui régisse cette diminution de résistance. En effet, lors de la rupture d'une fibre celle-ci a tendance à se rétracter dans sa gaine et à gonfler. Cette hypothèse est d'ailleurs cohérente avec le concept de longueur ineffective électrique introduite récemment (PARK J. B. et al 2002, XIA Z. 2003 et al) par analogie à la longueur ineffective dans le cas du transfert de charge (mécanique) en bout d'une fibre coupée (ANNEXE VIII). Les fibres n'étant pas parfaitement alignées dans le composite, il y a une chance qu'il ait contact entre une fibre rompue et les fibres voisines intactes permettant ainsi à nouveau le cheminement de courant à travers les fibres rompues (figure V-13). La diminution lente en fin de la phase de déchargement est quant à elle associée à la contraction des fibres.

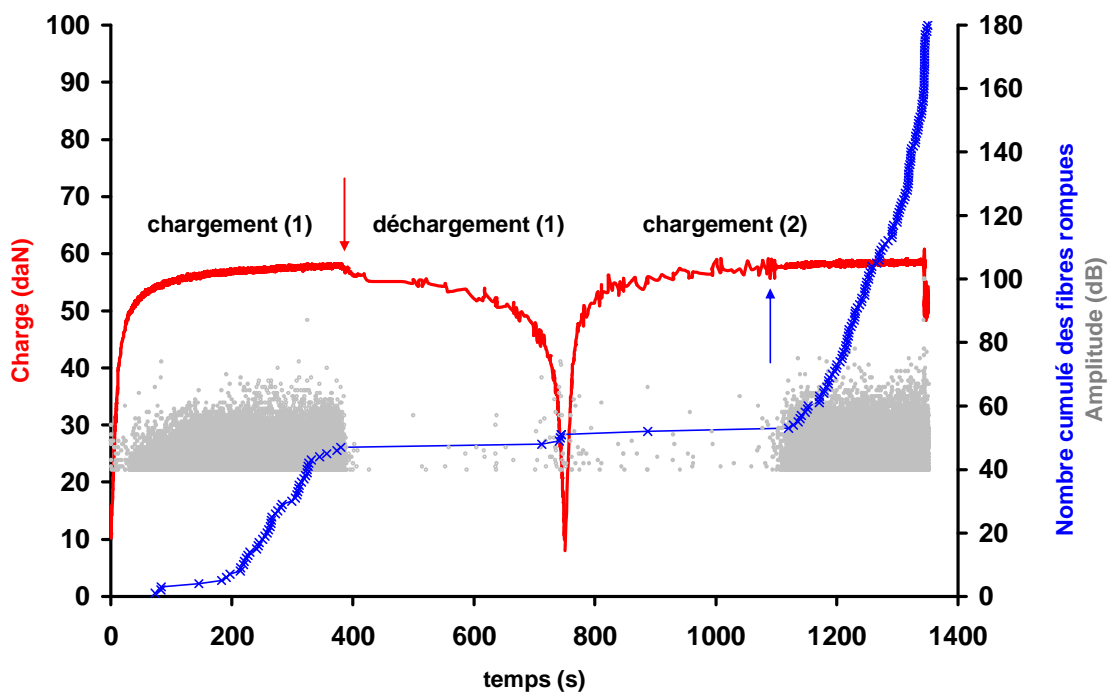


Figure V-12 : Evolution de la charge et du nombre cumulé des événements d'EA en fonction du temps pendant les différents cycles de chargement/déchargement

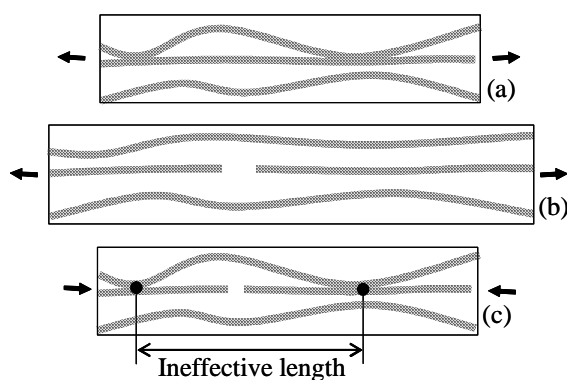


Figure V-13 : Notion de longueur ineffective électrique

Si l'on suppose, en première approximation, que la conduction longitudinale est associée aux fibres dans la couche externe, il est alors possible d'avoir un ordre de grandeur du taux de fibres rompues dans cette couche à partir de la connaissance de la variation de la résistance au moment de la rupture de cette couche. En effet, l'équation V-7 permet de remonter au taux de fibres non-rompues participant à la conduction :

$$V_f = \frac{\rho_f L}{bh(R - R_c)} \quad \text{Équation V-7}$$

Avec bh , section de la première couche dans ce cas.

Bien entendu, cette équation suppose que seules les fibres non-rompues participent à la conduction. En fait, comme nous l'avons rappelé ci-dessus, cette hypothèse n'est pas tout à fait exacte, en effet, une fibre rompue peut participer à la conduction par contact avec des fibres non rompues voisines. Cependant, on peut supposer qu'au moment de la rupture les fibres sont suffisamment tendues et que la conduction associée aux contacts entre fibres peut être négligée.

La fraction de fibres rompues, peut être donc déterminée à partir de la relation V-8 :

$$\% \text{ fibres rompues} = 100 \times \frac{R_f - R_0}{R_f - R_c} \quad \text{Équation V-8}$$

avec R_0 résistance initiale, R_f résistance au moment de la rupture (en tenant compte uniquement de la partie liée à la rupture des fibres) et R_c résistance de contact (négligeable $\sim 0,05\Omega$).

Dans le cas de la figure V-11, le calcul donne 13 % de fibres rompues sur la couche externe au moment de sa rupture. Si l'on considère le modèle de répartition hexagonal des fibres l'épaisseur d'une couche dans un composite CFRP est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$, le nombre de fibres rompues déterminé par mesure de résistance est de l'ordre de 300. Ce résultat est à comparer à celui obtenu par analyse acoustique (Figure V-12) qui ne donne qu'environ 190 signaux acoustiques associés à des ruptures de fibres. Ce résultat est surprenant car on pourrait s'attendre à un résultat contraire :

- la variation de la résistance peut être minorée suite aux contacts entre fibres,
- une même fibre dans une matrice peut rompre à plusieurs niveaux du fait du phénomène de transfert de charge. A priori la mesure de résistance ne doit pas être sensible, contrairement à l'EA, à ces ruptures ultérieures car elle est déjà rompue.

Il est possible cependant que des fibres cassées initialement dans le composite ont un rôle dans la conduction par contacts avec ses voisines au départ. Ces contacts sont progressivement détruits au cours du chargement ce qui conduit à une surestimation du nombre de fibres cassées. En outre, le domaine d'amplitude retenu ($> 65 \text{ dB}$) pour la rupture des fibres en EA est celui déterminé au paragraphe précédent sur la mèche. Il est possible que ce soit légèrement modifié du fait de l'environnement composite.

Néanmoins, ces résultats confirment que la mesure de la résistance électrique dans le sens des fibres est une technique valable pour le suivi de la rupture des fibres. Ce point est important car ce sont les fibres qui supportent principalement la charge dans les plis sollicités dans l'axe (quasiment 100% pour les composites à fibres de carbone).

3. Composite hybride

3.1. Effet de l'activation de l'AMF sur un composite hybride : approche à travers des essais de fluage

Afin de mettre en évidence la contribution de l'incorporation de l'alliage à mémoire de forme sur le comportement du composite hôte, des essais de fluage ($\sigma = 12$ MPa) en flexion trois points ont été réalisés à des températures situées entre l'ambiante et A_f sur un composite dans lequel un réseau de fils d'alliage à mémoire a été inséré au plus loin de la fibre neutre du côté de la phase tendue. Le fil est tendu avec une contrainte de 425 MPa avant insertion dans le composite. Le cycle de température étagé est identique à celui utilisé dans le chapitre IV dans le cas du suivi par l'alliage. Les températures de transformation sont celles obtenues au chapitre IV ($A_s=52^\circ\text{C}$, $A_f=82^\circ\text{C}$, $M_s=67^\circ\text{C}$). Le rapport L/h , longueur entre appuis sur épaisseur est égal à 40 de manière à minimiser le cisaillement. La largeur b est de 5mm. Le composite a un module d'environ 72 GPa (V_f environ 30 %).

Les résultats sont données Figure V-14 sous forme de courbe déformation-temps. Après chaque essai à une température donnée l'éprouvette est déchargée et l'essai suivant n'est mené qu'après un temps d'environ deux fois celui de la phase fluage.

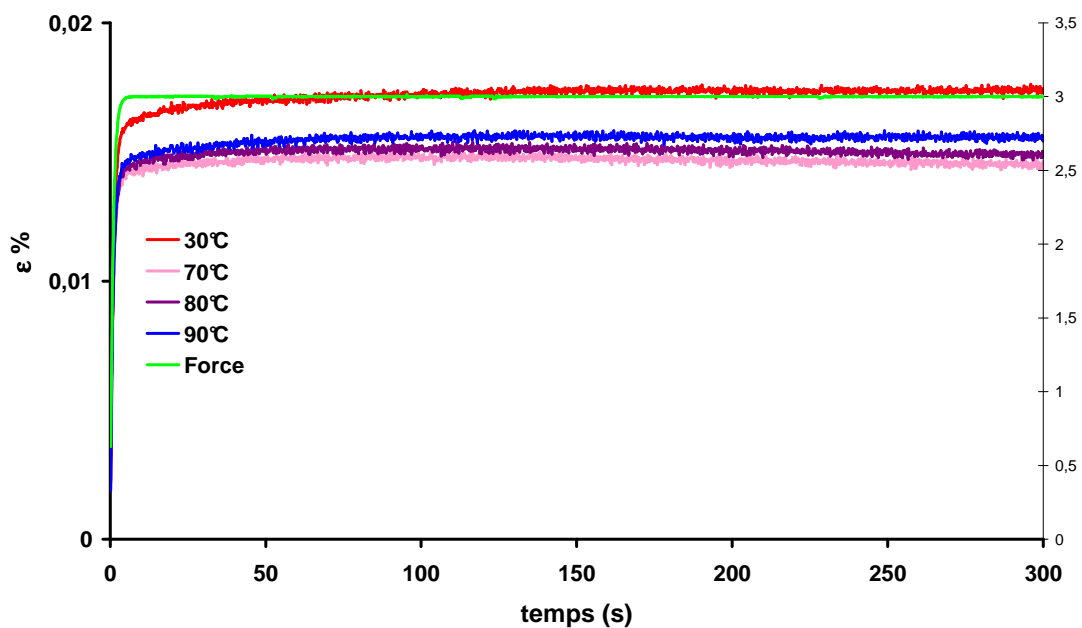


Figure V-14 : Essais de fluage en flexion trois points d'un composite hybride)

La comparaison entre l'essai à $T=30^{\circ}\text{C}$ et $T=70^{\circ}\text{C}$, montre que la présence d'alliage contribue à rigidifier le composite (la différence de déformation juste après la mise en charge environ est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-5}$). En effet on observe une diminution de la déformation instantanée, d'un part et on observe une légère diminution de la vitesse de fluage (en cours de fluage stationnaire).

La rigidification du composite peut s'interpréter à l'aide d'un modèle de bilame décrit par CHOI Y.K. 2000. Le composite hybride comportant n fils, figure V-15a est assimilé pour le calcul à un bilame, figure V-15b de largeur b et d'épaisseurs respectives :

- h_1 épaisseur du composite (matrice du composite, hybride)
- h_2 épaisseur de la lame fictive en alliage à mémoire

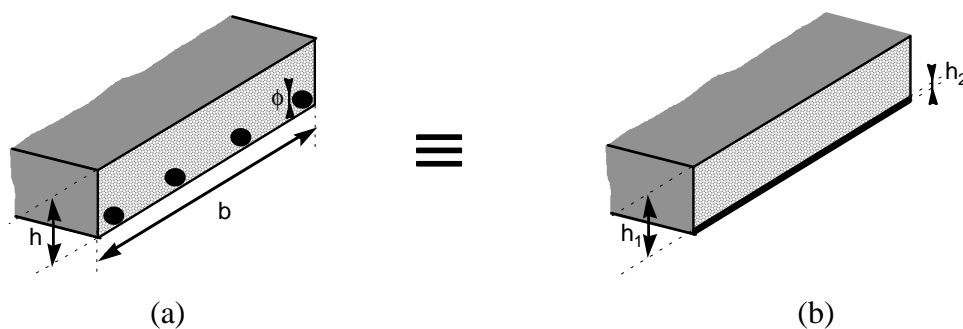


Figure V 15 : Composite hybride équivalent

La section de cette lame fictive est égale à la somme des sections des fils d'alliage à mémoire:

$$h_2 = n\pi\Phi^2/4b \quad \text{Équation V-9}$$

La déformation en compression-flexion de ce bilame sera due à une dilatation différentielle de ses composants et à la déformation de l'alliage associée à un effet mémoire qui sera dans notre cas largement majoritaire (~ 100 fois). Donc une variation de température du composite et de l'alliage, peut-être négligée. On peut montrer que la déformation totale est donnée par l'expression suivante :

$$\varepsilon = -\frac{2}{3} \frac{h}{\rho} = -4 \frac{h_2}{hE_c} \sigma \quad \text{Équation V-10}$$

Lorsque l'alliage est activé la face tendue va se contracter, contribuant ainsi à diminuer la flèche globale du composite. En considérant qu'à 70°C, environ 50 % de l'alliage s'est transformé en martensite et en reprenant les caractéristiques données au chapitre II (contrainte de recouvrement ~ 200 MPa) la relation V-10 donne une déformation de l'ordre de la déformation due à l'activation de l'alliage est d'approximativement $4 \cdot 10^{-5}$. Cette valeur, quoique plus élevée, est du même ordre de grandeur que la différence observée lors des essais de fluage aux deux températures. La différence peut s'expliquer, d'un part par le fait que la transformation de l'alliage dans le composite est réduite, comme on l'a vu dans le chapitre précédent et la simplicité de l'approche.

La diminution de la vitesse de déformation au cours du fluage est due probablement au caractère viscoélastique du matériau, qui retarde l'établissement de la déformation.

Lorsque la température est augmentée jusqu'à 90°C, la déformation augmente à nouveau alors que l'alliage fini de se transformer, même si la déformation est inférieure à celle observée à 30°C. Il est probable qu'un phénomène de fluage se produit à l'interface dû encore au caractère visqueux du matériau, diminuant ainsi le transfert de charge entre le fil et le composite. C'est d'ailleurs dans cette gamme de température que l'amortissement de la résine (Figure II-2) commence à augmenter et les mouvements moléculaires à être plus intenses. Ce résultat illustre un point délicat pour l'utilisation des alliages à mémoire se transformant sous l'effet de la température pour le ralentissement des fissures pendant une durée relativement longue. Nous l'avons néanmoins tenté dans le paragraphe suivant.

3.2. Suivi d'endommagement et tentative de ralentissement d'une fissure dans un composite hybride

Un composite hybride a été soumis à un essai de flexion dans le but d'initier un endommagement. La flexion trois points (Système Deben- Cf. Chapitre II §2.1.1) contrairement à la compression flambement qui a pour avantage de ne pas entraîner de ruptures sur la face en compression, a été choisie pour pouvoir suivre sous microscope optique in situ l'endommagement sur la face tendue du composite initialement polie (polissage de finition en alumine $0,1\mu\text{m}$). La distance entre l'appui central et l'un des appuis extrêmes est de 30mm. L'endommagement sera, en outre, suivi in situ, par mesure d'émission acoustique (EA) et de résistance électrique (RE) (Figure V-18).

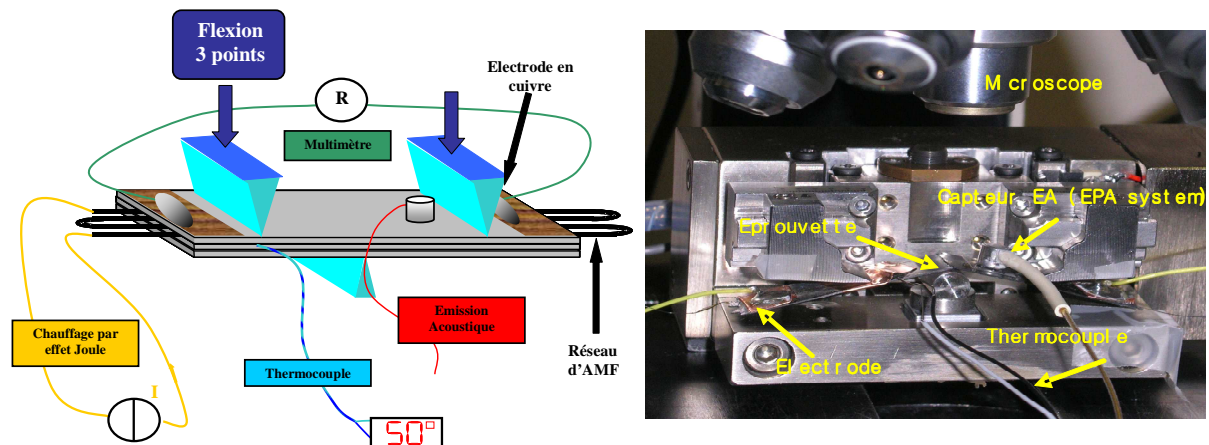


Figure V-16 : Dispositif expérimental simplifié (gauche) et réel (droite) pour l'essai de flexion

L'éprouvette ($0,35\text{mm} \times 5,3\text{mm} \times 70\text{mm}$) (Figure V-17a) est réalisée par l'empilement de quatre couches de préimprégné UD et d'une couche de résine avec un tissage en coton. Le fil en AMF est incorporé dans l'éprouvette le plus près de la fibre neutre et maintenu tendu à l'aide d'une contrainte de 425MPa . Les températures caractéristiques sont les mêmes qu'au paragraphe précédent. La couche de résine a été introduite de manière isoler électriquement la couche supérieure du composite sur laquelle les électrodes seront déposées, pour que la mesure de résistance soit le moins possible perturbée par d'éventuelles ruptures en compression.

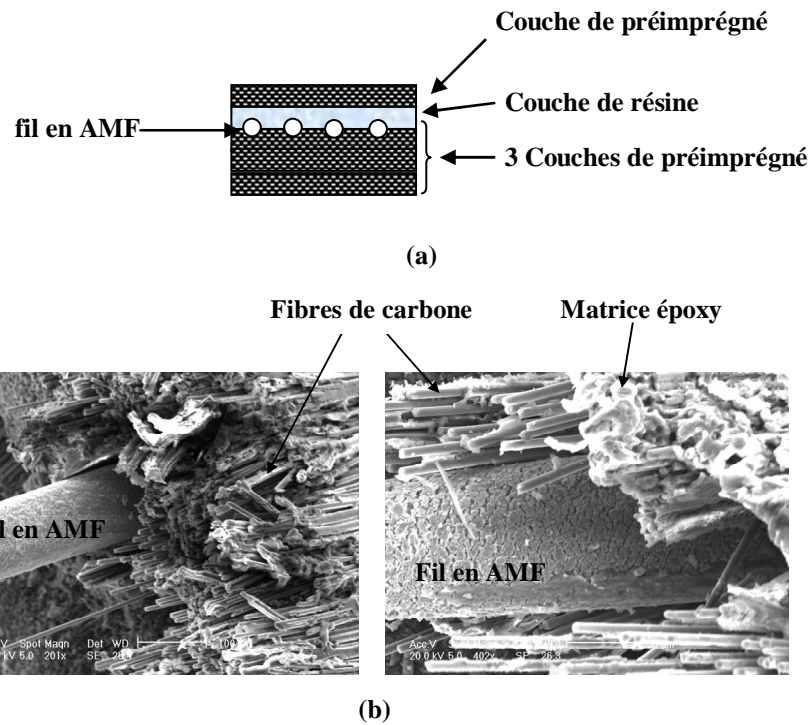
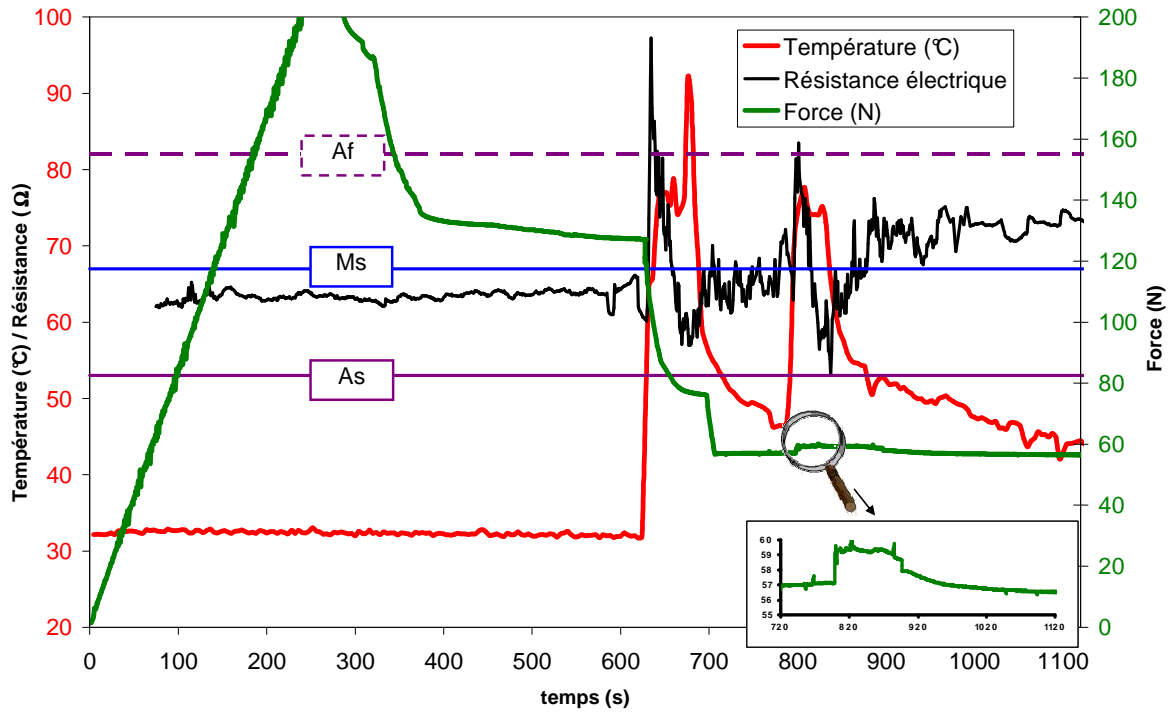


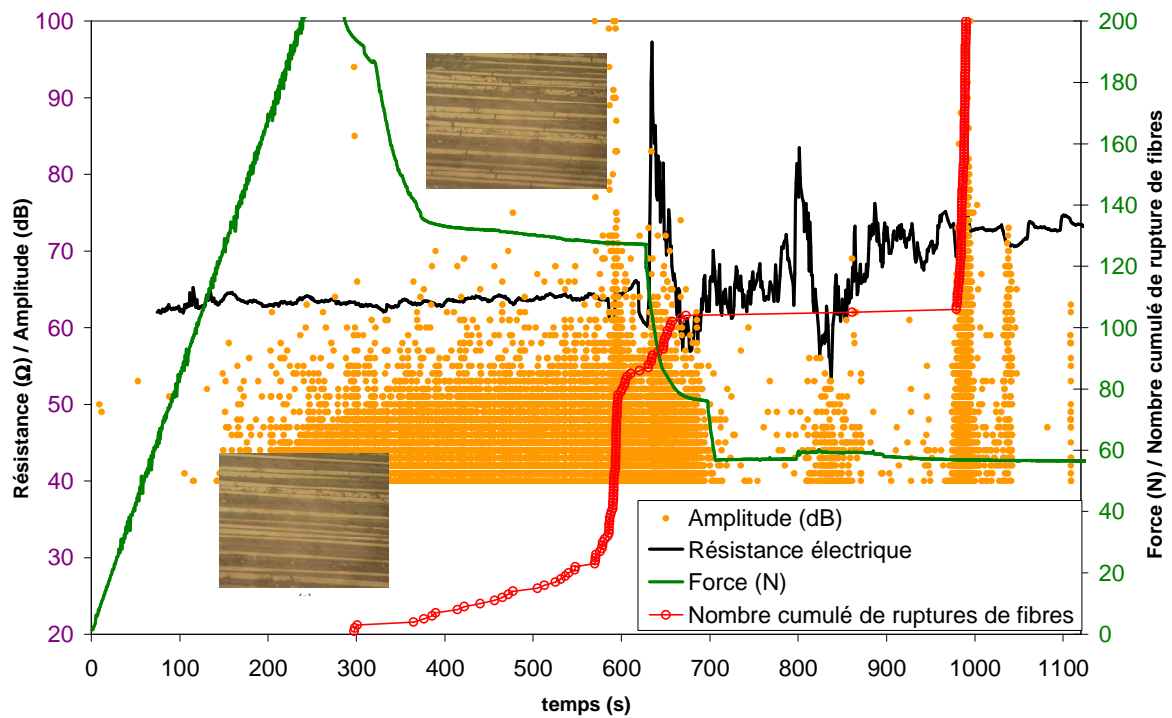
Figure V-17 : Section de l'éprouvette du matériau hybride Micrographie de l'alliage à mémoire de forme incorporé dans le CFRP (éprouvette endommagée)

L'échantillon est dans un premier temps soumis à un chargement à vitesse contrôlée (15N/min) jusqu'à une force correspondant approximativement à 60 % de la contrainte à rupture (Figure V-18). Quelques phénomènes acoustiques de faibles amplitudes relatifs à des endommagements au niveau de la matrice se produisent au fur et à mesure. Pendant cette phase la résistance électrique reste constante et rien n'est observé au microscope optique.

Après l'arrêt du chargement, la charge diminue lentement suite au phénomène de relaxation de contrainte et d'endommagement jusqu'à atteindre une quasi-asymptote. A ce stade, une activité acoustique intense est déjà observée (Figure V-18b) mettant en jeu de nombreux types de défauts : fissures matricielles (faibles amplitudes), décohésions fibre matrice et déchaussements (amplitudes moyennes) ainsi que des ruptures de fibres (grandes amplitudes). L'apparition des premières ruptures de fibres est bien mise en évidence par l'observation micrographique sur la figure V-19 et par la légère augmentation de la résistance électrique.



(a)



(b)

Figure V-18 : Variations la charge, de la résistance électrique, de la température et de l'activité acoustique en fonction du temps s

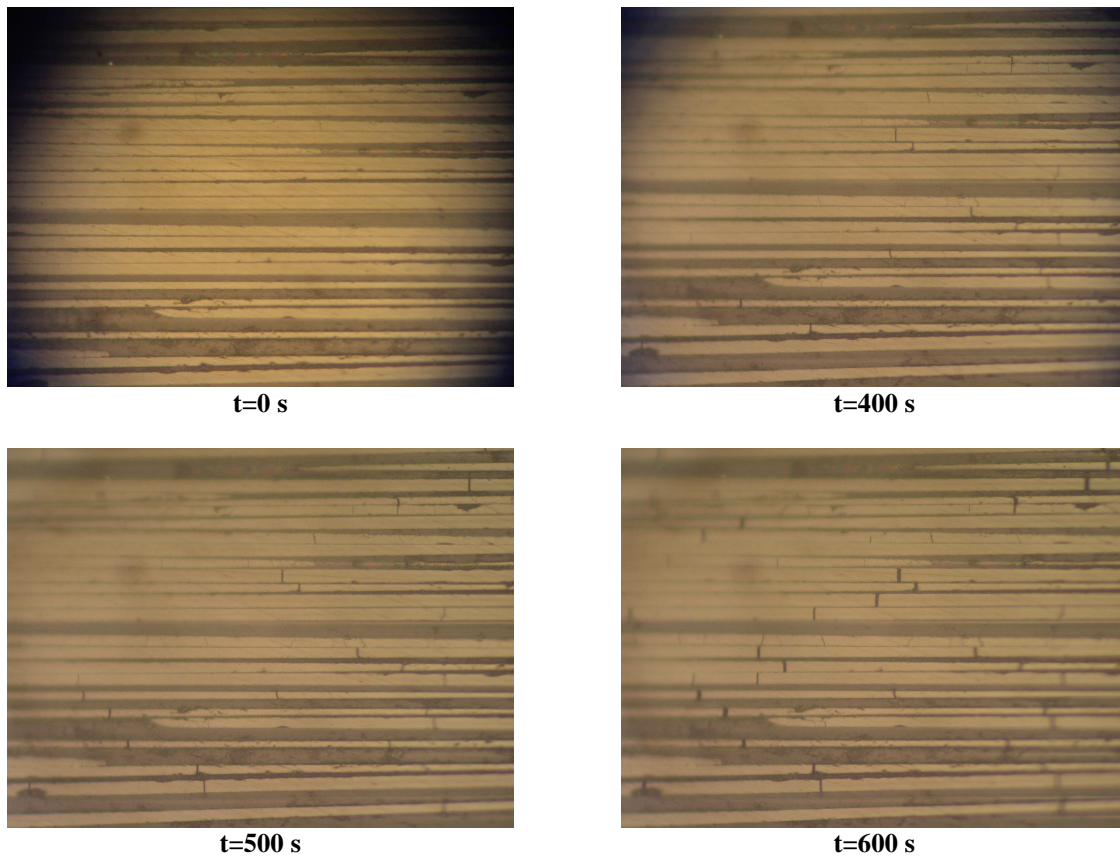


Figure V-19 Observations des microfissures en fonctions du temps

Un phénomène de rupture des fibres par flambement (Figure V-20a) qui résulte d'une combinaison de chargements en compression et en cisaillement a lieu sur la face en compression juste avant 600 s. Il est associé à une augmentation rapide du nombre de signaux acoustiques cumulés associés à la rupture des fibres. La résistance électrique n'est pas ou peu affectée.

L'alliage est activé (par chauffage), juste après. La température de l'alliage (Figure V-18a) est mesurée par un thermocouple inséré dans le composite le plus proche possible des fils d'alliage. Cette activation semble initier un endommagement important caractérisé par une diminution rapide de la charge, même si l'activation ralentit pour une part sa décroissance vers la fin. Ce comportement inattendu est probablement associé à une instabilité mécanique dans le composite engendrant des ruptures de fibres (EA et analyse optique sur la face tendue) et une augmentation rapide de la résistance. En revanche dans la seconde partie de l'activation, la résistance décroît pour atteindre un niveau inférieur à celui de départ. Ce résultat est probablement lié à des réarrangements fibres matrice complexes sur la fibre tendue (Figure V-20b). Néanmoins, le processus d'activation semble bénéfique. Durant la transformation inverse, la charge diminue à nouveau de manière rapide.

Durant une seconde activation, le comportement est approximativement le même avec une augmentation de la résistance au début, suivi par une décroissance au dessous du niveau de départ. Un accident observé sur la courbe de charge est l'effet bénéfique associé à la transformation martensitique.

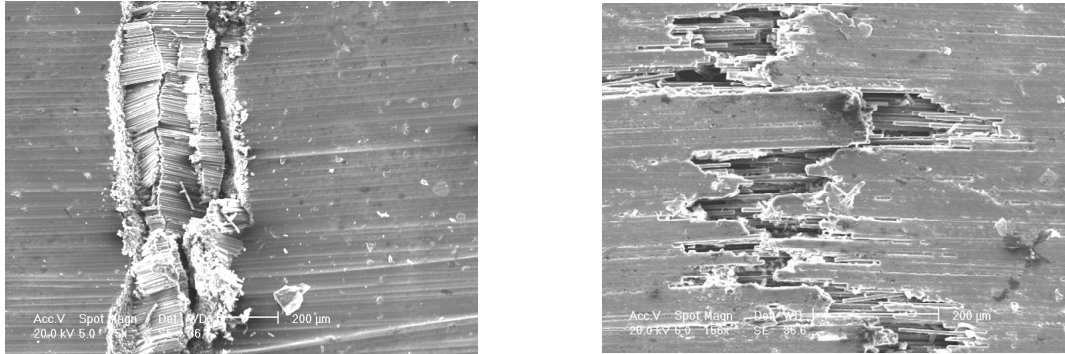


Figure V-20 : Faciès de rupture (a) sur la face en compression ; (b) sur la face tendue de l'éprouvette

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu confirmer l'aspect sensible d'un CFRP dans les processus d'endommagement et ce grâce à la conductivité électrique des fibres de carbone. Cet aspect sensible a été mis en évidence à la fois par un essai de traction sur une mèche de fibres de carbone et de flexion par flambement sur un composite UD. Nous avons dans les deux cas pu corrélérer la mesure de résistance électrique et l'émission acoustique,

Dans la dernière partie nous avons élaboré un matériau hybride CFRP/AMF dans le but qu'il soit à la fois un "observateur" de son état de santé et capable de remédier éventuellement aux endommagements qui s'y produisent. Des essais préliminaires d'activation par fluage en flexion sont encourageants. On observe une rigidification du matériau, l'alliage permettant par chauffage de développer des contraintes capables de s'opposer à la déformation. Cependant l'effet est fortement dépendant du caractère viscoélastique du matériau hôte et donc du temps.

Dans le cas d'échantillons endommagés, la complexité des phénomènes d'endommagement a rendu complexe l'analyse par RE et masqué pour une part l'influence de l'activation de l'alliage. Néanmoins des indicateurs (ralentissement de l'endommagement à certains niveaux, augmentation du niveau de l'endommagement lors de la transformation austénite → martensite) montrent que l'activation par chauffage d'un AMF peut s'opposer à la croissance de l'endommagement.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Les matériaux composites à matrice polymère sont de plus en plus utilisés pour des composants structuraux dans des ensembles technologiques allant du domaine des transports au génie civil du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques, de leur densité réduite, de leur résilience élevée et de leur résistance aux agents corrosifs.

Cependant, compte tenu de leur nature hétérogène et de leurs techniques de réalisation les composites sont exposés à deux types d'endommagement spécifiques pour lesquels les méthodes de contrôle développées pour les matériaux métalliques ne sont pas toujours pertinentes

Dans notre travail, on s'est attaché à prendre en compte l'ensemble du « **cycle de vie** » d'un composite UD à **renfort carbone (CFRP : Carbon Fiber reinforced Polymer) et matrice therm durcissable (résine époxyde)** de l'élaboration jusqu'à la dégradation à long terme et enfin d'étudier la possibilité du contrôle de l'endommagement.

La **fonction sensible** est donc assurée par une partie du matériau lui-même, les **fibres de carbone** du matériau et la fonction **actionneur** par l'insertion d'AMF de type **TiNi (fonction)** qui doit permettre par chauffage de développer des contraintes capables de s'opposer ou au moins de ralentir la progression de l'endommagement. Ces matériaux ont été caractérisés du point de vue thermomécanique dans la première partie.

Nous avons ensuite montré que la conductivité électrique d'un composite UD dépend fortement de la direction du courant par rapport à l'axe des fibres : **La conductivité électrique parallèlement aux fibres** est due aux flux de courant le long des fibres tandis que la **conductivité perpendiculairement aux fibres** est due aux contacts inter-fibres. Les deux conductivités dépendent bien évidemment de la fraction volumique de fibres V_f mais la conductivité transverse est sensible en plus à la microstructure (ondulation, désalignement des fibres, type et nombre de contacts inter-fibres) et n'existe qu'au dessus d'une valeur critique V_c , seuil défini par la théorie de la percolation. Dans le cas des composites étudiés V_c a été trouvé aux alentours de 26 %. Pour les composites industriels, c'est-à-dire pour des valeurs de V_f situées entre 30 et 70%, on se situe donc toujours au-delà du seuil de percolation. La conductivité électrique hors axe des fibres a été déterminée expérimentalement grâce à un montage expérimental spécifique qu'on a mis en place. Ce montage utilise une éprouvette en CFRP sous forme d'un disque, la résistance électrique étant mesurée entre le centre et des points discrets sur le bord du disque. Ces mesures ont permis de conclure que la résistivité en

fonction de l'angle entre fibres et passage du courant, peut-être déduite des valeurs des conductivités mesurées suivant les axes d'isotropie.

Dans le cas des composites à matrice thermodurcissable comme les réseaux époxydes, la phase d'élaboration joue un rôle essentiel dans le comportement à long terme du matériau. La qualité de la matrice, phase liante du composite est, en effet, responsable en particulier du comportement mécanique en fluage lors du chargement hors axes des stratifiés, de la résistance au cisaillement interlaminaire et de la fonction de transfert à l'interface fibre matrice. La qualité du polymère issu du système réactif résine-durcisseur dépend des conditions de formation du réseau tridimensionnel. L'étude de la réticulation des systèmes époxy-amine révèle que la réaction est compliquée par l'interaction de la cinétique chimique et des changements de propriétés physiques. En condition industrielle, il est donc indispensable de veiller à optimiser et de contrôler activement le processus de cuisson lors de l'étape de fabrication des composites à matrice thermodurcissable. Le fait que la conduction électrique transverse des CFRP dépende du taux de contacts interfibre, nous a permis d'utiliser son évolution lors de la transformation des composites à matrice époxy M10 afin de déterminer les processus qui interviennent pendant la polymérisation tels que la gélification et vitrification. Les résultats sont en bon accord avec des essais menés dans les mêmes conditions sur DMA.

Dans la même perspective d'utiliser les constituants du composite même afin de mettre en évidence son aspect sensible, nous avons montré que l'on peut mettre en évidence le début de la gélification par la mesure de la résistance électrique d'alliage à mémoire de forme inséré dans le composite dans la mesure où la transformation de l'alliage se produit dans la zone de gélification. En outre, Il est certain que la détermination des températures de transformation de phases (Martensite/Austénite) obtenues par mesure de résistance électrique, permettent de remonter aux contraintes grâce au diagramme de Clausius-Clapeyron qu'on a pu établir lors de quelques essais préliminaires

Dans la dernière partie nous avons pu confirmer l'aspect sensible d'un CFRP et ce grâce à la conductivité électrique des fibres de carbone pour le suivi d'endommagement en comparant les résultats à des suivis d'émission acoustique.

Enfin nous avons élaboré un matériau hybride CFRP/AMF. Des essais préliminaires d'activation par fluage en flexion sont encourageants. On observe une rigidification du matériau, l'alliage permettant par chauffage de développer des contraintes capables de s'opposer à la déformation. Cependant l'effet est fortement dépendant du caractère

viscoélastique du matériau hôte et donc du temps. Dans le cas d'échantillons endommagés, la complexité des phénomènes d'endommagement a rendu complexe l'analyse par RE et a masqué pour une part l'influence de l'activation de l'alliage. Toutefois, des indicateurs (ralentissement de l'endommagement à certains niveaux, augmentation du niveau de l'endommagement lors de la transformation austénite → martensite) montrent que l'activation par chauffage d'un AMF peut s'opposer à la croissance de l'endommagement.

Bibliographie

ABRY J.C.

«*Suivi in situ d'endommagement dans les matériaux composites carbone/epoxy par mesure des variations de propriétés électriques*»
Thèse de Doctorat : l'Université de Provence, (1998).

ABRY J.C., BOCHARD S., CHATEAUMINOIS., SALVIA M., GIRAUD G.

«*In situ detection of damage in CFRP laminates by electrical resistance measurements*»
Composites Science and Technology, Volume 59, Issue 6, May 1999, Pages 925-935

ABRY J.C., CHOI Y. K., CHATEAUMINOIS A., DALLOZ B., GIRAUD G., SALVIA M.

«*In-situ monitoring of damage in CFRP laminates by means of AC and DC measurements*»
Composites Science and Technology, Volume 61, Issue 6, May 2001, Pages 855-864

AHLSTROM C.

«*Interface fibre de verre/matrice polyépoxy – Introduction d'une interphase à propriétés contrôlées* »
Thèse INSA Lyon, 1991

AIROLDI G., RIVA G.

«*Electric transport properties of NiTi thin wire under applied stress*»
Colloque C8, supplément au Journal de Physique III, Vol.5, pp.C8-623-C8-628, (1995).

AMANOM., OKABE Y., TAKEDA N.

«*Evaluation of Crack Suppression Effect of TiNi SMA Foil Embedded in CFRP Cross-Ply Laminates with Embedded Small-Diameter FBG Sensor*»
JSME International Journal Series A Vol. 48 (2005), No. 4 Special Issue on Recent Advances in Materials and Processing [I] pp.443-450

ANGELIDIS N.

«*Damage sensing in CFRP composites using electrical potential techniques*»
Thèse de Doctorat: Cranfield University (2004)

ANGELIDIS N., IRVING P.E.

«*Detection of impact damage in CFRP laminates by means of electrical potential techniques*»
Composites Science and Technology, Volume 67, Issues 3-4, March 2007, Pages 594-604

ANGELIDIS N., KHEMIRI N., IRVING P.E.

«*Experimental and finite element study of the electrical potential technique for damage detection in CFRP laminates*»
Smart Mater Struct 2005; 14:147–54.

ATIVITAVAS N., FOWLER T J., POTHISIRI T.

«*Identification of Fiber Breakage in Fiber Reinforced Plastic by Low-Amplitude Filtering of Acoustic Emission Data*»
Journal of Nondestructive Evaluation, Vol. 23, No. 1, March 2004

ARAUJO J.C.

«Comportement cyclique de fils en alliage à mémoire de forme Ti-Ni-Cu : analyse électrothermomécanique, dégradation et fatigue par cyclage thermique sous contrainte»
Thèse de Doctorat : INSA de Lyon, (1999).

BALTA J. A., SIMPSON J., MICHAUD V., MANSON A. E., SCHROOTEN J.

«Embedded shape memory alloys confer aerodynamic profile adaptivity»
Smart Materials Bulletin, Volume 2001, Issue 12, December 2001, Pages 8-12

BARRERE C., DAL MASO F.

«Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés»
Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 52 (1997), No. 3, pp. 317-335

BENZEGGAGH M.L., MERAGHNI F.

«Influence de la microstructure sur l'apparition des mécanismes d'endommagements dans les composites à fibres discontinues orientées aléatoirement CFDOA»
Neuvièmes Journées Nationales sur les Composites (JNC 9), Saint-Etienne, 1994, p.275-286

BERTHELOT J.M.

«Relation between Amplitudes and Rupture Mechanisms in Composite Materials»
Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 7, No. 3, 284-299 (1988)

BOLLER C.

« Chapitre 8 Adaptronic Systems in Aeronautics and Space Travel »
Adaptronic & smart structures: Basics, design & applications (2nd Ed.), JANOCHA Hartmut Edt, Springer, 2007

BROWN E. N., SOTTOS N. R., WHITE S. R.

« Fracture Testing of a Self-Healing Polymer Composite »
Experimental Mechanics, 42, pp. 372–379, 2002

BUCKLE J.G., MAYES R.L.

«Seismic isolation: History, application and performance—a world overview»
Earthquake Structures 6 (1990) (2), pp. 161–202.

BUEHLER W.J., WANG F.E.

«A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering»
Vol.1, pp.105-120, (1968).

BUNDE A., DIETRICH W.

«Percolation in Composites»
Chemistry and Materials Science Springer Netherlands, Volume 5, Number 2 / octobre 2000
Pages81-92

BUNSELL A.R., VALENTIN D., BONNIAU P.

«Failure Mechanism discrimination in carbon fibre reinforced epoxy composites»
Composites, Vol.14, N°4, 1983, p.345-351

BUTERA F., CODA A., VERGANI G.

«*Shape memory Actuators for Automotive Application*»
Nanotec IT Newsletter, vol 8, 2007

CARBALLO M., PU Z.J., WU K.H.

«*Variation of electrical resistance and the elastic modulus of shape memory alloys under different loading and temperature conditions*»
J.of Intelligent Materials Systems and Structures, Vol.6, n°4, pp.557-565, (1995).

CAVILLE J.Y.

«*Etude par spectrométrie mécanique de la mobilité moléculaire dans des alliages de polymères non cristallins de compatibilité différente*»
Rapport de thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1987

CAVILLE J Y., SALVIA M., MERZEAU P.

«*Un nouvel outil d'analyse de spectrométrie mécanique : le Micromecanalyser. Application à la caractérisation dynamique des matériaux métalliques polymères et composites*»
Spectra 2000, Vol. 16, n° 133, 1988, pp. 37-45

CEYSSON O.

«*Caractérisation du Comportement en Fluage de Matériaux Composites Carbone/Epoxyde. Etude de l'Endommagement*»
Thèse, Ecole Centrale de Lyon, N°.96-28, (1996).

CEYSSON O., SALVIA M., VINCENT L.

«*Damage mechanisms characterization of carbon fibre/epoxy composite laminates by both electrical resistance measurements and acoustic emission analysis*»
Scripta Mater 1996;34(8):1273–80.

CHAILLEUX E., SALVIA M., JAFFREZIC-RENAULT N., JAYET Y., MAZZOUZ A., SEYTRE G., KASIK I.

«*Cure monitoring of composites using multidetection technique*»
In "Repairing Structures using Composite Wraps", 2003, Hermes Penton Science, pp 267-280

CHAILLEUX E., SALVIA M., JAFFREZIC-RENAULT N., MATEJEC V., KASIC I.

«*In situ study of the epoxy cure process using a fiber optic sensor*»
Smart Materials and Structures", vol.10, 2001, p.1-9

CHEN Q., LEVY C.

«*Active vibration control of elastic beam by means of shape memory alloy layers*»
Smart Materials and Structures **5** (1996), pp. 400–406.

CHI Z., WEI CHOU T., SHEN G.

«*Determination of single fiber strength distribution from fiber bundle testing*»
J Mater Sci 1988; 19:3319-24

CHOI Y.K.

«*Réalisation et caractérisation de composites hybrides verre/epoxy/Ni-Ti adaptatifs*»
Thèse de Doctorat : Ecole centrale de Lyon, (2002).

CHOI Y. K., SALVIA M.

«*Smart Glass Epoxy Laminates with Embedded Ti-Based Shape Memory Alloy*»
Mater.Trans., Vol. 45, pp. 1-5, 2004

CHUNG D. D. L., WANG S.,

«*Carbon fiber polymer matrix composite as a semiconductor and concepts of optoelectronic and electronic devices made from it*»
Smart Mater. Struct., vol. 8, 1999, p.161-166

CHUNYU L., ERIK T. T., CHOU T-W.

«*Effect of nanotube waviness on the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites*»
Composites Science and Technology 68 (2008) 1445–1452

CLAYTON A M.

«*Epoxy Resins: Chemistry and Technology*»
Edition: 2 Publié par CRC Press, 1988

COHEN M., OLSON G.B., CLAPP P.C.

«*On the classification of displacive phase transformation*»
In proceedings of the international conference on the martensitic transformation. Cambridge-Massachussetes (USA), pp.1-11, (1979)

COLEMAN B.D.

«*On the strength of classical fibers bundle*»
J Mech Phys Solids 7 (1958), pp. 60–70

COLOMBINI D., MARTINEZ-VEGA J. J., MERLE G.

«*Influence of hydrothermal ageing and thermal treatments on the viscoelastic behavior of DGEBA-MCDEA epoxy resin*»
Polymer Bulletin 48, 75-82 (2002) Springer-Verlag 2002

COOPER J.B., AUST J., STELLMAN C., CHIKE K., MYRICK M.L., SCHWARTZ R., LONGMIRE M.

«*Raman spectroscopy with a low-cost imaging CCD array*»
Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, Volume 50, Issue 3, March 1994,
Pages 567-575

CROSBY P A., POWELL G R., FERNANDO GF., WATERS D N., FRANCE C M., SPOONCER R C.

«*A comparative study of optical fibre cure monitoring methods*»
SPIE, Vol. 3042, 1997, p141-153

DARBY M.I., FARROW G.J., HUGHE J.D.H.

«*Acoustic emission from single carbon fibres and model microcomposites*»
Journal of Physics D: Applied Physics, 1994, Vol.27, p.644-651

DAVIES W.F.A.

«*The dielectric constant of fibre composites*»
J.Phys. D : App.Phys., 1974, Vol.7, p.120-130

DELAEY L., KRISHNAN R.V., TAS H., WARLIMONT H.

«*Thermoelasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensite transformation*»

J.of Materials Science, Vol 9, pp.1521-1555, (1974).

DE MEESTER P., WEVERS M., VERPOEST I., AERNOUDT E.

«*Analysis of fatigue damage in CFRP epoxy composites by means of acoustic emission: setting up a damage accumulation theory*»

Journal of Acoustic Emission, 1985, Vol.4, N°2-3, p.186-190

DI BENEDETTO T.

«*Prediction of the glass transition temperature of polymers: a model based on the principle of corresponding state*»

J. Polym. Sci., 25(B):1949-1969, 1987

DJABOUROV M.

«*Gelation : a review*»

Polymer international 1991, vol. 25, n°3, pp. 135-143

DONNET J. B., BANSAL R. C.

«*Carbon fibers*»

New-York and Basel, Marcel Dekker Inc. 1984.

DRY C.

«*Procedures Developed for Self-Repair of Polymeric Matrix Composite Materials*»

Composite Structures, 35, pp. 263-269, 1996

DRZAL L.T., RICH M.J., LLOYD P.F.

«*Adhesion of graphite fibres to epoxy matrices I.The role of fibre surface treatment*»

J.Adhesion, 1982, Vol.16, pp. 1-30

EFROS L., SHKLOVSKII B.I.

«*Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant near the Metal-Non-Metal Transition Threshold*»

Physica status solidi (b) Volume 76 Issue 2, 1976, Pages 475 – 485

ELOUNDOU J.P., GERARD J F., PASCAULT J P., BOITEUX G., SEYTRE G.

«*Microdielectric study of epoxy-amine systems: Gelation and relationships between conductivity and kinetics*»

Die Angewandte Makromolekulare Chemie **263** 57–70 (Nr. 4579) 1998a

ELOUNDOU J.P., AYINA O., NGAMVENG J N.

«*Etude comparée de deux systèmes Epoxy-Amine par rhéologie au voisinage du point de gel*»

Eur. Polym. J. Vol. 34, No. 9, pp. 1331±1340, 1998b

ENNS J., GILLHAM J.

«*Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram: modeling the cure behaviour of thermoset*»

Journal of applied polymer science, 28: 2567-2591. 1983

EUCKEN S., DUERIG T. W.

«*The effects of pseudoelastic prestraining on the tensile behaviour and two way shape memory effect in aged NiTi*»

Acta metallurgica, Vol.37, pp.2245-2252, (1989).

FAVRE J.P.

«*Interface dans les composites fibreux*»

Techniques de l'ingénieur 1992

FAVRE J.P., JACQUES D.

«*Stress transfer by shear in carbon fibre model composites*»

Journal of Material Science, 1990, Vol.25, p.1373-1380

FISCHER A., SCHLOTHAUER K., PFITZMANN A., SPEVACEK J.

«*Carbon-13 liquid- and solid-state nuclear magnetic resonance and infra-red studies of amine-cured epoxy resins*»

Polymer, Volume 33, Issue 7, 1992, Pages 1370-1373

FLANDIN L., HILTNER A., BAER E.

«*Interrelationships between electrical and mechanical properties of a carbon black-filled ethylene-octene elastomer*»

Polymer 42 (2001) 827-838

FU X., LU W., CHUNG D.D.L.

«*Improving the strain sensing ability of carbon fiber reinforced cement by ozone treatment of the fibers*»

Cem. Concr. Res. **28** 2 (1998), pp. 183-187

FURUYA Y.

«*Design and experimental verifications of intelligent materials using shape memory alloys*»

Proceedings of the International Symposium on Microsystems, Intelligent materials and Robots, Sendai, pp. 313-318, 1995

GANDHI M V., THOMSON B. S.

«*Smart materials and structures*»

Chapman et Hall, 1992

GARTON A., DALY J.H.

«*Characterization of the aramid:epoxy and carbon : epoxy interphases*»

Polymer Composite, October, 1985, Vol.6, No.4

GILLHAM J K.

«*Formation and properties of network polymeric systems*»

Polym. Eng. Sci., 19(10) (1979) 676-682.

GILLHAM J K.

«*The Torsion Pendulum: a Technique TBA for Characterizing the Cure and Properties of Thermosetting Systems*»

Polymer International 44 (1997) 262-276

GOBIN P.F., ODORICO J.,

«*Matériaux intelligents*», *Lettres des programmes interdisciplinaires de recherche du CNRS*, PIRMAT novembre (1991)

GOBIN P.F., SALVIA M., BABOUX J.C., GODIN N., JAYET Y.

«*Global approach of the health monitoring concept*»
1st Structural Health Monitoring Conference 2002, keynote presentation, Paris, pp. 13-20, 2002

GRAESSER E.J., COZZARELLI F.A.

«*Shape memory alloys as new materials for aseismic isolation*»
ASCE—*Journal of Engineering Mechanics* **117** (1991) (11), pp. 2590–2608

GRANDO J.

«*Faisabilité et modélisation de matériaux à propriétés adaptatives. Cas de composites hybrides verre-epoxy renfermant des alliages à mémoire de forme*»
Thèse de Doctorat : Ecole centrale de Lyon, (1995).

GREENWOOD J.H., LEBEDAT S., BERNASCONIT J.

«*The anisotropic electrical resistivity of a carbon fibre reinforced plastic disc and its use as a transducer*»
Journal of Physics E: Scientific Instruments Volume 8 (1975).

GUEMES A.,

«*Fiber-Optic Sensors*» «*Structural Health Monitoring*»
(livre, chapitre 3) , Editeur D. Balageas, ISTE, 2006, p.225 – 285

GUENIN G.

«*Alliage à mémoire de forme*»
Techniques de l'ingénieur, Vol.M-530, (1996).

GUPTA V.B., DRZAL L.T., LEE C.Y.C., RICH M.J.

«*Temperature dependence of some mechanical properties of a cured epoxy resin system*»
Polymer engineering and science, Vol.25, N°13, 1985, P.812-823

HAMSTAD M.A., MOORE R.L.

«*Acoustic emission from single and multiple Kevlar filament breaks*»
Journal of composite materials, 1986, Vol.20, p.46-66

HAOURIKI M.

«*Contribution à l'étude de la phase martensitique de l'alliage CuZnAl par la méthode de frottement intérieur*»
Thèse de doctorat :Institut National des Sciences appliquées de Lyon. 1988, 120p

HARSCH M., KARGER-KOCSIS J., HERZOG F.

«*Monitoring of cure-induced strain of an epoxy resin by fiber Bragg grating sensor*»
Journal of Applied Polymer Science Volume 107 Issue 2, Pages 719 - 725

HAMMERSLEY J.M ; BROADBENT S.R

«*Percolation Processes I. Crystals and Mazes*»

Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 53, n. 3, pp. 629-641. 1956

HEBDA D. A.

«*of adaptive graphite epoxy structures with embedded nitinol wires*»

Journal of Intelligent Material Systems and Structures **6**, pp. 220-228, 1995

HERROU J., HARIDOSS S., AUDREN P., RONACH D.

«*Compensation temperature in low density polyethylene β and γ relaxations as determined by thermally stimulated depolarization measurements*»

Journal of Applied Physics **54** (1983) 4439

HSIEH T. H., HO K. S.

«*Variation in dielectric properties of an epoxy-novolac molding compound during dynamic cure*»

Polym. Eng. Sci. **39**,1335, 1999

HUGO J., SOVA M., CIZINSKY J

«*Creep and creep damage of glass fibre reinforced polypropylene*»

Composite structures, Vol **24**, 1993, pp 233-244

HWANG D., SHIMAMOTO A.

«*Crack Inhibition Effect of Tini Fiber Reinforced Cfrp Composite*»

Experimental Analysis of Nano and Engineering Materials and Structures Proceedings of the 13th International Conference on Experimental Mechanics, Alexandroupolis, Greece, July 1–6, 2007

JACKSON C.M., WAGNER H.J., WASILEWSKI R.J.

«*55-Nitinol -The alloy with a memory : its physical metallurgy, properties and applications*»

National Aeronautics and Space Administration, Washington, USA, p.83, Report N° NASASP

5110, (1972).

JAYET Y., BABOUX J., GUY P.

«*The piezoelectric implant method:implementation and practical application*»

Proceedings of 4th ESSM and 2nd MIMR Conference, Harrogate IOP Publishing,1998, p.505-510.

JOY T., STRIEDER W.

«*Percolation in a thin ply of unidirectional composite*»

J.Composie Materials, Vol. **13** (1979)

JUNG D., HEGEMAN A., SOTTOS N. R., Geubelle P.H.,White S.R.

«*Self-healing composites using embedded microspheres*»

Vol. MD-80, *The American Society for Mechanical Engineers (ASME)*, pp. 265-275,1997

KANDER R.G., VERMA R.K., HSIAO B.S.

«Acoustic emission monitoring of damage using high amplitude gains in carbon fibre reinforced poly(ether ketone ketone)»

Journal of Material Science Letters, Vol.13, 1994, p.438-442

KADDOUR A.S., AI-SALEHI F.A.R., AI-HASSANI S.T.S., HINTON M.J.

«Electrical resistance measurement technique for detecting failure in CFRP materials at high strain rates»

Composites Science and Technology, Vol.51, pp.377-385, (1994).

KAORI Y., YOSHIHIRO K.

«Development and experimental consideration of SMA/CFRP actuator for vibration control»

Sensors and Actuators A: Physical, Volume 122, Issue 1, 29 July 2005, Pages 99-107

KARGER-KOCSIS J., CZIGANY T.

«Determination of the damage zone size in textile fabric reinforced polypropylène composites by locating the acoustic emission»

Polymers et Polymer Composites, 1993, Vol.1, N°5, p.329-339

KIRKPATRICK S.

Rev. Mod. Phys. 45 574-88 1973

KRANBUEHL D., HOOD D., WANG Y., BOITEUX G., STEPHAN F., MATHIEU C., SEYTRE G., LOOS A., Mc RAE D.

«In situ monitoring of polymer processing properties»

Polymers for Advanced Technologies, 1997, 8, p. 101

LARGE T. B.

« Etude du comportement en fatigue de composites carbone/époxy : rôle de l'interface)

Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon 1994

LAU K. T., ZHOU L. M., TAO X. M.

«Control of natural frequencies of a clamped-clamped composite beam with embedded shape memory alloy wires»

Composite Structures, 2002, 58, pp. 39-47

LEE C Y-C., GOLDFARB I J.

«Torsion Impregnated Cloth Analysis (TICA): A Forced Torsion Technique to Study Resins Supported by Inert Substrate»

POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, MAY, 1981. Vol. 21, No. 7

LIN H.C., WU S.K.

«The tensile behavior of a cold-rolled and reverse transformed equiatomic TiNi alloy»

Acta metall. Mater. Vol.42, No.5, pp.1623-1630, (1994).

LIU D., FLECK N.A., SUTCLIFFE M.P.F.

«Compressive strength of fiber composites with random fiber waviness»

Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol.52, pp. 1481 - 1505. 2004

LOPEZ-CUELLAR E.

« *Fatigue par cyclage thermique sous contrainte de fils à mémoire de forme Ti-Ni-Cu après différents traitements thermomécanique* »

Thèse : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002

MAISTROS G M., PARTRIDGE I K.

« *Dielectric monitoring of cure in a commercial carbon-fibre composite* »

Composites Science and Technology 53 (1995) 355-359

MALLICK P.K.

« *FIBER REINFORCED COMPOSITES Materials, Manufacturing and Design* »

CRC Press Taylor&Francis group

MELTON K.N., MERCIER O.

« *The mechanical properties of NiTi-Based shape memory alloys* »

Acta Metallurgica, Vol.29, pp.393-398, (1981).

MERCIER O., TOROK E.

« *Mechanical properties of the cold-worked martensitic NiTi type alloys* »

In proceedings of the international conference on the martensitic transformation. Leuven, Belgium, (1982). Journal de physique, colloque C4, supplément au n°12, Tome 43, pp.C4-267 - C4-272, (1982).

MEZZANOTTI F., SALVIA M.

« *Actuation properties of adaptable hybride composites with embedded wires of shape memory alloys* »

Paper presented at 4th ESSM and 2nd MIMR conférence, Harrogate, pp.349-355, 6-8 july (1998).

MINOSHIMA K., KOMAI K., SHIBUTANI T.

« *Investigations of the fracture mechanisms of Carbo / Epoxy Composites by AE signal analysis* »

JSME International Journal, Serie I, Vol.34, N°3, 1991, p.381-388

MIYAZAKI S., WAYMAN C.M.

« *The R-phase transition and associated shape memory mechanism in TiNi single crystals* »

Acta metallurgica, Vol.36, pp.181-192, (1988).

MORIN M., GUENIN G., GOBIN P.F.

« *Internal friction of single and polyvariant martensites of CuZnAl* »

Journal de physique, 1982, vol. 43 pp. 685-689.

MURTHY C.R.L., BHAT M.R.

« *Fatigue damage stages in unidirectional glass fibre / epoxy composites: identification through acoustic emission technique* »

International Journal on Fatigue, 1993, Vol.15, N°5, p.401-405

MUTO N., ARAI Y., SHIN S. G., MATSUBARA H., YANAGIDA H., SUGITA M., NAKATSUJI T.

«Hybrid composites with self-diagnosing function for preventing fatal fracture»

Composites Science and Technology, vol. 61, n°6, p. 875-883. 2001

MUTO N., YANAGIDA H., NAKATSUJI T., SUGITA M., OHTSUKA Y., ARAI Y.,

«Design of intelligent materials with self diagnosing function for preventing fatal fracture»

Smart Mat. Struct., vol. 1, 1992, p. 84-90.

NAM T.Y., SABURY T., NAKATA Y., SHIMIZU K.

Mater Trans JIM 1990;31:1050.

NETRAVALI A.N., TOPOLESKI L.T.T., SACHSE W.H., PHEONIX S.L.

«An acoustic emission technique for measuring fibre fragment length distributions in the single-fiber-composite test»

Composites Sciences and Technology, 1989, Vol.36, p.13-29

NI Q-Q., ZHANG R-X., NATSUKI T., IWAMOTO M.

«Stiffness and vibration characteristics of SMA/ER3 composites with shape memory alloy short fibers»

Composite Structures 79 (2007) 501–507

NYE J.F.

*«Propriétés physiques des cristaux : Leur représentation par des tenseurs et des matrices
Physical properties of crystals»*

Dunod 1961

OLIVIER R., COTTU J. P., FERRET B.

«Effects of cure cycle pressure and voids on some mechanical properties of carbon/epoxy laminates»

Composites 26: 509-515. 1995

OTSUKA K., REN X.

«Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys»

Progress in Materials Science, Volume 50, Issue 5, July 2005, Pages 511-678

PARK J.M., KONG J.W., KIM D.S., LEE J.R.

«Non-destructive damage sensing and cure monitoring of carbon fiber/epoxyacrylate composites with UV and thermal curing using electro-micromechanical techniques»

Composites Science and Technology 64 (2004) 2565–2575

PARK J.M., LEE S.I., CHOI J.H.

«Cure monitoring and residual stress sensing of single-carbon fiber reinforced epoxy composites using electrical resistivity measurement»

Composites Science and Technology, Volume 65, Issues 3-4, March 2005, Pages 571-580

PARK J.B., OKABE T., TAKEDA N., CURTIN W.A.

«Electromechanical modelling of unidirectional CFRP composites under tensile loading condition»

Composites: Part A, 33(2), pp: 267-275, 2002

PASCAULT J.P., SAUTEREAU H., VERDU J., WILLIAMS R J J.
«*Thermosetting Polymers*, Plastics Engineering Series/64, Marcel»
Dekker, New York (2002).

PEREZ J.
«*Matériaux non cristallins et science du désordre*»
PPUR presses polytechniques, 2001

PERRET P.
«*Caractérisation des réseaux polyépoxy. Etude des zones interfaciales dans les composites unidirectionnels fibres de carbone / matrice polyépoxy DGEBA-DDM*»
Rapport de thèse, Université Claude Bernard, Lyon I, 1988

PERRISSIN I., JAYET Y.
«*Simulated and experimental study of the electric impedance of a piezoelectric element inserted in a viscoelastic medium*»
Ultrasonics, 1994, 32, n°2, 107

PICHAUD S., DEUTEUTRE X., FIT A., STEPHAN F., MAAZOUZ A., PASCAULT J.P.,
«*Chemorheological and dielectric study of epoxy-mine for processing control*»
Polymer international vol. 48, 1999, p.1205-1218

PIERSON H. O.
«*HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES Properties, Processing and Applications*»
NOYES PUBLICATIONS (1994)

POISSON N., LACHENAL G., SAUTEREAU H.
«*Near- and mid-infrared spectroscopy studies of an epoxy reactive system*»
Vibrational Spectroscopy 12 (1996) 237-247

PONSOT B.
«*Influence de la matrice sur le comportement à long terme de composites Carbone / Epoxyde*»
Rapport de thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1987

POWELL G.R., CROSBY P.A., FERNANDO G.F., FRANCE C.M., SPOONCER R.C., WATERS D.N.,
«*Optical fibre evanescent wave monitoring of epoxy resins*»
SPIE Volume 2718, 1996, p80-92.

PRADERE C.
«*Caractérisation thermique et thermomécanique de fibres de carbone et céramique à très haute température*»
Doctorat Mécanique - Energétique, ENSAM Bordeaux (2004)

PROUST A., LENAIN J.-C.

«*Caractérisation de la propagation de fissures par émission acoustique = Crack propagation characterization using acoustic emission*»

Traitement thermique ISSN 00410950 CODEN TRTHA 4, 1999, no 318BIS (53p.) (9 ref.)
pp. 15-17

R'MILI M., MOEVUS M., GODIN N.

«*Statistical fracture of E-glass fibres using a bundle tensile test and acoustic emission monitoring*»

Composites Science and Technology, Vol.68, (2008).

RASK O.N., ROBINSON D.A.

«*Graphite as an Imbedded Strain Gauge Material*»

SAMPE Journal, January/February, 1988, p.52-55.

RISSON T.

«*Comportement en fluage de composites à renfort carbone et matrices époxyde et peek*»

Thèse doctorale, l'Ecole Centrale de Lyon (1998)

ROCHAT-RETOURNE N.

«*Etude de l'émission acoustique différée dans les composites carbone / Epoxyde*»

Rapport de thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1991

ROGERS C.A., Liang C., BARKER D.K.,

«*Smart materials, structures and mathematical issues*»

(Rogers C.A. Ed.) Technomic publishing Co. Inc. Lancaster, P.A. 1989 pp39-62

ROUBY D., TESTARD B., FERRY F., FLEISCHMANN F., ROUAIS J.C.

«*Analyse des signaux d'émission acoustique produits dans des stratifiés Carbone / Epoxy T300/5208*»

Quatrièmes Journées Nationales sur les Composites (JNC 4), Paris, 11-13 Septembre 1984,
p.137-154

SAHIMI M.

«*Applications of Percolation Theory*»

Taylor & Francis, 1994

SABURI T., WAYMAN C.M.

«*Crystallographic similarities in shape memory martensites*»

Acta Metallurgica, Vol.27, pp.979-995, (1979).

SALVIA M.

«*Le monde des Matériaux et ses évolutions récentes : Les Matériaux sont-ils intelligents ?* »

Ann. Chim. Sci. Mat., 2004, 29 (6), pp 1-12

SALVIA M., ABRY J.C.,

«*SHM by electric methods*»

Structural Health Monitoring (livre, chapitre V) , Editeur D. Balageas, ISTE, 2006, p.379 - 409

SCHUELER R., JOSHI S.P., SCHULTE K.

«*Conductivity of CFRP as a tool for health and usage monitoring*»

Smart Structures and Materials, SPIE proceedings, 3041, pp: 417-426, 1997

SCHULTE K., BARON C.

«*Load and Failure Analysis of CFRP Laminates by Means of Electrical Resistivity Measurements*»

Composites Science and Technology, **Vol.36**, pp.63-76, (1989).

SCHULTE K., WITTICH H.

«*The Electrical Response of Strained and/or Damaged Polymer matrix Composite*»

Proc. of the 10th International Conference on Composite Materials (ICCM-10), K.Street & A.Poursartip Eds, **Vol.5**, pp.315-325, (1995)

SERGIENKO S A.

«*Thermal dependence of electric conductivity in thermoplastic composites*»

Mekhanika Kompozitnykh Materialov, Vol. 31, No. 4, pp. 526–532, 1995.

SERIER A., PASCAULT J P., MY L T.

«*Reactions in aminosilane-epoxy prepolymer systems I. Kinetics of epoxy-amine reactions*»

Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry Volume 29 1991, Pages 209-218

SHIMAMOTO A., OHKAWARA H., NOGATA F.

«*Enhancement of Mechanical Strength by Shape Memory Effect in TiNi Fiber Reinforced Composite*»

Advances in Fracture and Damage Mechanics II, Edited by M. Guagliano and M. H. Aliabadi, 2001, pp. 343-348,

SHIMAMOTO A., ZHAO H.Y., ABE H.

«*Fatigue crack propagation and local crack-tip strain behavior in TiNi shape memory fiber reinforced composite*»

International Journal of Fatigue 26 (2004) 533–542

SHUANGSHUANG S., JIANG X., SUN G.

«*Pseudo-elastic hysteresis damping characteristics of SMA hybrid composite lamina*»

Volume 23, Number 3 / juin 2008

SHUGO Y., HASEGAWA F., HONMA T.

«*Bull Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy*»

Tohoku University 1981;37:79

SHUI X., CHUNG D. D. L.

«*A piezoresistive carbon filament polymer-matrix composite strain sensor*»

Smart Mater. Struct., vol. 5, 1996, p. 243-246.

SONG G., Ma N., LI H-N.

«*Applications of shape memory alloys in civil structures*»

Engineering Structures 28 (2006) 1266–1274

STAUFFER D., AHARONY A.

«*Introduction to PERCOLATION THEORY 2nd Revised Edition*»

Taylor & Francis, 2003

STEPHAN F., FIT A., DUTEURTRE X.

«*In-Process Control of Epoxy Composite by Microdielectrometric Analysis*»

POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, FEBRUARY 1997, Vol. 37, No. 2

STRUICK L.C.E.

«*Effect of thermal history on secondary relaxation processes in amorphous polymers*»

Polymer, Vol.28, 1987, p.57-68

TAHAR M. Z., DRESSELHAUS M.S., ENDO M.

«*Size effects in electrical properties of benzene-derived graphite fibres*»

Carbon 24(1), pp 67-72, 1986

TAIPALUS R., HARMIA T., ZHANG M.Q., FRIEDRICH K.

«*The electrical conductivity of carbon-fibre-reinforced polypropylene/polyaniline complex-blends: experimental characterisation and modelling*»

Comp Sci and tech 61 (2001) 801-814

TAKAGI T.

«*A concept of intelligent materials*»

Journal of intelligent material systems and structures, Vol 1 Technomic publishing Co. Inc. Lancaster, USA, 1990

TAKEDA N.

«*Development of structural health monitoring systems for smart composite structure systems*»

11th International Conference on Adaptive Structures and Technologies, Nagoya, pp 269-276, 2000

TAKEDA N., N. TAJIMA N., SAKURAI T., KISHI T.

«*Recent advances in composite fuselage demonstration program for damage and health monitoring in Japan Structural Control and Health Monitoring*»

Volume 12 Issue 3-4, Pages 245 – 255, 2005

THIAGARAJAN C., STURLAND I., TUNNICLIFFE D., IRVING P.E.

«*Electrical Potential Techniques for Damage Sensing in Composite Structures*»

Proc. of 2nd European Conference on Smart Structures and Materials, pp.128-131, (1994).

TODOROKI A., OMAGARI A., SHIMAMURA Y., KOBAYASHI H.

«*Matrix crack detection of CFRP using electrical resistance change with integrated surface probes*»

Composites Science and Technology 66 (2006) 1539–1545

TODOROKI A., TANAKA Y.

«*Delamination identification of cross-ply graphite/epoxy composite beams using electric resistance change method*»

Composites Science and Technology, Volume 62, Issue 5, April 2002, Pages 629-639

TODOROKI A., UEDA M., Hurano Y.

«*Strain and damage monitoring of CFRP laminates by means of electrical resistance*»
Journal of solids mechanics and materials engineering”, vol 1, n° 8, 2007

TODOROKI A., YOSHIDA J.

«*Electrical resistance change of unidirectional CFRP due to applied load*»
JSME Int J A 2004; 47(3):357–64.

TREPPMANN D., HORNBOGEN E.

«*On the influence of thermomechanical treatments on shape memory alloys*»

In proceedings of the IV european symposium on martensitic transformations. Enschede - The Netherlands, 1997.

Journal de physique IV, colloque C5, supplément au journal de physique III, Vol.7, N°11, pp.C5-211 - C5-220, (1997).

TUNG C. Y. M., DYNES P.J.

«*Relationship between Viscoelastic Systems*»
J. Appl. Polm. Sci., 27, 569-574 (1982).

VAN HUMBEECK J., STOIBER J., DELAY L., GOTTHARDT R.

«*The high damping capacity of shape memory alloys*»
Z Metallkd. 1995. vol 86. n°3. pp. 176-183.

WANG F.E., BUEHLER W.J., PICKART S.J.

J Appl Phys 1965;36:3232.

WANG S., CHUNG D.D.L.

«*Self-sensing of flexural strain and damage in carbon fiber polymer-matrix composite by electrical resistance measurement*»

Carbon, Volume 44, Issue 13, November 2006, Pages 2739-2751

WANG S., FU X., CHUNG D.D.L.

«*Strain sensing using carbon fiber*»
J. Mater. Res. 14 3 (1999)

WANG X., CHUNG, D. D. L.,

«*Continuous carbon fibre epoxy-matrix composite as a sensor of its own strain*»

Smart Materials and Structures, vol. 5, 1996, p 796-800.

WANG X., CHUNG D.D.L.,

«*Short carbon fiber reinforced epoxy coating as a piezoresistive strain sensor for cement mortar*»

Sensors and actuators, A71, 1998, p. 208-212

WATT W., PEROV B.V.

«*Strong Fibres*»

Handbook of composites Volume1, 1985

WAYMAN C.M., DUERIG T.W.

«*An introduction to martensite and shape memory*»
pp.3-20, (1990).

WAYMAN C.M.

«*Phase transformation in NiTi type shape memory alloys*»
Proceedings of the international conference on martensitic transformation, The Japan institute of metals, (1986).

WEISSBER V., SHIKHMANTER G.L., GREEN A.K.

«*The application of shape memory alloy actuators in adaptive structures*»
Tenth International Conference on Adaptive Structures and Technologies, R. Ohayon & M. Bernadou Eds, pp. 229-236, Technomic, Paris, 1999

WEN S., CHUNG D.D.L.

«*Carbon fiber-reinforced cement as a strain-sensing coating*»
Cement and Concrete Research, Volume 31, Issue 4, April 2001, Pages 665-667

WILDE K., GARDONI P., FUJINO Y.

«*Base isolation system with shape memory alloy device for elevated highway bridges*»
Engineering Structures **22** (2000), pp. 222–229

WILLIAMS G., TRASK R., BOND I.

«*A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications*»
Composites: Part A 38 (2007) 1525–1532

WINTER H. H.,

«*Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by g' - g'' crossover?*»
Polym.Eng.Sci., 27:1698-1702, 1987

WOLLANTS P., ROOS J.R., DELAEY L.

«*On the stress dependence of the latent heat of transformation as related to the efficiency of a work performing cycles of a memory engine*»
Scripta Met., Vol.14, pp.1217-1223, (1980).

WU S.K., LIN H.C., YEN Y.C.

«*A study on the wire drawing of TiNi shape memory alloys*»
Materials Science and Engineering A, Vol.215, pp.113-119, (1996).

XIA Z., OKABE T., PARK J.B., CURTIN W.A., TAKEDA N.

«*Quantitative damage detection in CFRP composites: coupled mechanical and electrical models*»
Composites Science and Technology, Volume 63, Issue 10, August 2003, Pages 1411-1422

XU Y., OTSUKA K., NAGAI H., YOSHIDA H., OISHI R., ASAI M., KISHI T.

«*A SMA/CFRP hybrid composite with damage suppression effect at ambient temperature*»
Scripta Materialia 49 (2003) 587–593

XU Y., OTSUKA K., YOSHIDA H., NAGAI H., OISHI R., HORIKAWA H., KISHI T.
«*A new method for fabricating SMA/CFRP smart hybrid composites*»
Intermetallics 10 (2002) 361–369

ZHU S., CHUNG D.D.L.
«*Analytical model of piezoresistivity for strain sensing in carbon fiber polymer–matrix structural composite under flexure*»
Carbon 45 (2007) 1606–1613

ZONGCAI D., QINGBIN L., HONGJUN S.
«*Behavior of concrete beam with embedded shape memory alloy wires*»
Engineering Structures, Volume 28, Issue 12, October 2006, Pages 1691-1697

ZUOGUANG M X., GU Z Y., LI M., SU Y.
«*A new method to characterize the cure state of epoxy prepreg by dynamic mechanical analysis*»
Thermochimica Acta Volume 487, Issues 1-2, 10 April 2009, Pages 8-17

ANNEXE I : Mécanismes d'endommagement dans les composites

Le terme d'endommagement regroupe à la fois des modes de dégradations, créés par les sollicitations mécaniques et environnementales ainsi que les défauts intrinsèques dus à la mise en œuvre du matériau : e fibres rompues, désalignement des fibres, mauvaise répartition des fibres (zone plus ou moins riche en résine), porosités, hétérogénéités de structure de la résine (variation de la densité de réticulation des chaînes macromoléculaires), mauvaise adhésion et porosités le long des interfaces fibres/matrice et entre les plis du stratifié,

Les figures I-1 (a) et (b) illustrent respectivement ces différents types de dommages dans les composites unidirectionnels et multidirectionnels.

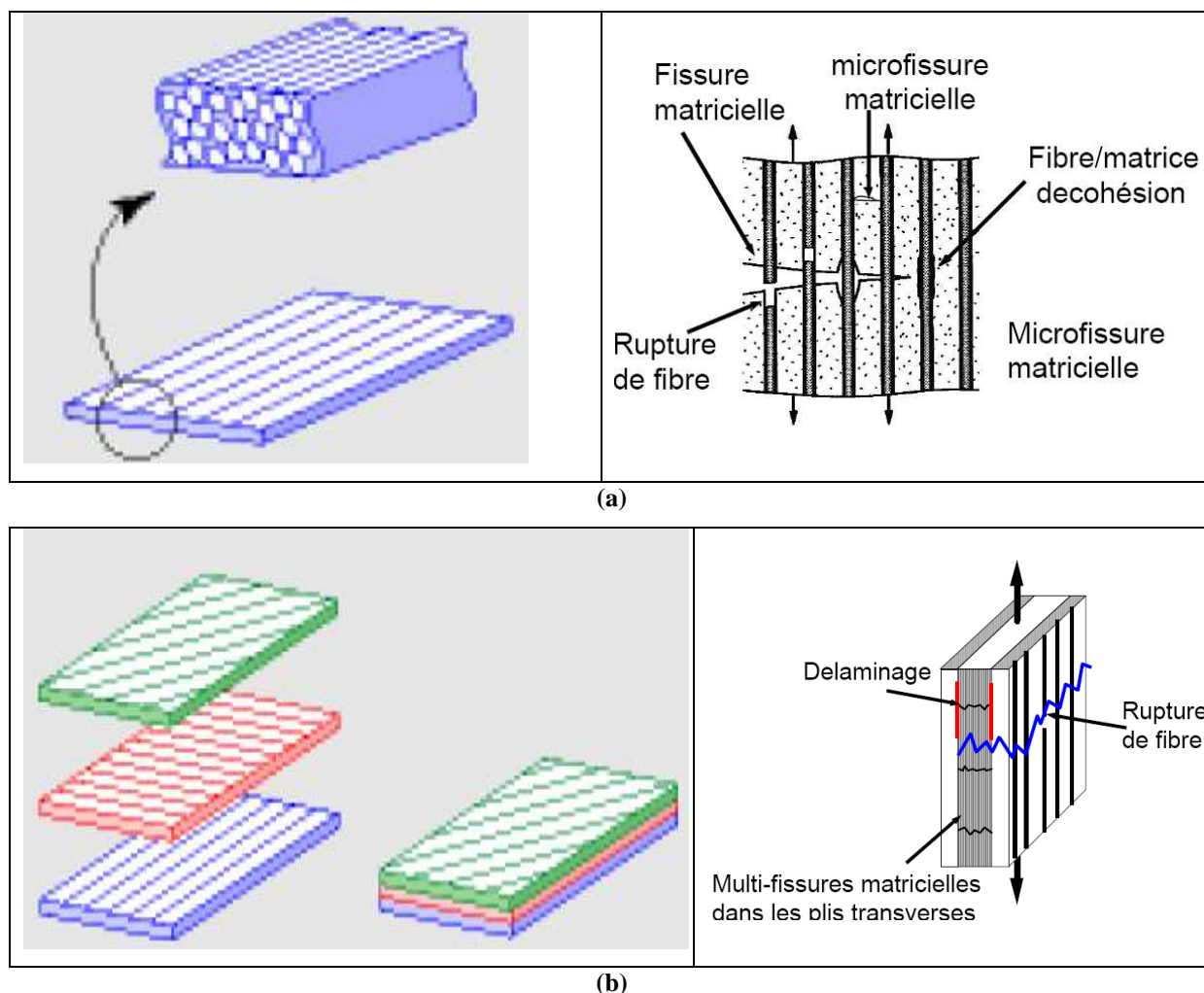


Figure I-1 : mécanismes d'endommagement dans les composites

(a) : unidirectionnels ; (b) : multidirectionnels

- **Fissuration matricielle** : les fissures matricielles commencent par des microfissures qui se développent autour des porosités et des inclusions.

Cette fissuration se propage perpendiculairement à la direction de sollicitation et peut engendrer une décohésion fibre-matrice.

- **Décohésion fibre-matrice** : la décohésion se produit dans l'interface ou s'effectue le transfert de charge entre fibre et matrice, dans le cas des composites unidirectionnels, cette décohésion est étroitement liée à la qualité de l'interface.
- **Rupture de fibres** : la rupture se produit lorsque la contrainte supportée par une fibre atteint sa contrainte à la rupture, ce sont surtout les plis les moins désorientés par rapport à la sollicitation qui sont les plus affectés.
- **Délamination** : ce type d'endommagement se produit majoritairement dans le cas des composites multidirectionnels, mais peut apparaître aussi dans le cas des matériaux UD suivant le type de sollicitation (flexion). Il se manifeste par une propagation de fissures interlaminaires.

ANNEXE II : Présentation du DMA

Le DMA (de l'anglais Dynamic Mechanical Analysis) est appelé aussi viscoanalyseur ou analyseur mécanique dynamique, cet instrument est dédié à l'étude et à la caractérisation des propriétés mécaniques de matériaux généralement viscoélastiques en particulier les polymères



Figure II-1 : Aperçu du DMA

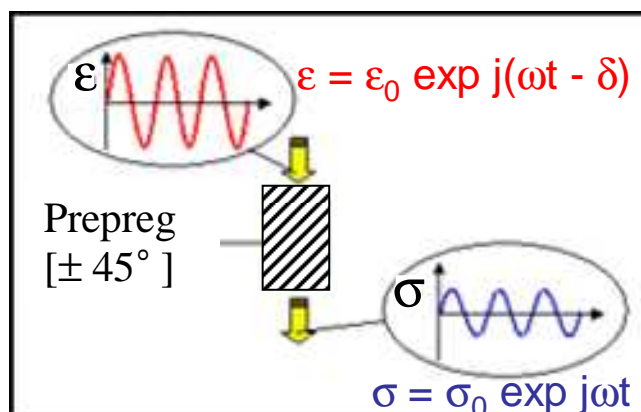
Il permet de déterminer en particulier :

- le module complexe d'Young (noté E^*) ou de Coulomb (G^*), en fonction principalement de la température et de la fréquence d'excitation ;
- le facteur d'amortissement (ou facteur de perte), tangente delta ($\text{tg}\delta$), en fonction de la température et de la fréquence ;
- la température de transition vitreuse (T_g) qui dépend de la fréquence. Le viscoanalyseur est l'appareil le plus sensible pour la détermination de T_g .

Ces grandeurs physiques sont des caractéristiques intrinsèques du matériau. Lors d'un essai mécanique dynamique, un échantillon subit une déformation oscillatoire. La contrainte résultante de l'échantillon est mesurée.

Contrairement aux métaux et aux matériaux structuraux rigides, les polymères présentent des modules d'élasticité et des facteurs de perte qui varient fortement avec la température et la fréquence. Par ailleurs, ces propriétés dynamiques dépendent beaucoup de

leur composition et du procédé de fabrication. La technique DMA permet dès lors de caractériser finement un échantillon de matériau viscoélastique.



Celle-ci représente un outil d'évaluation bien adapté aux polymères. Elle s'intègre à l'ensemble des méthodes d'Analyse Thermique (DSC, thermodilatométrie...).

Les applications du viscoanalyseur sont nombreuses et concernent différents secteurs d'activité : acoustique ; industrie textile, papetière, agroalimentaire ; transports (pneumatiques, sièges, insonorisants, adhésifs, matériaux composites...) ; recherche et développement, etc.

ANNEXE III : Caractérisation des fils TiNiCu dans un état martensitique après un recuit à 425°C

➤ *Caractérisation en traction :*

Les fils de NiTi ont été mis en forme par filage à froid. Les traitements de recuit permettent de réorganiser et d'éliminer des défauts dans le fil de NiTi. La figure III-1 présente les courbes contrainte-déformation obtenues sur l'alliage brut de livraison et recuit à 425°C pendant 1 heure. Les essais sont réalisés avec une vitesse de déplacement constante de 2mm/min à température ambiante jusqu'à la rupture. Le comportement global du fil TiNiCu est tout à fait en accord avec celui qui est présenté dans la littérature (MERCIER O. et al. 1982 ; LIN H.C. et al.1994 ; ARAUJO C.J. 1999). Durant le traitement de recuit à 425°C pendant 1h, les dislocations sont réarrangées et partiellement éliminées. Après le traitement, il subsiste à la température ambiante une fraction faible d'austénite résiduelle et on peut penser qu'elle se déstabilise à la limite pseudoélastique (σ_R^M). A partir de cette valeur, le quasi plateau observé est associé à la réorientation des variantes de martensite sous l'effet de la contrainte externe. Les zones suivantes peuvent être attribuées très raisonnablement à la déformation réversible de la martensite orientée jusqu'à la limite d'écoulement plastique ou d'écrouissage (σ_Y^M) suivi de la déformation plastique. Le plateau horizontal de réorientation des variantes de martensite n'est pas observé pas lorsque l'échantillon n'a subi aucun traitement thermique. Pour l'échantillon traité le plateau apparaît à partir d'une contrainte d'environ 87 MPa (σ_R^M) et la déformation plastique à la contrainte de 580 MPa (σ_Y^M).

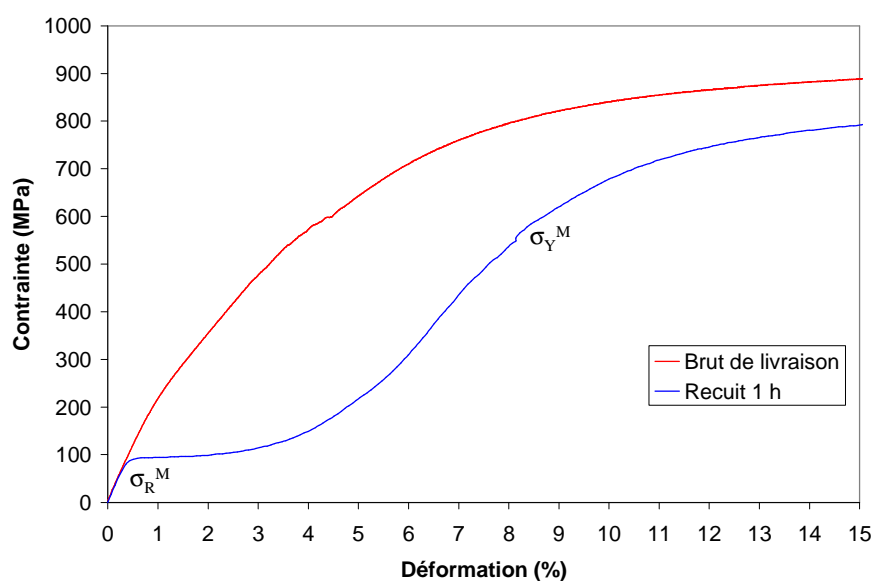


Figure III-1 : Courbes effort - déformation réalisées sur des échantillons à l'état brut (a) et à l'état recuit 1h (b)

➤ *Détermination des températures de transformation par mesure de résistance électrique sous contrainte nulle de l'alliage recuit 1h à 425°C:*

La mesure de la résistivité (ou de la résistance électrique) en fonction de la température est classiquement utilisée pour la détermination des température de transformation des alliages à mémoire de forme. En effet, la résistivité de l'alliage dépend du pourcentage d'austénite. Les températures de transformation sont déterminées par la méthode des tangentes (figure III-2).

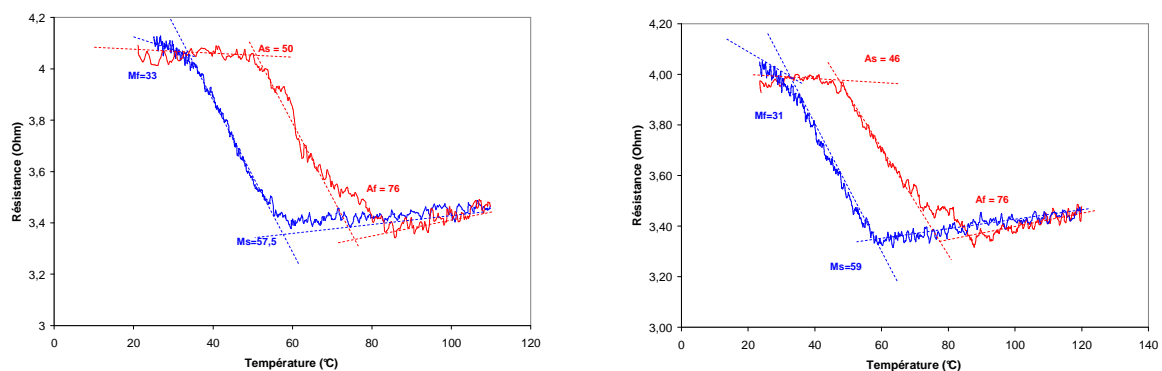
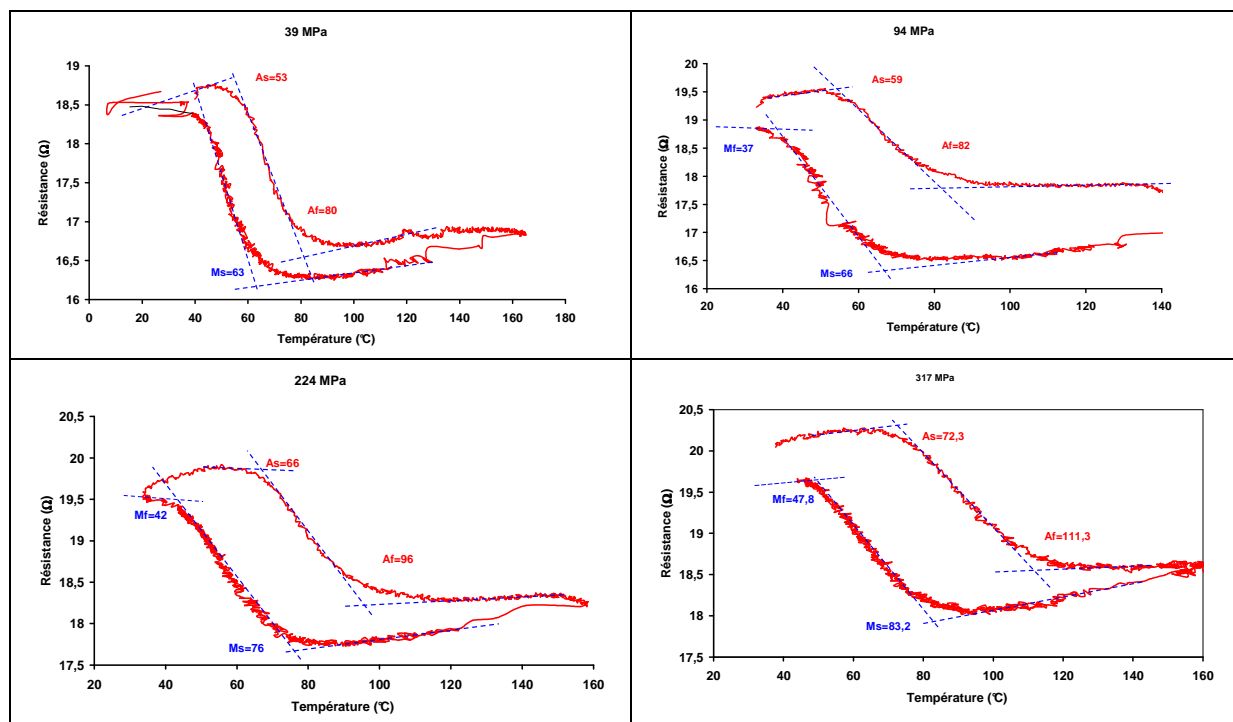


Figure III-2 : Courbes résistance-température réalisées sur des échantillons à l'état recuit 1h sous contrainte nulle

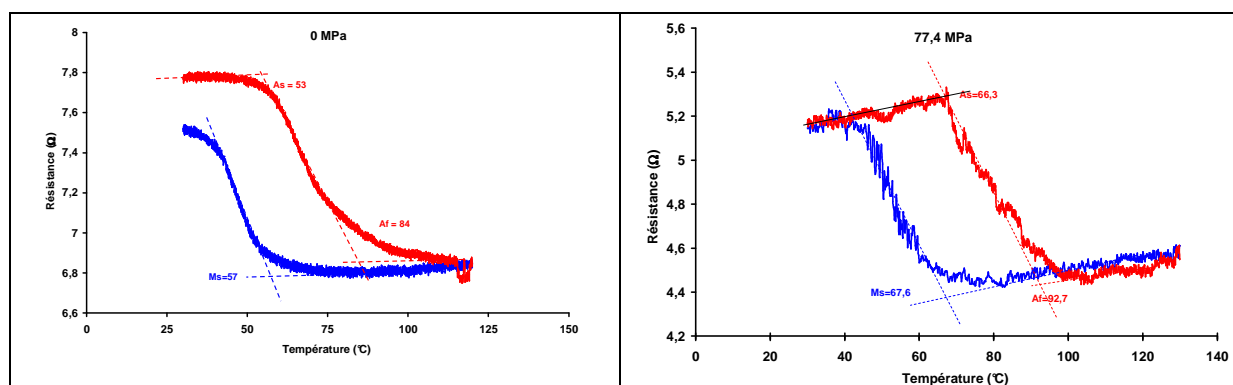
ANNEXE IV : Différentes méthodes de caractérisation thermodynamique de l'alliage éduqué

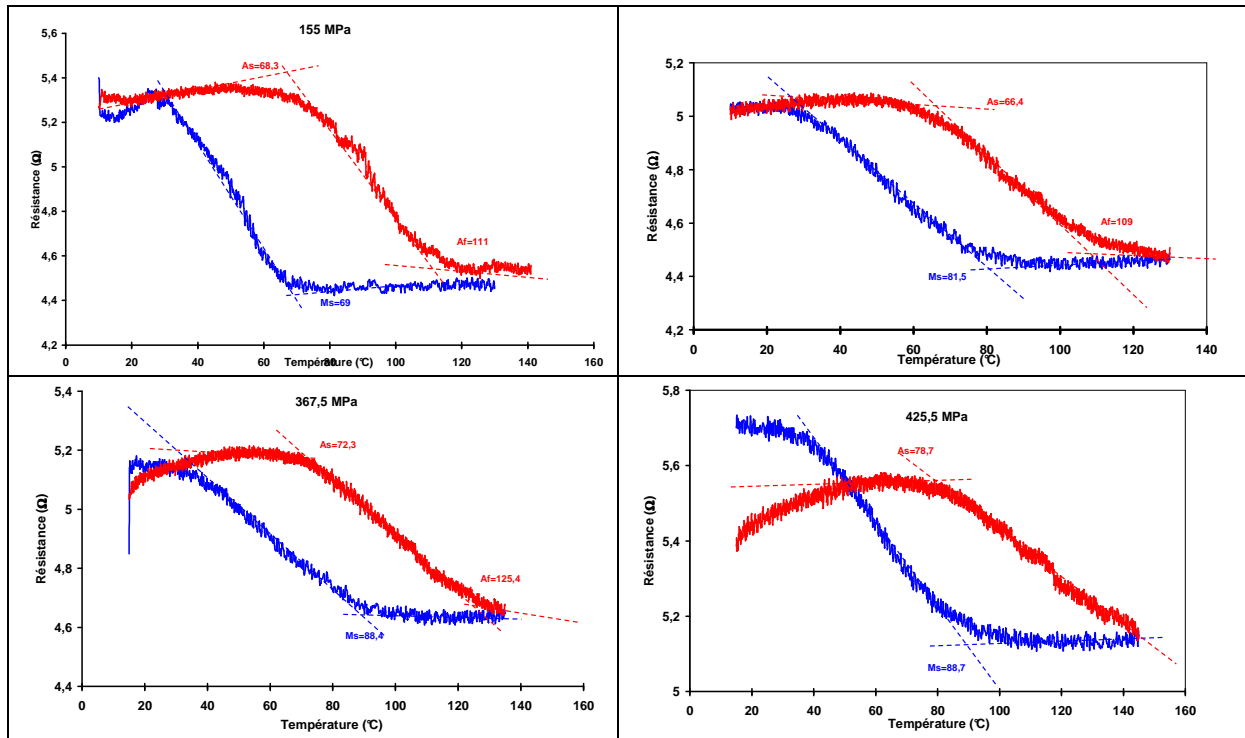
Courbes d'hystérésis en résistance et en déplacement en fonction de la température, obtenues par trois méthodes, pour la détermination des températures de transformation de phase de l'AMF :

- Mesure de la résistance d'un fil contraint dans un four en montée et descente en température :

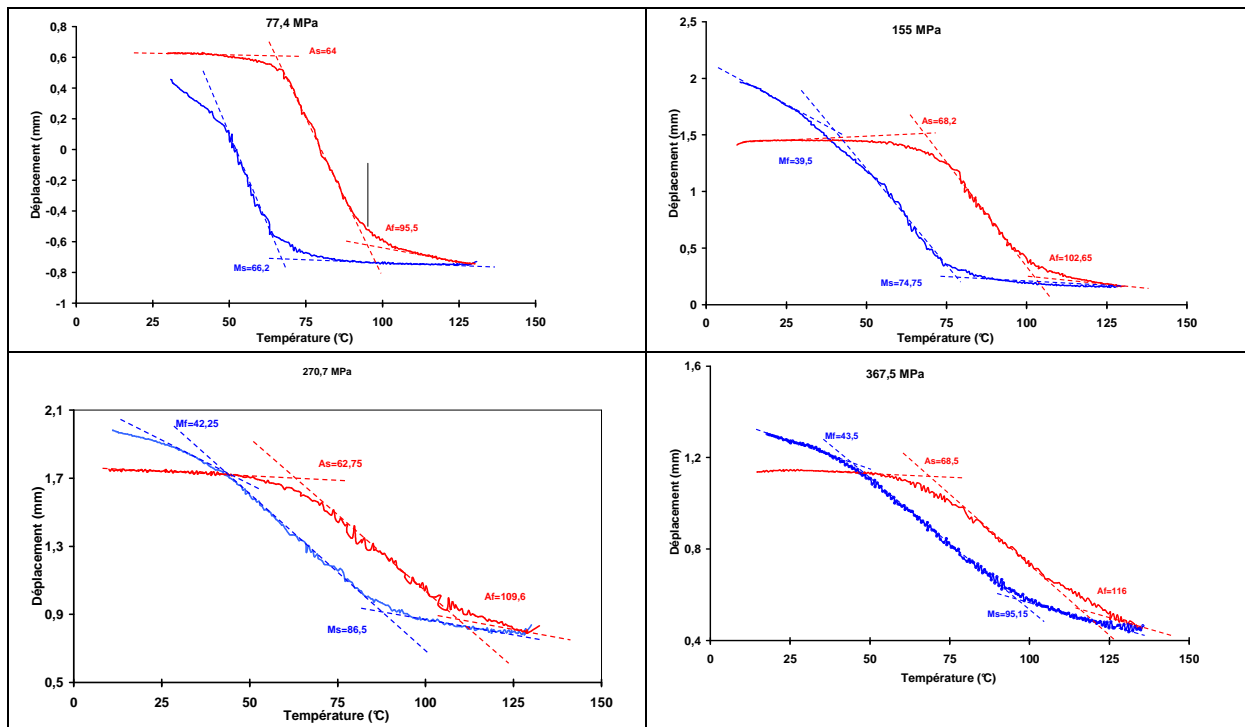


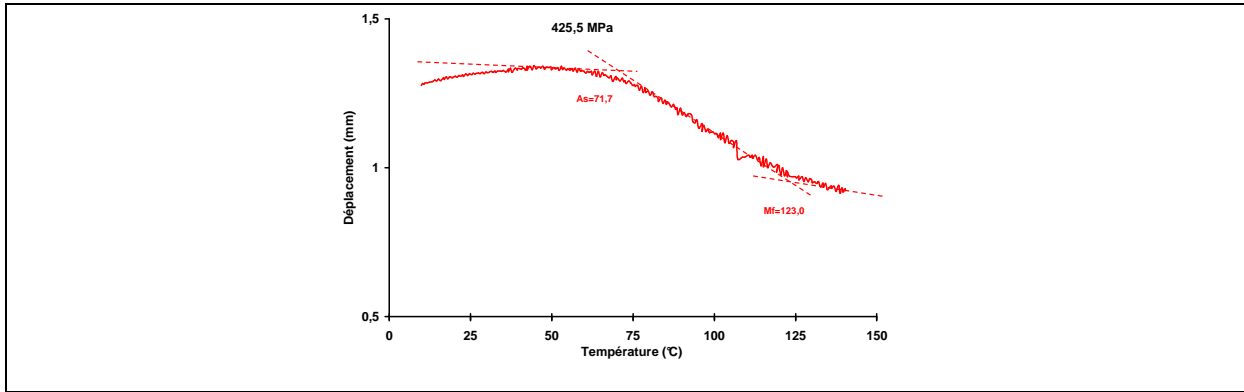
- Mesure de la résistance d'un fil contraint par DMA en montée et descente en température :





3. Mesure du déplacement d'un fil contraint par DMA en montée et descente en température :





ANNEXE V : Influence des électrodes sur la mesure de la résistance électriques au cours d'un cycle de température

1-Evolution de la résistance des électrodes dans le domaine de température balayé

L'évolution de la résistance électrique de l'électrode, de longueur 200mm, a été déterminée de l'ambiante jusqu'à 120°C (figure V-1)

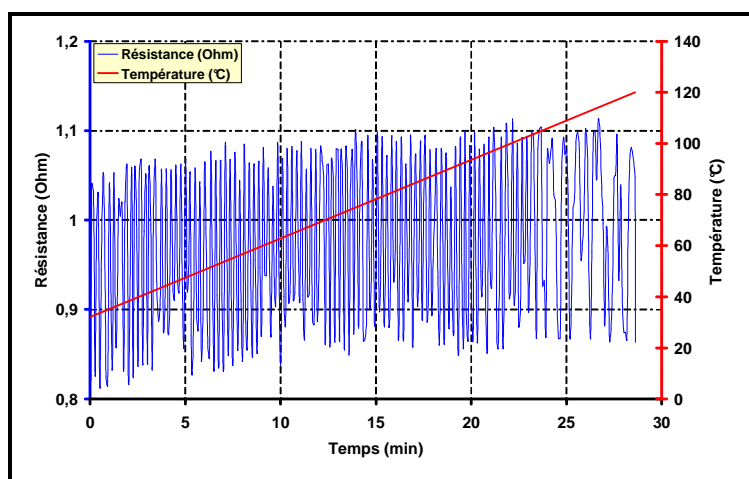


Figure V-1 : Evolution de la résistance électrique de l'électrode seule en fonction de la température

Cette figure montre que l'évolution de la résistance de électrode seule, en plus d'être faible n'évolue pas dans la gamme de température considérée..

2-Influence du contact' électrode/composite

Afin de vérifier que les processus observés par la mesure de la résistance électrique transverse ne sont pas entachés d'erreur du fait de la modification des contacts électriques au cours de la polymérisation, un échantillon à été préparé avec des zones prépolymérisées au niveau des prises d'information (Figure V-2):

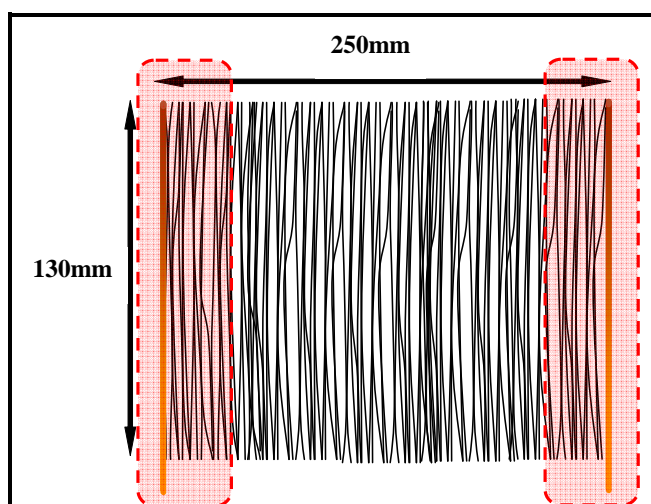


Figure V-2 : Echantillon servant pour l'étude de l'influence des contacts entre électrodes et fibres de carbone

On procède ensuite à un cycle thermique étagé : 2h 80°C et 2h 120°C Les résultats sont illustrés figure V-3.

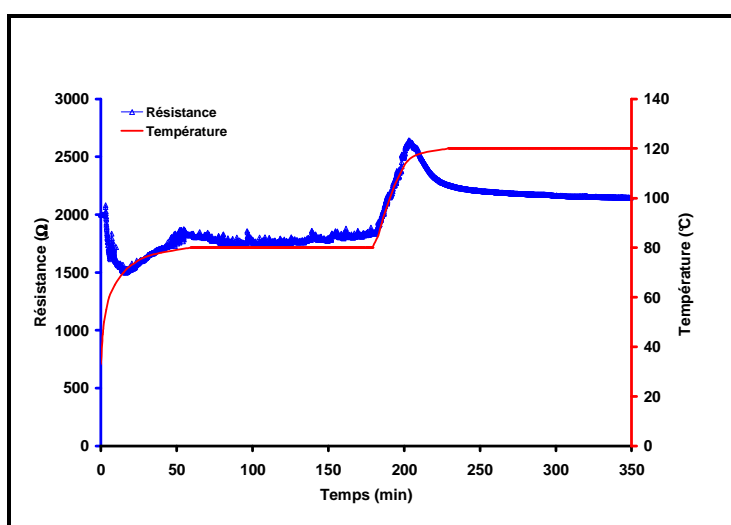
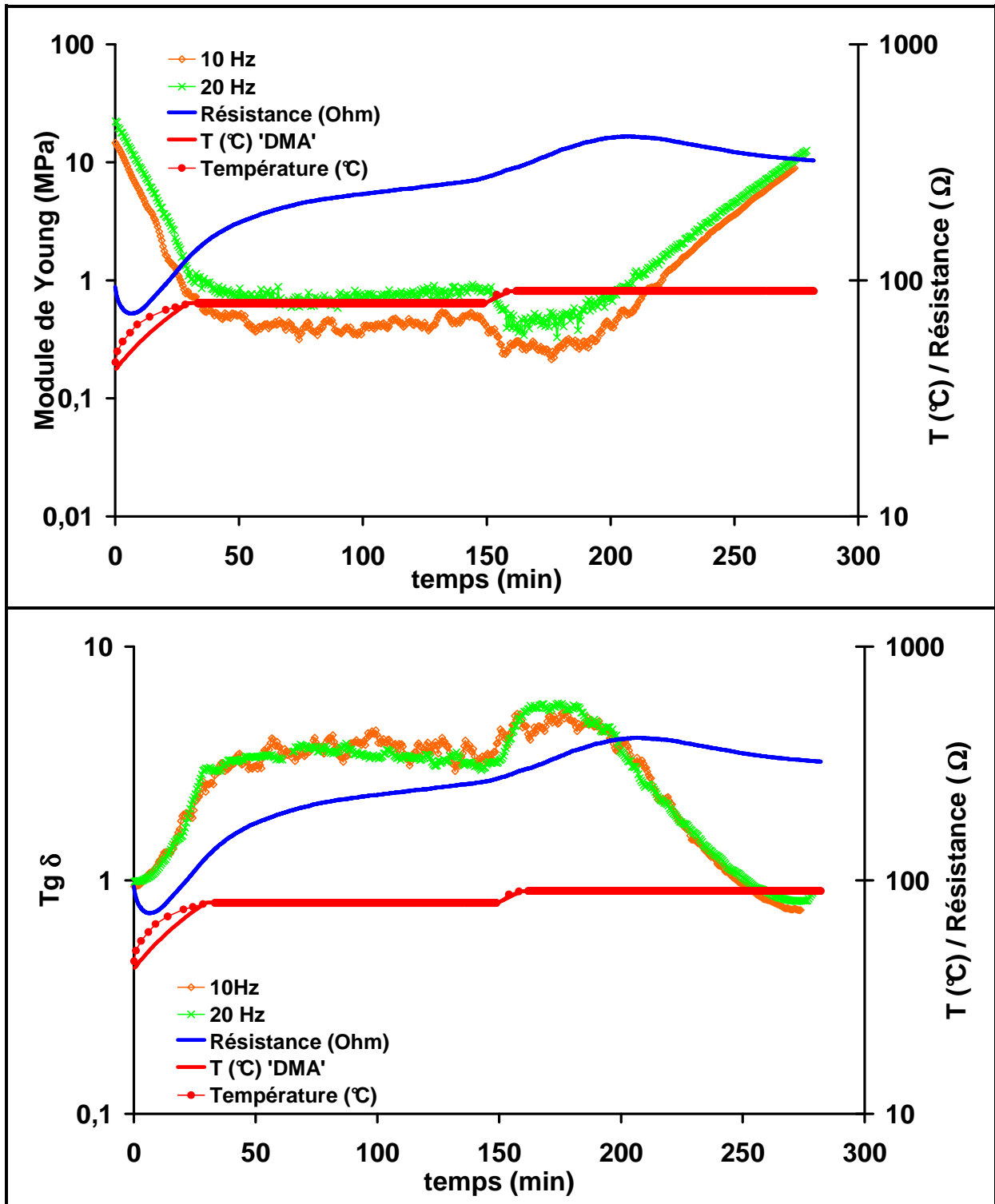


Figure V-3 : Variation de la résistance électrique pour un échantillon ayant subi une réticulation locale aux alentours des électrodes avant le cycle de polymérisation

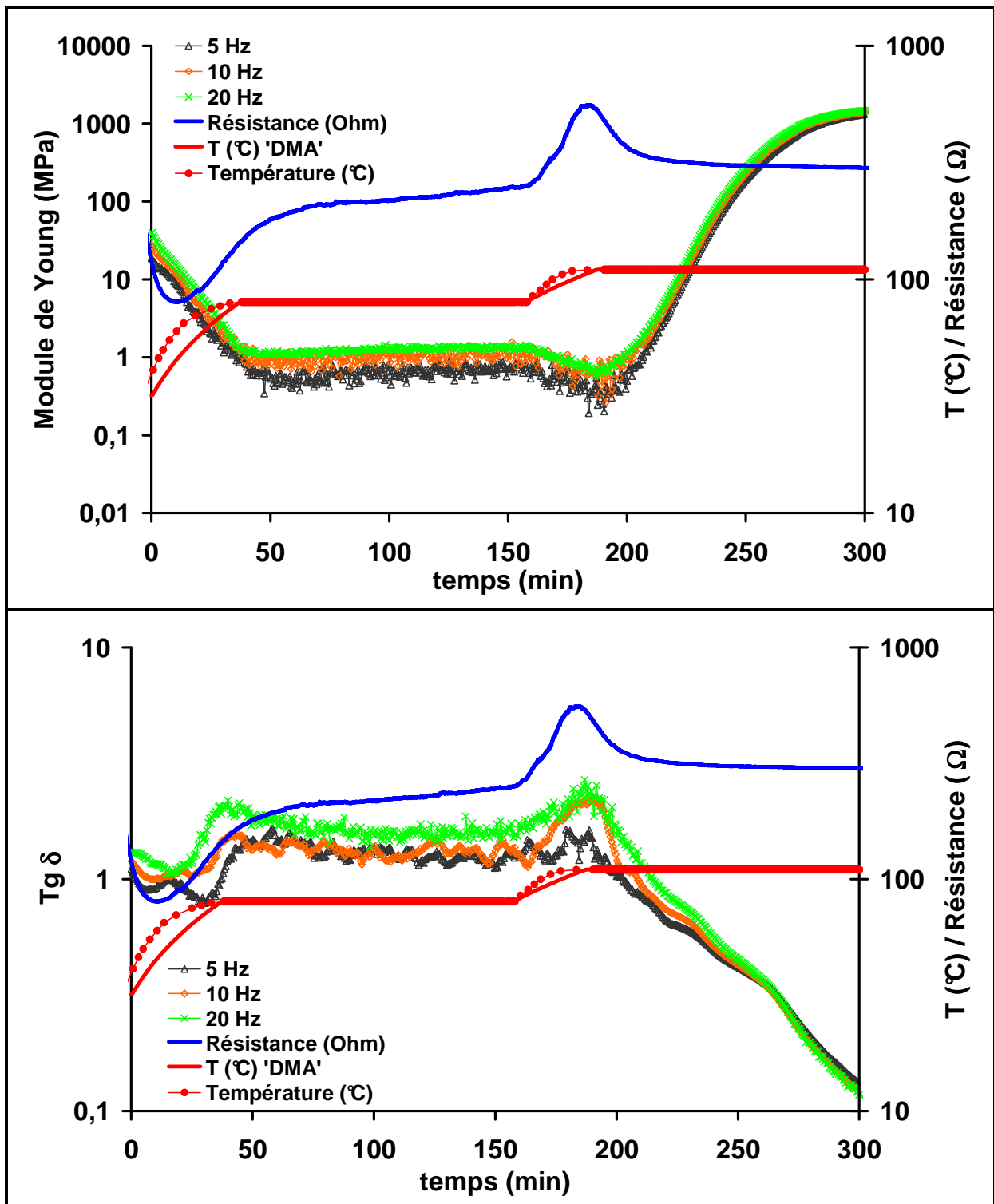
Cette figure met en évidence que les résultats sont similaires aux précédents et que par conséquent l'effet des contacts électrodes/fibres de carbone est négligeable sur les variations de résistance électrique mesurées pendant la réticulation du polymère.

ANNEXE VI : Comparaison des essais de résistance électrique et des essais DMA pour le suivi de polymérisation

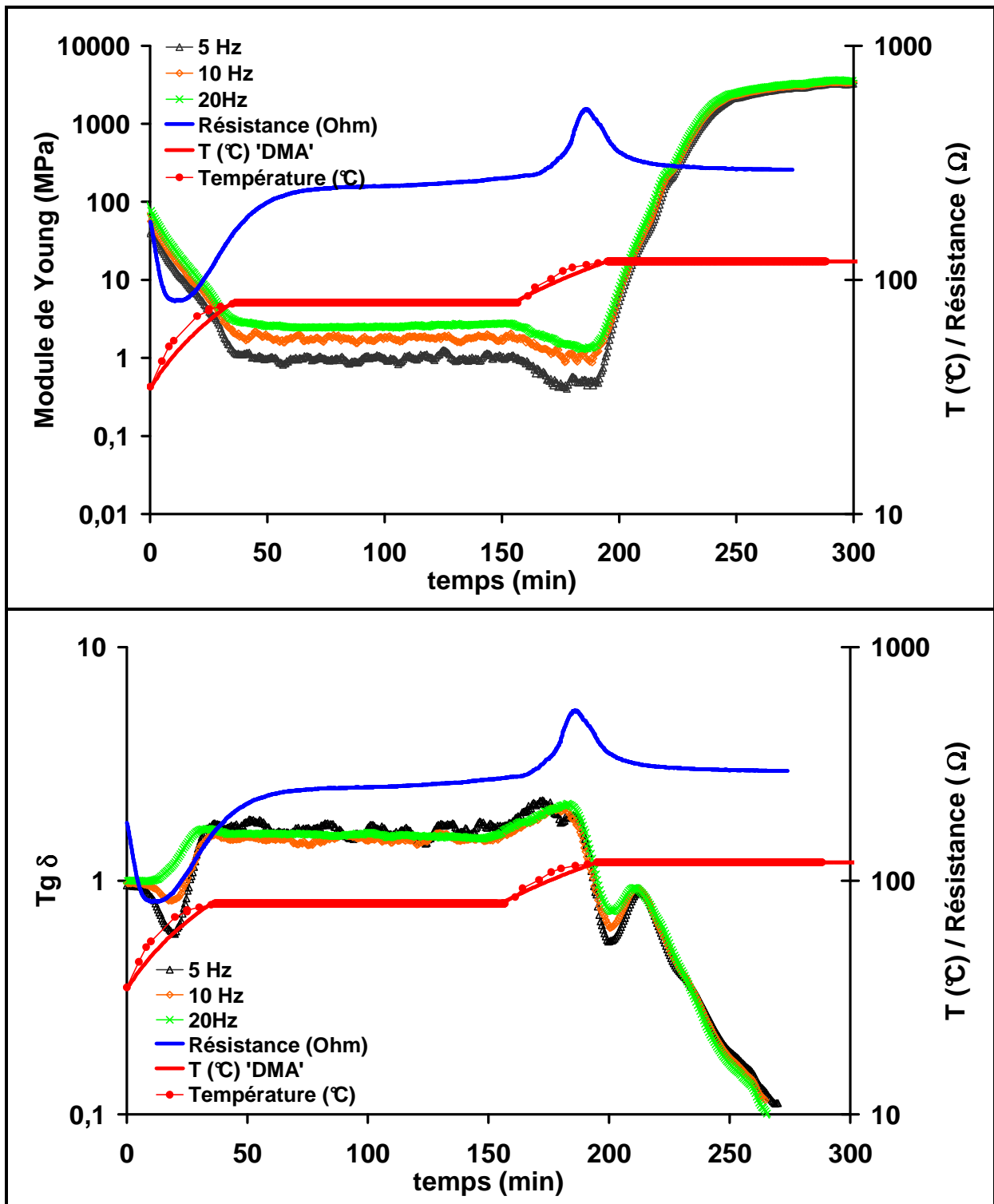
80_90



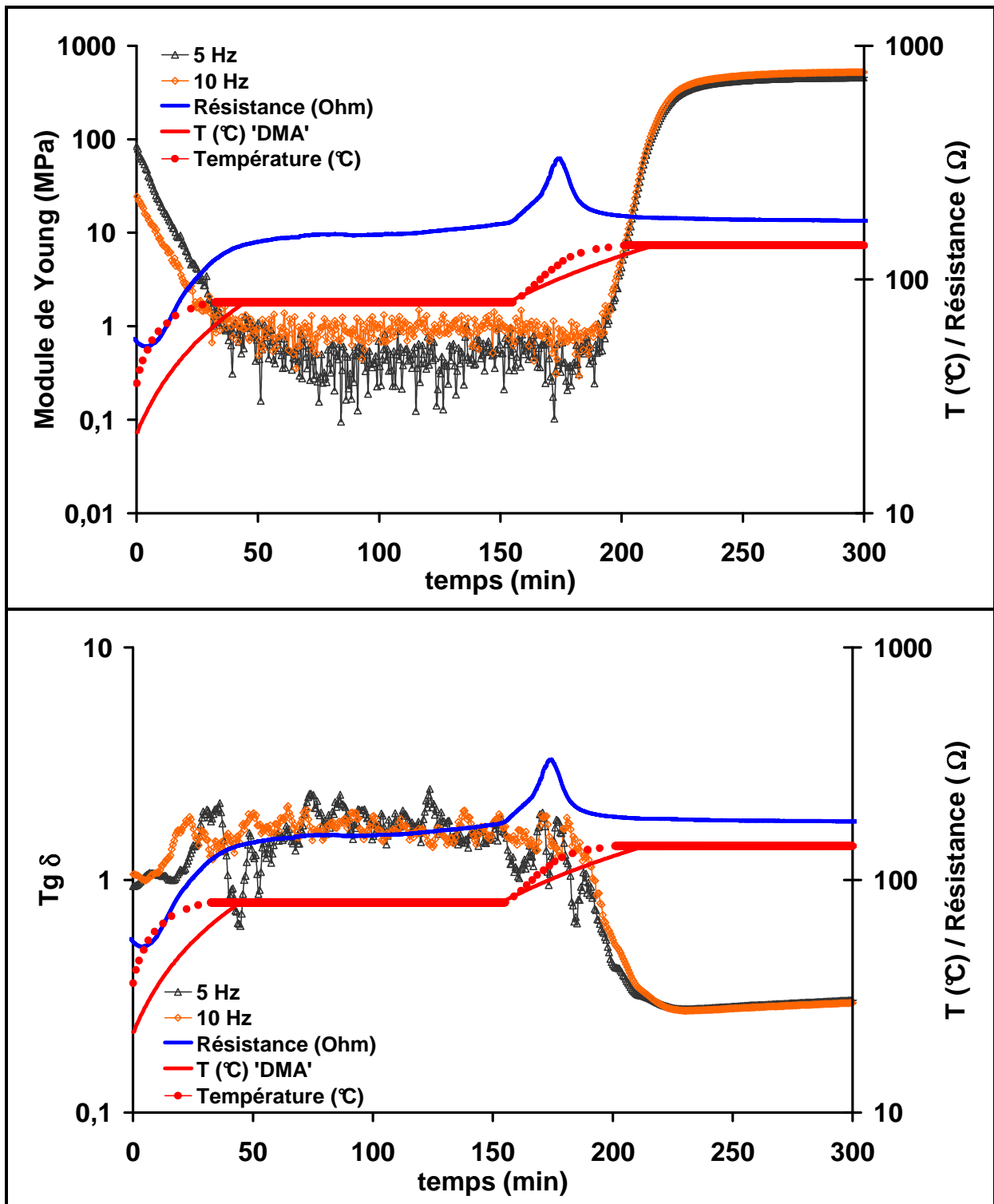
80_110



80_120



80_140



ANNEXE VII : Emission acoustique

L'émission acoustique (EA) est due au relâchement local d'énergie stockée sous forme d'énergie élastique (exemple : ouverture d'une fissure).

Les sources d'EA sont très diverses. L'émission acoustique peut ainsi être associée à la déformation plastique localisée ou non des alliages métalliques, à la création et la propagation de fissures, à la transformation de phase (transformation martensitique)...L'EA est la manifestation mécanique ou ultrasonore de microdéplacements internes à un matériau.

D'une façon générale, les ondes de nature et de fréquence diverses, se propagent à l'intérieur du matériau, subissent d'éventuelles modifications, et atteignent finalement la surface de l'échantillon. La vibration de la surface est enregistrée, convertie en tension à l'aide d'un capteur piézoélectrique puis amplifiée. Une voie de détection du signal d'EA se compose donc d'un capteur placé en contact mécanique avec le matériau dans lequel se propage l'EA (utilisation d'un couplant à l'interface), et d'un amplificateur.

La technique d'émission acoustique est une technique très prometteuse à laquelle on accorde de plus en plus d'attention, que ce soit pour le suivi de "l'intégrité" de structures en service, ou pour l'étude des mécanismes de rupture. Il existe deux types d'émission acoustique : une émission continue due à un nombre très important de petits mécanismes très rapprochés dans le temps (déformation plastique des métaux par exemple), et une de type impulsif (par salves) de forte amplitude et de courte durée. Ces salves ont la forme de sinusoides amorties (figure VII-1).

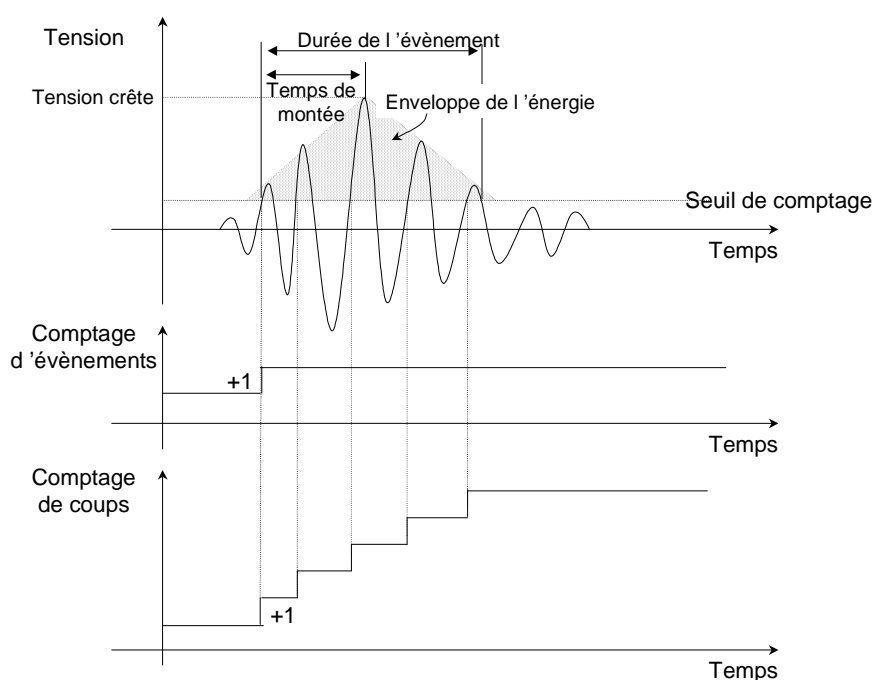


Figure VII-1 : Principaux paramètres d'une salve d'émission acoustique

Mesures en émission acoustique

Les méthodes de comptage

➤ Comptage cumulé de coups

Si on place un seuil sur le signal, on peut compter tous les dépassements de ce seuil et convertir en tension analogique l'information contenue dans ce compteur. On obtient alors une courbe toujours croissante dite "de coups cumulés". Ces mesures donnent une information utile pour détecter la présence d'émission acoustique et estimer l'activité acoustique. La mesure n'est en revanche pas de très bonne qualité parce que deux salves d'amplitude et de durée très différentes peuvent donner le même nombre de coups.

➤ Comptage cumulé d'évènements (ou de salves)

Le compteur est incrémenté à chaque nouvelle salve. L'information est de meilleure qualité que dans le cas précédent dans la mesure où il n'y a pas d'ambiguïté d'interprétation de la valeur issue de l'instrument de mesure.

Mesures de paramètres

Grâce à l'acquisition et au stockage des informations, il est possible de mesurer et d'enregistrer, pour chaque salve, des paramètres tels que (figure VII-1) :

- "l'heure d'arrivée" de la salve,
- le temps de montée,
- la durée de la salve,
- des paramètres externes (force, déplacement...).

Détection, identification et suivi de l'endommagement

Les sources d'EA peuvent être multiples. La plupart des études de l'EA dans les matériaux composites sous chargement statique ou dynamique, s'attachent donc plus à mesurer des évolutions qualitatives en fonction du temps qu'à quantifier les phénomènes observés. On peut ainsi distinguer les différentes approches suivantes :

- Détection du temps d'apparition des premiers endommagements (temps, contrainte...). BUNSELL A.R. et al. 1983 montrent que l'utilisation de l'analyse en amplitude et le comptage d'évènements permettent de détecter la rupture de première couche dans des stratifiés carbone-époxyde.

- Quantification des dégradations. Certains travaux corrélant le nombre de coups au nombre de fibres rompues au sein de composites UD (0°) (HAMSTAD M.A. et al. 1986). De même, (FAVRE J.P. 1992), quantifie l'accumulation de fissures transverses dans un stratifié croisé par analyse du nombre de coups et de la distribution en amplitude.
- Localisation des dégradations (utilisation de plusieurs capteurs, KARGER-KOCSIS J. et al. 1993).
- Identification des mécanismes (analyse des signatures acoustiques). L'identification du signal fait l'objet de nombreux travaux, dont le principal objectif est d'établir des corrélations entre modes d'endommagement et paramètres d'E.A. Les grandeurs fréquemment utilisées (figure VII-1) peuvent être classées de la façon suivante (ROCHAT-RETOURNE N. 1991):

Paramètres de forme : Ils permettent la caractérisation de l'enveloppe du signal : amplitude maximale, temps de montée (temps entre le début du signal et le point d'amplitude maximale).

Paramètres énergétiques : Ils permettent une analyse du "contenu énergétique" du signal. L'intégration du carré de l'amplitude du signal donne une valeur assimilable à l'énergie. L'intégration du carré de la tension efficace du signal est, quant à elle, directement liée à l'énergie.

Paramètres fréquentiels : Ils sont obtenus par transformée de Fourier du signal enregistré. Les différents paramètres sont ensuite corrélés avec les endommagements observés.

Amplitude

Dans le cas des matériaux composites, les distributions d'amplitude ont été largement étudiées. Il faut par ailleurs noter que l'amplitude est un paramètre qui ne dépend pas du seuil choisi, à la différence du nombre de coups et de la durée de l'événement. L'apparition de salves d'amplitudes élevées est généralement indicatrice de l'extension critique de défauts (grandes fissures, ruptures de fibres par paquets...).

Energie

Les mécanismes de rupture sont généralement classés dans l'ordre suivant (du plus énergétique au moins énergétique) : Ruptures de fibres – Décohésions interfaciales et

déchaussement de fibres – Délaminages – Fissuration matricielle (KARGER-KOCSIS J. et al. 1993 ; DE MEESTER P. et al. 1985).

(HERROU J. et al. 1983) comparent les signaux RMS pour trois matériaux composites ($\pm 45^\circ$) sollicités en traction (le paramètre RMS est proportionnel à la racine carrée de l'énergie). Ils notent que le spectre RMS présente des amplitudes d'autant plus faibles que le matériau est déformable.

Par ailleurs, (BERTHELOT J.M. 1988) souligne qu'il est nécessaire de tenir compte du fait que, si les amplitudes des signaux dépendent de l'énergie mise en jeu lors d'un événement, elles dépendent également des caractéristiques dynamiques de l'événement. Selon ces auteurs en effet, l'énergie libérée lors d'un mécanisme de rupture dépend : de la nature du phénomène (rupture de fibre, de matrice...), de la surface de rupture créée, et de l'interaction après rupture entre la zone endommagée et la zone voisine. L'énergie libérée lors de la rupture d'une fibre sera ainsi plus élevée dans le cas d'une faible adhérence fibre-matrice.

Durée

Les évènements de courte durée sont généralement associés aux ruptures de fibres et de matrice, tandis que les délaminages, décohésions interfaciales et mécanismes de friction associés engendreraient des salves de longue durée (MINOSHIMA K. 1991).

Spectre de fréquence

Il semble que les ruptures de fibres se traduiraient par des fréquences élevées, tandis que les faibles fréquences seraient associées aux phénomènes liés à la matrice (fissuration et mécanismes de friction associés) (PONSOT B. 1987) met également en évidence la possibilité d'une discrimination des mécanismes d'endommagement par une analyse en fréquence.

Synthèse

L'identification par EA des mécanismes d'endommagement intervenant au sein d'une structure composite est un problème relativement complexe sujet à controverse, et ce, pour les raisons suivantes :

- Les conditions d'essais (type de capteur, couplant, gains d'amplification et de filtrage), ainsi que les paramètres fixés par l'utilisateur (tension seuil, temps mort...), et les bruits générés par l'environnement peuvent considérablement perturber les mesures d'EA.

- En outre, la complexité des phénomènes de propagation d'ondes dans les composites (anisotropie, hétérogénéité, atténuation...) peut impliquer une déformation non négligeable de l'onde avant même qu'elle ait atteint le capteur.
- Enfin, la grande diversité des mécanismes d'endommagements des composites ajoute également à la difficulté de leur identification.

ANNEXE VIII : Transfert de charge

Les fibres qu'on utilise en général sont de longueur finie. Pour analyser le comportement en traction d'un matériau composite, il faut donc intervenir la longueur $2l$ des fibres. Une fibre est caractérisée par sa longueur $2l$ et son rayon r (section circulaire).

La figure VIII-1 montre comment s'effectue le transfert de contraintes entre la matrice et une fibre discontinue de longueur $2l$. Sous l'action d'une contrainte σ_c , la fibre est soumise à une contrainte σ_f , à cause du transfert de charge qui s'effectue via l'interface fibre-matrice, sous l'action du cisaillement τ_i qui s'exerce à l'interface.

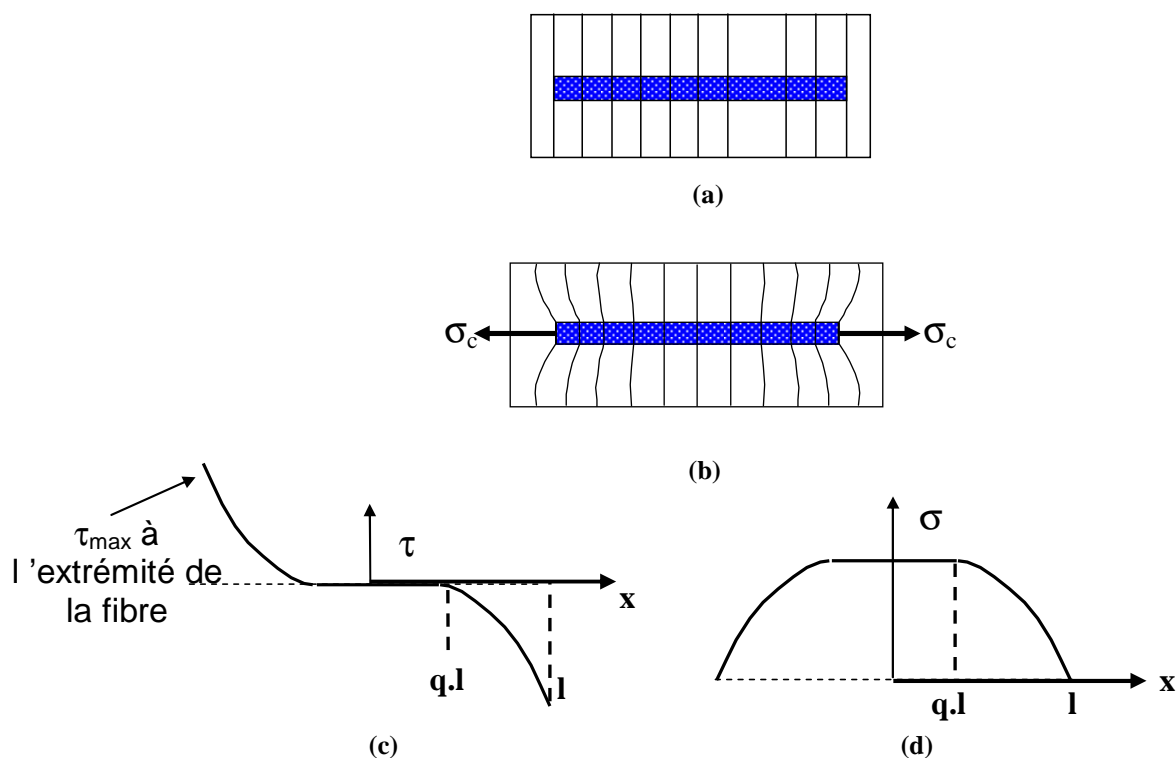


Figure VIII-1 : (a) Fibre discontinue dans une matrice ductile. (b) Effet d'une tension parallèle à la fibre sur la déformation de l'ensemble. (c) Répartition du cisaillement à l'interface fibre/matrice. (d) Répartition de la tension dans la fibre. La longueur de la fibre est $2l$

La figure VIII-2 illustre schématiquement l'état des contraintes dans la zone où s'effectue le transfert progressif de la contrainte entre la matrice et la fibre. La valeur de la contrainte varie de s_f à σ_f à $\sigma_f + d\sigma_f$, pour un élément de longueur dx . Sous l'action de la tension s_c et du cisaillement t qui s'exerce à l'interface matrice-fibre.

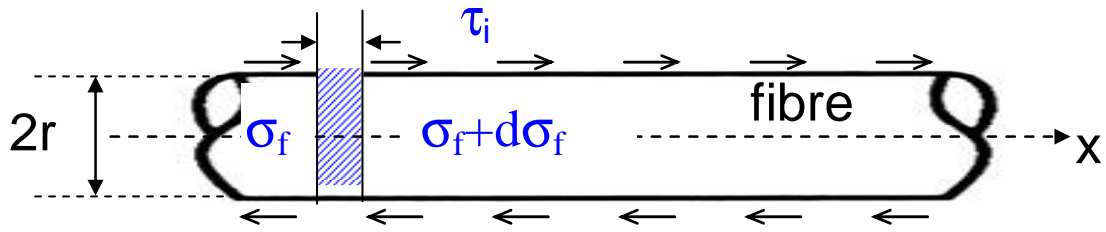


Figure VIII-2 : Equilibre des contraintes dans un élément dx de fibre courte

L'équilibre de cet élément est obtenu lorsque :

$$\sigma_f \cdot \pi \cdot r^2 + 2\pi \cdot r \cdot dx \cdot \tau_i = (\sigma_f + d\sigma_f) \cdot \pi \cdot r^2 \quad \text{Equation VIII-1}$$

Soit :

$$d\sigma_f / dx = 2\tau_i / r \quad \text{Equation VIII-2}$$

En considérant que la matrice possède un comportement élasto-plastique, et en intégrant entre $q \cdot l$ et l , soit en terme de contrainte entre σ_f et 0, on obtient :

$$\sigma_f = 2 \cdot l \cdot (1-q) \cdot \tau_i / r \quad (\tau_i > 0) \quad \text{Equation VIII-3}$$

Lorsque la fibre est suffisamment longue, la contrainte σ_f atteint sa valeur maximale dans la partie centrale de la fibre, caractérisée par $x < l(1-q)$, on alors

$$\sigma_{fmax} = 2q \tau_i \cdot l / r \quad \text{Equation VIII-4}$$

La contrainte est maximale dans la partie centrale de la fibre, on la note σ_{fmax} , le long de cette partie, la déformation de la matrice ϵ_m est égale à celle de la fibre ϵ_f (déformation globale du composite ϵ_c) ce qui engendre :

$$\sigma_{fmax} = \sigma_c \cdot E_f / E_c \quad \text{Equation VIII-5}$$

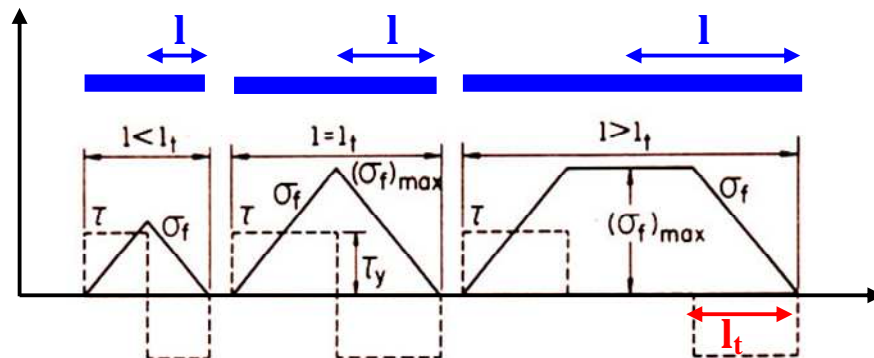


Figure VIII-3 : répartition des contraintes pour 3 longueurs différentes de fibres de même section, dans un composite, la longueur de transfert l_t .

La longueur de transfert l_t dépend de la contrainte à l'interface et par conséquent de la contrainte appliquée, pour une contrainte donnée (σ_c), appliquée sur le composite, la longueur de transfert est définie comme étant la partie de la fibre supportant le cisaillement engendré par σ_c lorsque la contrainte dans la fibre atteint D' après la figure VIII-3, on a :

$$l_t = r \cdot \sigma_{fmax} / 2\tau_i \quad \text{Equation VIII-6}$$

On définit la longueur de transfert critique l_c , qui est indépendante du chargement appliqué :

$$l_c = r \cdot \sigma_{fult} / 2\tau_i \quad \text{Equation VIII-7}$$

3 cas se proposent :

- 1^{er} cas : la fibre est suffisamment longue ($l > l_c$), dans ce cas l_t augmente sous l'effet du chargement σ_c , jusqu'à ce qu'on ait $l_t = l_c$ (ou $\sigma_{fmax} = \sigma_{fult}$), à ce moment, la fibre rompt vers son centre.
- 2^{ème} cas : la fibre est de longueur $l = l_c$, dans ce cas, la rupture se produit lorsque $\sigma_{fmax} = \sigma_{fult}$, ceci correspond à la limite de la contribution de la fibre dans le mécanisme de rupture du composite.
- 3^{ème} cas : $l < l_c$: dans ce cas la rupture n'affecte pas la fibre et se produit dans la matrice, en effet les fibres sont trop courtes pour que la valeur de la contrainte maximale auxquelles elles sont soumises atteignent σ_{fult} .

On peut conclure que dans le cas de fibres longues (1^{er} cas), une fibre rompue continue à renforcer le composite tant que sa longueur est supérieure à la longueur critique l_c .

ANNEXE IX : Réalisation des électrodes

Avant de pouvoir effectuer le suivi des variations de la résistance électrique en cours des essais au sein du composite, il est capital de réaliser des électrodes adéquates. En effet, la nature et la qualité de ces contacts vont être déterminantes dans les résultats obtenus. Pour garantir une fiabilité et une reproductibilité des résultats, la valeur de la résistance de contact doit rester constante durant l'essai, c'est-à-dire que les variations mesurées sur la résistance doivent correspondre uniquement aux modifications qui affectent l'état du composite.

La plupart des auteurs utilisent des méthode semblable (CEYSSON O. 1996 ; THIAGARAJAN C. 1994 ; KADDOUR A.S 1994 ; SCHULTE K. 1989 ; ANGELIDIS N. 2004,...), il s'agit en général d'un adhésif conducteur de courant qui permet de coller le fil électrique ou un contact en cuivre sur les fibres de carbone, la surface sur laquelle est appliquée cette colle est préalablement polie afin d'exposer les fibres, qui sont éventuellement couvertes par la résine.

(ABRY J.C. 1989) a procédé différemment afin d'assurer un meilleur contact entre les fibres et l'électrode, sa méthode consiste à réaliser des électrodes de cuivre par l'intermédiaire d'un dépôt électrolytique directement sur les fibres à l'aide d'une solution de Sulfate de Cuivre. Nous avons eu recours à cette technique pour nos premiers essais mais nous avons rencontré des difficultés pour les faibles fractions volumiques en carbone où l'adhésion était assez faible et l'électrode avait tendance à se décoller à la moindre manipulation de l'échantillon. Le tableau II-2 résume les différentes techniques utilisées et la limitation de leur usage dans notre cas. Pour cette raison nous avons opté pour une technique différente consistant à incorporer l'électrode dans l'échantillon lors de sa réalisation. Cette technique s'avère préférable pour les mesures de résistance longitudinale et transversale et en plus indispensable pour les essais de suivi de polymérisation comme précisé dans le tableau IX-1.

Principe de la technique	Avantages	Inconvénients
La peinture d'argent est constituée de particules d'argent en suspension liquide de résine thermoplastique ou époxyde jouant le rôle de liant.	<ul style="list-style-type: none"> Facilité d'application 	<ul style="list-style-type: none"> Facilité de décollement Variation des propriétés électriques avec la température
Le ciment de carbone possède la structure d'une pâte visqueuse et conductrice. Après séchage à l'air, il ne reste que le carbone avec l'agent liant (acrylique).	<ul style="list-style-type: none"> Facilité d'application 	<ul style="list-style-type: none"> Adhésion imparfaite à l'échantillon suite à la présence de porosités aboutissant à la non reproductibilité des résultats de mesure
Pulvérisation d'un mélange or-chrome : étant réalisé sur les extrémités de l'échantillon, elle est suivie par un positionnement des fils conducteurs et un collage à la peinture d'argent.	<ul style="list-style-type: none"> Facilité d'application 	<ul style="list-style-type: none"> Variation des propriétés électriques avec la température
Electrodéposition : dépôt électrolytique direct sur les fibres à l'aide d'une solution de Sulfate de Cuivre	<ul style="list-style-type: none"> Bonne adhésion pour les taux élevés en fibres de carbone 	<ul style="list-style-type: none"> Non adhésion à l'échantillon pour les faibles fractions volumiques en fibre de carbone ou perpendiculairement à celles-ci. Décollement facile lors du soudage des fils électriques suite à la fusion locale de la résine Non maîtrise de l'épaisseur de la couche déposée Complexité d'application dans des zones restreintes Procédé lent et délicat

<p>Incorporation dans l'échantillon de tiges métalliques</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Insensibilité aux différentes manipulations de l'échantillon • Faible sensibilité à la variation de la température • Haute conductivité électrique permettant une meilleure précision • Possibilité de réduire graduellement les dimensions de l'échantillon par polissage sans affecter le contact électrode/échantillon 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessité de préparer l'échantillon soi-même
--	--	--

Tableau IX-1 : Tableau comparatif des différentes techniques de réalisation d'électrodes

Les figures ci-dessous représentent un aperçu des contacts électrodes/échantillon pour trois techniques différentes :

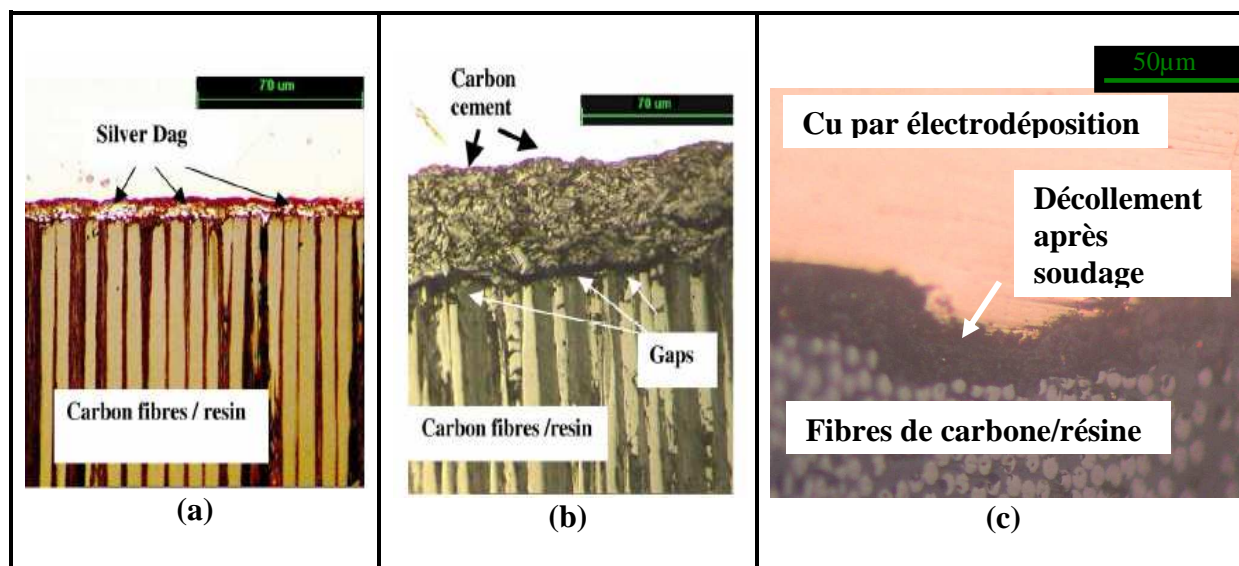


Figure IX -1 : Quelques technique utilisées pour la réalisation d'électrodes

La figure (a) réalisée par Angelidis (ANGELIDIS N. 2004), présente une bonne adhésion de la peinture d'argent, la limitation de cette technique est la variation de la conductivité de l'électrode suite à la transformation affectant le solvant de la colle pour les températures élevées.

La figure (b) est réalisée par Angelidis aussi et montre des creux au niveau de l'interface électrode/échantillon ce qui présente un inconvénient pour les mesures de résistance électrique.

La figure (c) présente le problème que nous avons rencontré avec l'électrodéposition sur les fibres orientée 90° et à faible fraction volumique en fibre, l'électrode à tendance dans ce cas de figure à se décoller suite à la fusion de la résine époxyde lors du soudage des fils électriques.

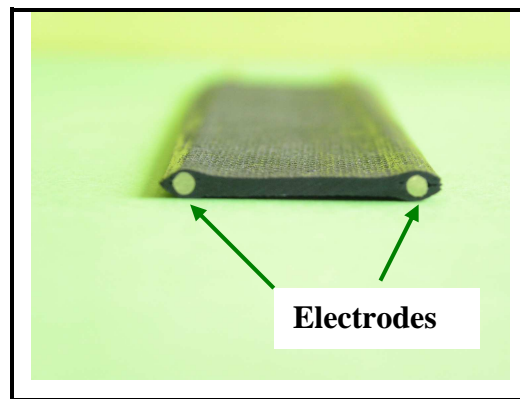


Figure IX -2 : aperçu d'une coupe de l'échantillon en CFRP avec électrodes incorporées

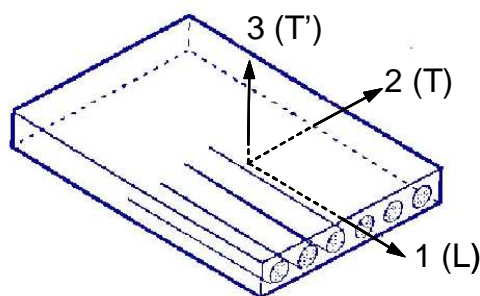
La figure IX-2 présente le cas d'électrodes incorporés dans l'échantillon, réalisés par nos soins. L'adhésion entre le composite et les électrodes est très bonne.

ANNEXE X : Loi de comportement mécanique

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux de nature différente, le plus souvent sous forme d'un empilement de couches élémentaires. On obtient ainsi des stratifiés multicouches, permettant l'obtention de propriétés que l'on ne peut pas obtenir avec un seul des constituants.

Pour remédier aux faiblesses mécaniques des polymères, on réalise des composites en incorporant dans le polymère (matrice) des renforts (verre, carbone, kevlar) avec des propriétés mécaniques supérieures. Ces renforts en majorité sous forme de fibres continues ou discontinues de quelques micromètres de diamètres (par exemple verre de l'ordre de 10 à 20 mm).

Un composite est dit unidirectionnel si les fibres de renfort sont continues et orientées dans une direction privilégiée :



- Direction parallèle aux fibres → direction longitudinale (L)
- Directions perpendiculaires aux fibres → direction transversale (T, T')
- Comportement du matériau dans les directions T et T' pratiquement identique → isotrope transverse

Loi de Hooke dans le cas du pli unidirectionnel :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_L \\ \varepsilon_T \\ \gamma_{LT} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_L} & -\frac{\nu_{TL}}{E_T} & 0 \\ -\frac{\nu_{LT}}{E_L} & \frac{1}{E_T} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{G_{LT}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_L \\ \sigma_T \\ \tau_{LT} \end{bmatrix}$$

$$[\varepsilon] = [S] [\sigma]$$

*Matrice des
complaisances*

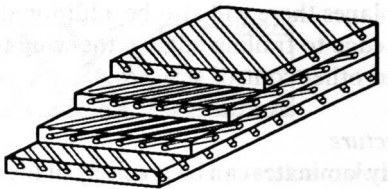
Les coefficients indépendants sont :

- E_L : module d'Young suivant l'axe L
- E_T : module d'Young suivant l'axe T
- G_{LT} : module de cisaillement dans le plan LT
- ν_{LT} : coefficient de Poisson

la matrice étant symétrique : $\nu_{LT} E_T = \nu_{LT} E_L$

Les modules d'Young sont déterminés par essais de traction ou de flexion dans le sens des fibres (sens long) pour le module E_L ou perpendiculairement aux fibres (sens transversal) pour le module E_T .

Le module de cisaillement G_{LT} est en général déterminé par un essai de torsion autour de l'axe des fibres (L).



Les composites stratifiés peuvent être assimilés à un empilement de plis UD. On peut par la théorie des stratifiés déterminer les valeurs approchées de leurs constantes élastiques connaissant celles du pli UD.

ANNEXE XI : Essai de fluage

Les polymères, et par conséquent les matériaux composites à matrice organique, présentent un comportement dépendant du temps. Ce comportement se situe d'une façon intermédiaire, entre le comportement d'un solide élastique et celui d'un liquide visqueux. Les représentations rhéologiques de ce type de matériaux feront donc intervenir deux éléments rhéologiques simples : le corps de Hooke et le liquide de Newton.

La complexité de ce comportement peut être illustrée par des expériences simples :

- Un polymère soumis à une contrainte constante au cours du temps se déforme continûment (fluage),
- La contrainte nécessaire pour maintenir une déformation constante au cours du temps diminue (relaxation),
- Si on applique une sollicitation sinusoïdale σ , la réponse ε est observée avec un déphasage δ : on n'est alors ni dans le cas d'un solide idéalement élastique ($\delta = 0^\circ$), ni dans le cas d'un liquide purement visqueux ($\delta = 90^\circ$). Le déphasage est intermédiaire, c'est-à-dire qu'une partie de l'énergie est conservée, tandis que l'autre est dissipée sous forme de chaleur.

On appelle fluage l'évolution de la déformation au cours du temps, $\varepsilon(t)$, d'un matériau soumis à l'application instantanée d'une contrainte σ_0 maintenue constante par la suite. En pratique, quelque soit le type d'essai mécanique adopté, on remarque que cette définition ne peut être rigoureusement respectée puisqu'il est difficile de maintenir une contrainte constante dans le temps :

- En traction, on a apparition à un certain stade de l'essai, d'une zone de déformation localisée impliquant une diminution de la section donc une augmentation locale de la contrainte.
- En flexion, la répartition non homogène de la contrainte est inhérente à la nature de ce type de sollicitation.
- En outre, l'application instantanée de la force introduirait des effets d'inertie et de rebonds très préjudiciables à l'obtention de résultats corrects.

Il en résulte que le chargement de l'éprouvette se fait à vitesse constante, et que l'on travaille à force constante.

Dans ce type d'essai, on peut déterminer la complaisance de fluage, définie par le rapport de la déformation sur la contrainte imposée :

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}$$

Équation XI-1

avec $\varepsilon(t)$, déformation et σ_0 , contrainte appliquée

La déformation $\varepsilon(t)$ peut se décomposer en plusieurs parties distinctes (Figure XI-1)

- Une déformation instantanée ε_0 , qui se produit dès l'application de la contrainte ε_0 au temps t_0 . Cette déformation fait intervenir une composante élastique ε_e , et dans certains cas, une composante plastique ε_p , (selon le niveau de contrainte considéré).

On peut ainsi écrire:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_e + \varepsilon_p$$

- Une déformation dite "différée", ou déformation de fluage, $\varepsilon_f(t)$, constituée d'une composante viscoélastique (linéaire ou non) également appelée anélastique $\varepsilon_{ve}(t)$, et selon les conditions de sollicitations, d'une composante viscoplastique, $\varepsilon_{vp}(t)$:

$$\varepsilon_f(t) = \varepsilon_{ve}(t) + \varepsilon_{vp}(t)$$

Si l'on supprime instantanément la contrainte, la recouvrance de la déformation peut se décomposer de la façon suivante:

- Recouvrance instantanée de la déformation élastique ε_e .
- Recouvrance différée, au cours du temps, de la déformation viscoélastique $\varepsilon_{ve}(t)$.

Le temps nécessaire à cette recouvrance est en général supérieur au temps de fluage et dépend des conditions d'essais.

La déformation permanente (non recouvrable) observée en fin de recouvrance est due aux déformations plastique et viscoplastique accumulées pendant l'essai de fluage, et/ou à l'apparition et à la croissance d'endommagements au sein du matériau.

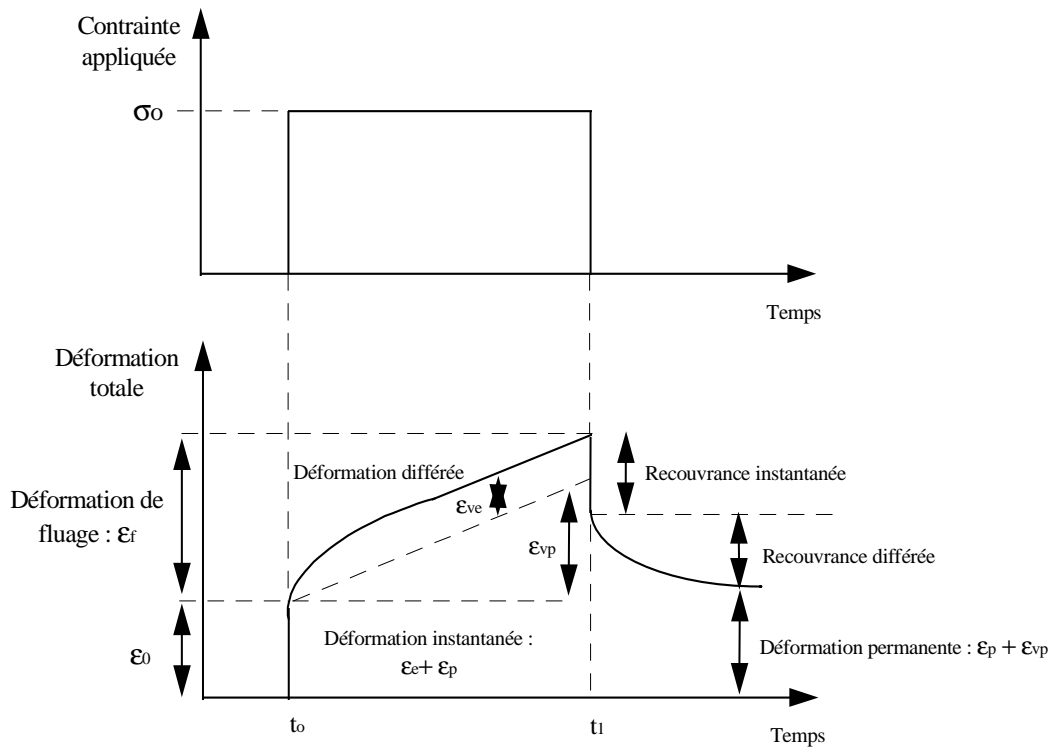


Figure XI-1 : Evolution de la déformation en fonction du temps lors d'un essai de fluage-recouvrement

De nombreux paramètres expérimentaux ont une forte influence sur le fluage de matériaux composites à matrice organique. Ils peuvent être classés de la façon suivante:

- les constituants du composite (fibres, matrice, interface),
- la "configuration", ou architecture, de l'échantillon: orientation des fibres par rapport à l'axe de la sollicitation mécanique, séquence d'empilement,
- les conditions de sollicitation: contrainte appliquée, température, humidité

L'observation des courbes de fluage $\varepsilon_f(t)$ de composites CFRP permet la distinction de trois zones (Figure XI-2) :

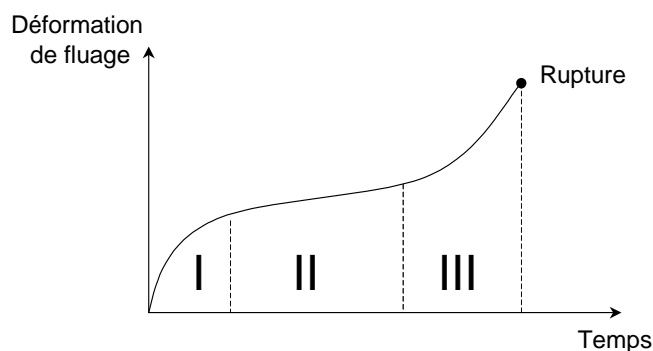


Figure XI-2 Courbe de fluage d'un composite CFRP

➤ **Zone 1 : Zone de fluage primaire, retardé ou transitoire**

Cette zone s'étend sur un intervalle de temps d'autant plus réduit que les conditions de sollicitation sont sévères. C'est une phase d'accommodation de la contrainte. Elle est caractérisée par une diminution continue de la vitesse de fluage. Elle correspond à une réorganisation du matériau (alignement des fibres, orientation de la structure moléculaire de la matrice) suite à l'application de la charge.

➤ **Zone II : Zone de fluage secondaire ou stationnaire**

Cette zone, très étendue, est caractérisée par une vitesse de fluage constante et minimale. C'est une phase de stabilité. La vitesse de fluage est une grandeur thermo-mécaniquement activée, et peut être exprimée comme suit :

$$\dot{\varepsilon}_{(\sigma,T)} = A \cdot \left\{ \sinh(\alpha\sigma)^n \right\} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Équation XI-2}$$

Avec

A, α, n : constantes

σ : contrainte appliquée

Q : énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

T : température

Pour les faibles niveaux de contraintes, on peut écrire : $A \cdot \sinh(\alpha\sigma)^n \approx B\sigma^n$

Pour les contraintes élevées : $A \cdot \sinh(\alpha\sigma)^n \approx C \cdot \exp(\alpha\sigma)^n$

Il est par ailleurs établi (HUGO J. 1993) que les mécanismes se produisant dans la zone II contrôlent le fluage, l'endommagement et la rupture en fluage. On peut ainsi relier la vitesse de fluage au "temps critique" (temps de passage de la zone II à la zone III), ce dernier caractérisant en effet la durée de vie du matériau sollicité.

➤ **Zone III : Zone de fluage tertiaire ou accéléré**

C'est une phase d'endommagement. On observe une augmentation brutale et continue de la vitesse de fluage à partir du temps critique défini ci-dessus, qui conduit à la rupture finale du matériau.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 7 août 2006,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur M. SALVIA

et les rapports de

Monsieur J. MARTINEZ-VEGA
Professeur - Service des Relations Internationales - Bâtiment du Forum 1er étage
118, route de Narbonne - 31062 TOULOUSE cedex

Et de

Monsieur H. BEN DALY
Maître de Conférences HDR - Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir - 3, rue Ibn Dadiss - Khézama
Sousse - 5019 Monastir - TUNISIE

Monsieur JELLID Jihed

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 13 juillet 2009

P/Le Directeur de l'E.C.L.
La Directrice des Etudes



Jihed JELLID	Date de soutenance : 17 juillet 2009
Thèse de Doctorat : Matériaux	N°d'ordre : ECL 2009-14
«SUIVI DU CYCLE DE VIE D'UN COMPOSITE CFRP HYBRIDE PAR MESURE DE RÉSISTANCE ÉLECTRIQUE»	
Résumé :	
<p>Ce travail de Thèse traite de l'utilisation de la technique de la mesure de la résistance électrique dans un composite hybride : polymères renforcés par des fibres de carbone avec un alliage à mémoire de forme (TiNiCu) incorporé.</p> <p>La conductivité électrique du composite unidirectionnel époxy renforcé par des fibres de carbone sera étudiée en s'intéressant à l'influence de plusieurs paramètres : orientation des fibres de carbone par rapport au sens du courant, fraction volumique des fibres, dimensions de l'échantillon...</p> <p>A partir du moment où le facteur le plus important qui contrôle les propriétés de la matrice ainsi que de l'interface fibre-matrice la densité de la réticulation, qui résulte du procédé de mise en œuvre, nous avons utilisé les fibres de carbone comme un capteur de suivi de réticulation de la matrice époxy. Les résultats seront comparés à des essais classiques sur DMA. Une autre approche consistera à mesurer la variation de la résistance électrique de l'alliage à mémoire de forme comme un moyen de suivi de réticulation.</p> <p>Dans la dernière partie, la possibilité de détecter l'endommagement dans le composite hybride soumis à une flexion trois points et ce en mesurant la résistance électrique et l'émission acoustique sur la face tendue de l'échantillon, ainsi que la possibilité de contrôle de la propagation de cet endommagement en activant l'alliage à mémoire, chauffé par effet joule a été étudiée.</p>	
Abstract:	
<p>This Thesis investigates the use of the electric resistance measurement technique in hybrid carbon fibre reinforced polymer/shape memory alloy (TiNiCu). The electric conductivity of the unidirectional carbon fibre reinforced epoxy will be treated by studying the effect of some parameters: carbon fibre orientation against current direction, carbon fibre volume fraction, dimensions of the sample...</p> <p>Since the most important factor which controls the properties of the matrix and of the fibre-matrix interface is the cross-linking density resulting from the manufacturing process, carbon fibres are used as sensors for the cure monitoring of the epoxy matrix. The results were compared to classical DMA technique. Another test consists in using the electric resistance variation of the SMA as a sensor for the cure monitoring.</p> <p>In the last part, the research dealt with the possibility to detect damage in the hybrid composite under bending stress by measuring the electric resistance variation and acoustic emission on the stretched side of the sample, and how to slow down the damage propagation by activating the memory alloy, heated by joule effect.</p>	
Mots-Clefs : Composite, Hybride, Epoxy, Fibres de Carbone, Alliage à mémoire de forme, Suivi de Polymérisation, Gélification, Vitrification, DMA, Résistance Electrique, Actionneur, Capteur, Emission Acoustique, Traction, Flexion trois points, Endommagement.	
Laboratoire de Recherche : LTDS UMR CNRS 5513 Ecole Centrale de Lyon, 69134 Ecully Cedex France	
Directeur de Recherche : Mme Michelle SALVIA	
Composition du Jury : S. BENAYOUN, H. BEN DALI, G. MALISHEVA, J. MARTINEZ-VEGA, M. MORIN, M. SALVIA	