

École doctorale n°432 : Science des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité " Science et Génie des Matériaux "

présentée et soutenue publiquement par

Cédric THOMAS

le 11 octobre 2011

Etude des mécanismes d'endommagement des composites fibres de carbone / matrice polyamide : application à la réalisation de réservoirs de stockage de gaz sous haute pression de type IV

Directeur de thèse : **Jacques RENARD**

Co-encadrement de la thèse : **Fabien NONY**

Jury

M. Dominique PERREUX,	Professeur, Université de Franche-Comté, Besançon	Président
Mme Marie Christine LAFARIE-FRENOT	Professeur, ENSMA, Poitiers	Rapporteur
M. Jean-François GERARD,	Professeur, INSA, LYON	Rapporteur
M Guy DUPUPET,	Docteur, Société TORAY/SOFICAR, Abidos	Examineur
M. Jacques RENARD,	Professeur, Centre des Matériaux, Mines Paris Tech	Directeur
M. Fabien NONY,	Docteur, CEA Le Ripault, Monts	Encadrant

MINES ParisTech

Centre des Matériaux P.M. Fourt Armines UMR CNRS 7633

BP 87, 91003 EVRY Cedex

Remerciements

Je souhaite dans un premier temps exprimer ma reconnaissance envers le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives pour avoir financé mes travaux de thèse et mis à disposition de nombreux moyens me permettant ainsi de travailler dans les meilleures conditions.

Je tiens ensuite à exprimer ma gratitude à Monsieur Christian Deleuze et à Madame Danièle Rousselle, ainsi qu'à leurs successeurs respectifs, Messieurs Franck Jousse et Guillaume Savignat pour m'avoir accueilli au sein de leur département et service.

Je tiens également à remercier Monsieur Philippe Mazabraud et Madame Alexia Balland-Longeau, qui se sont succédés à la tête du Laboratoire de Synthèse et Transformation des Polymères (LSTP), qui fut mon laboratoire d'accueil pendant ces trois années. J'ai pu apprécier à de nombreuses reprises leur disponibilité.

De plus, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Jacques Renard, directeur de thèse, pour m'avoir accordé toute sa confiance mais aussi pour tout le soutien et les conseils avisés qu'il a su m'apporter en particulier dans la dernière ligne droite de la thèse, me permettant ainsi d'atteindre les objectifs fixés. J'ai également été très touché par l'aide qu'il m'a apporté pour mes projets d'après-thèse.

Mes remerciements les plus complets vont à Monsieur Fabien Nony, qui m'a encadré au quotidien pendant ces trois années après une première collaboration en 2006. Je lui suis reconnaissant de m'avoir proposé ce sujet de thèse particulièrement valorisant dans un contexte industriel très solide et de m'avoir également laissé une grande autonomie dans la conduite de mes travaux. J'ai pu à de nombreuses reprises apprécier les discussions professionnelles et personnelles, qui ont su me redonner, aux moments opportuns, l'énergie pour avancer. Ses points de vue et ses questions très pertinentes m'ont été très utiles pour approfondir mon raisonnement.

Je remercie vivement les membres du Jury pour l'attention qu'ils ont apportée à mon travail : Madame Marie-Christine Lafarie-Frenot et Monsieur Jean-François Gérard, en tant que rapporteurs ; Messieurs Dominique Perreux et Guy Dupupet, en tant qu'examineurs.

Un grand merci à toutes les personnes qui ont contribué à l'avancement de mes travaux de thèse. Je pense en tout premier lieu à Christophe Magnier, mon interlocuteur principal pour toutes tes discussions tant sur les aspects procédé que caractérisation. Je n'oublierai pas les petites virées à Argentan et toutes les bonnes adresses que tu m'as faites découvrir (hostellerie de la

Renaissance, Arc Hôtel...). Merci également à Jean Luc Yvernes (malgré toute ta volonté, je n'ai toujours pas de complexe) et Pascal Tissier (ça y est je n'écris plus) pour leur disponibilité et leur précieuse aide sur les aspects outillages et plus parfois. Je n'oublie en aucun cas Stéphane Villalonga, avec qui j'ai beaucoup travaillé dans le cadre des projets, respiré à plusieurs reprises l'air du Château de Candé et qui m'a laissé libre accès à sa riche bibliothèque. Je remercie également tous les CDD ou post-docs de la « team stockage » : le contingent de l'ENSMA avec Benoît Delmas, Céline Delacoux (« vraiment trop forte » selon la NR) et Maxime Bertin (Quelle chemise pour demain ?) et l'exception Nicolas Renard (ISPA). Merci ensuite à toutes les personnes du Centre des Matériaux Pierre Marie-Fourt que j'ai pu côtoyer durant mes venues à Evry. Je pense notamment à Yves Favry et Jean-Christophe Teissèdre qui m'ont été d'un très grand soutien à chacune de mes visites pour la préparation des essais et m'ont toujours accueilli à bras ouverts. J'exprime également toute ma gratitude à Pongsak Nimdum et Baramée Patamaprohm pour m'avoir précieusement aidé sur les aspects numériques mais aussi pour les nombreux échanges que nous avons pu avoir durant ces trois ans. D'ailleurs, je souhaite bon courage à Baramée pour la fin de ces travaux et je lui souhaite pleine réussite. Je remercie également Konaly Sar pour tout le soutien logistique et sa patience inébranlable devant mes nombreux coups de fils.

Venant en maintenant aux autres personnes du LSTP. Je commencerai par ceux qui ont eu la redoutable tâche de partager mon bureau. Je remercie Jérémy Viale, mon aîné, qui a su me prodiguer de nombreux conseils tout au long de la thèse, même après être parti et qui m'a fait l'honneur de me nommer comme témoin pour son mariage. Ensuite, je pense à Eva Lecocq, qui a pris la place de Jérémy (en beaucoup moins bruyant quand même) et que je remercie pour la patience dont elle a fait preuve envers mes blagues (toujours de très bon goût, je tiens à préciser). Je remercie également Séverine Gauchet et Benjamin Tressou, qui ont su se mêler sans problème à l'ambiance bon enfant de ce bureau 003. Je remercie ensuite tous les permanents du laboratoires actuels et anciens : David Descarsin (sans contestation mon maître spirituel, je ne renierai jamais son empreinte), Stéphane Carrière (mon « papa » du Ripault, merci pour toutes les virées galopantes dans Villandry et les repas en famille), Chantal Boulogne (secrétaire magique, adorable, toujours à l'écoute, merci ma Chanchan), François Garonne (notre expert silicone et collage, n'oublies pas si tu montes une usine un jour, je veux bien être commercial), Laurent Delnaud (je garderai le réflexe de tendre l'autre joue), Ludovic Létoquart (si Achille avait un fils, mon petit doigt me dit que ce pourrait être toi), Bertrand Desprez (dit « l'icône », à qui je voue une admiration sans faille), Hervé Galiano (ça fait plaisir de retrouver un sudiste chambreur mais toujours de bons conseils), Jean Félix Salas (pas facile de supporter le BO et l'OM par les temps

qui courent), Xavier Echard (160 km, respects), Pierrick Buvat (l'homme de fer), Jean-Pierre Corot (j'espère que tu me légueras ta ceinture et ta boîte à meuh), Benoît Blondel, Jannick Bigarre, Christian Levassort, Nelly Penot, Mathieu Le Digabel, Agnès Biller, Nathalie Pierre, Charlotte Beord, Philippe Toneguzzo, Joël Toulc'Hoat....(j'espère n'avoir oublié personne).

Je n'oublie pas les non permanents. En premier lieu les thésards : Thomas Boucheteau (You got a feeling, et c'était un plaisir de discuter sport avec toi), Anne-Claire Ferrandez (on a vécu la même galère au même moment et dieu sait que ce n'était pas facile tous les jours), Frédéric Piasecki (fournisseur Haribo), Julien Demeaux et Stéphane Cadra. Ensuite, il y a les post-docs : Renaud Perrin, Benjamin Alexandre, Louis Moreau, Céline Lucchesi, Jennifer Jones et Aurélie Chilloux. Enfin, il y a les CDD et les stagiaires : Mathieu, Philippe, Delphine, Magalie, Timothée, Célia, Emeline, Younes, Yann, Florent, Julien, Maxime, Romain, Thomas et d'autres que j'ai peut être déjà oubliés. Enfin, qu'il ne s'inquiète pas, je n'oublierai pas David G. et ses nombreuses incursions dans notre bureau.

Merci à vous tous pour tous les bons souvenirs que j'ai emmagasiné et qui me font déjà regretter mon départ.

Je souhaite également remercier le bureau Astéroïd 2009-2010, dont faisait partie Anne-Claire (secrétaire) et Benjamin (trésorier), mais aussi Mathieu Niezgoda (webmaster, ayant abattu un boulot monstre durant cette année et qui a pris mon poste de président avec succès). J'ai pris énormément de plaisir à organiser avec eux et d'autres bénévoles (Charlotte, Philippe, Thomas, Jérôme,...) le Tournoi Inter Service 2010.

Pour finir, je souhaite remercier mes parents pour leur soutien constant et leur présence quotidienne tout au long de mes études, ainsi que tous les sacrifices qu'ils ont fait pour m'amener jusque là. Je n'y serais pas arrivé sans eux et j'espère qu'ils trouveront en ce travail de thèse, la récompense de tout ce qu'ils m'ont enseigné et transmis. J'ai également une pensée pour mes deux sœurs Christine et Cécile, ainsi que leurs maris respectifs, Olivier et Renaud, qui ont également été présents toutes ces années, m'apportant chacun leur soutien à leur manière. Bien entendu, je pense aussi, aux deux petites merveilles de la famille, ma filleule Léna et ma nièce Maily. J'espère que vous serez fière de votre « pépin » et tonton.

Mes derniers mots vont à Gaëlle, qui a traversé avec moi la moitié (et pas la meilleure) de cette aventure et qui a accepté de vivre la suite à mes côtés. Tu as su m'enseigner la « rentabilité », m'apporter le réconfort et les paroles nécessaires au maintien de la motivation, durant les périodes difficiles.

Tables et Index

1. Table des matières

REMERCIEMENTS	2
TABLES ET INDEX.....	6
1. Table des matières	7
2. Liste des figures	13
3. Liste des tableaux	20
INTRODUCTION GENERALE	24
PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	32
1. Caractéristiques générales des matériaux composites à fibres continues et matrice organique.....	34
1.1. Constituants des matériaux composites	34
1.1.1. Introduction	34
1.1.2. Renforts	35
a. Fibres de verre	35
b. Fibres de carbone	36
1.1.3. Matrice	37
a. Matrices thermodurcissables	37
b. Matrices thermoplastiques.....	39
1.2. Structure des composites fibres de carbone / matrice polyamide (rôle des constituants et influence sur les propriétés)	41
1.2.1. Influence et rôle des fibres	41
1.2.2. Influence des caractéristiques et du comportement de la matrice polyamide	42
1.2.3. Interface fibre/matrice	46
1.3. Bilan	48
2. Procédés de mise en œuvre des composites fibres de carbone / matrice thermoplastique : paramètres clefs et influence sur la structure et les propriétés.....	48
2.1. Voie fondue et voie réactive	48
2.1.1. Injection de résine « fondue » dans une préforme fibreuse	48
2.1.2. Polymérisation in situ d'un monomère	49

2.2. Mise en forme à partir de fibres de carbone pré imprégnées de polymère thermoplastique	50
2.2.1. Matériaux pré imprégnés.....	50
2.2.2. Thermo-compression de tissus pré imprégnés	54
2.2.3. Pultrusion de tissus pré imprégnés	56
2.3. Enroulement filamentaire : principes et paramètres clefs.....	58
2.3.1. Principe et généralités	58
2.3.2. Procédé d'enroulement filamentaire dédié aux composites à matrice thermoplastique	60
a. Utilisation de matériau pré imprégné.....	60
b. Imprégnation en ligne.....	64
2.4. Bilan	67
3. Endommagement des matériaux composites	67
3.1. Technique de détection de l'endommagement	68
3.1.1. Méthodes directes de caractérisation.....	69
a. Microscopie optique	69
b. Radiographie X	69
c. Autres techniques de caractérisation directe.....	70
3.1.2. Méthodes indirectes de caractérisation	70
a. Emission acoustique	70
b. Fibres optiques à réseaux de Bragg.....	73
c. Autres techniques de caractérisation indirecte	76
3.2. Caractéristiques des mécanismes d'endommagement.....	77
3.2.1. Fissuration matricielle.....	77
3.2.2. Délaminage.....	79
3.2.3. Rupture de fibre	81
3.2.4. Endommagement dans les réservoirs composites.....	84
 PARTIE II : MATERIAUX ET PROCEDURES EXPERIMENTALES	 86
1. Matériaux à réception.....	88
2. Moyens de mise en œuvre	91
2.1. Thermo-compression	91
2.2. Enroulement filamentaire.....	91
3. Procédures de caractérisation des matériaux.....	92
3.1. Analyses thermiques	92

3.1.1. Analyses enthalpiques différentielles	92
3.1.2. Analyses thermogravimétriques	92
3.2. Analyses rhéologiques	92
3.3. Analyses structurales	93
3.3.1. Mesure de taux volumique de fibres	93
3.3.2. Mesure de densité et de taux de porosité ouverte	93
3.4. Essais de caractérisation mécanique	94
3.5. Moyens expérimentaux de suivi des endommagements.....	94
3.5.1. Microscopie optique.....	94
3.5.2. Emission acoustique.....	95
PARTIE III : DEMARCHE SCIENTIFIQUE.....	98
CHAPITRE I : ETUDE DU COMPORTEMENT VIERGE DES MATERIAUX ETUDIES	100
1. Caractérisation des constituants	102
1.1. Etude des propriétés mécaniques de la fibre de Carbone T 700	102
1.2. Etude des propriétés thermiques et mécaniques des matrices polyamide.....	105
1.2.1. Propriétés thermiques des matrices polyamide	105
1.2.2. Caractéristiques mécaniques des matrices.....	107
2. Développement d'un procédé de mise en œuvre par thermo compression pour l'élaboration des échantillons d'étude.....	109
2.1. Choix et justification des fenêtres des paramètres de mise en œuvre	110
2.2. Description du procédé d'élaboration des échantillons	113
2.3. Contrôle des échantillons après mise en œuvre	114
3. Etude du comportement mécanique initial du pli unidirectionnel.....	116
3.1. Description et préparation des éprouvettes	116
3.2. Etude du comportement mécanique des plis unidirectionnels	118
3.2.1. Essais de traction uniaxiale dans l'axe des fibres (séquence $[0]_4$)	118
3.2.2. Essais de traction uniaxiale perpendiculairement aux fibres (séquence $[90]_8$)	122
3.2.3. Essais de traction uniaxiale hors axe à 45° (séquence $[\pm 45]_s$)	125
3.2.4. Essais de torsion en rhéologie dynamique (séquence $[0]_4$).....	128
3.2.5. Exploitation des résultats et définition des comportements des matériaux	131
CHAPITRE II : ETUDE DES MECANISMES D'ENDOMMAGEMENT DES COMPOSITES FIBRES DE CARBONE / MATRICE POLYAMIDE	134

1. Etude de l'endommagement par fissuration matricielle transverse en traction pure (mode I)	136
1.1. Protocole de suivi expérimental de la fissuration transverse en traction pure	136
1.2. Caractéristique et cinétique de la fissuration transverse en traction pure	138
1.3. Influence de l'endommagement par fissuration transverse sur les propriétés mécaniques du stratifié.....	147
2. Etude de l'endommagement par fissuration matricielle et délaminage sous sollicitation en cisaillement (mode II)	151
2.1. Protocole de suivi expérimental de la combinaison fissuration transverse/délaminage sous sollicitation en cisaillement (mode II)	152
2.2. Caractéristiques et cinétique de l'endommagement par combinaison fissuration transverse / délaminage sous sollicitation en cisaillement	152
2.3. Influence de l'endommagement par fissuration transverse et délaminage en cisaillement sur les propriétés mécaniques des stratifiés.....	155
2.3.1. Cas de sollicitations quasi-statiques	155
2.3.2. Cas de sollicitations cycliques	159
3. Endommagement microscopique par rupture de fibres.....	160
3.1. Etude de la dispersion des contraintes à rupture des fibres de carbone de type T700™	160
3.2. Suivi du processus d'endommagement	164
 CHAPITRE III : DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE D'ENROULEMENT FILAMENTAIRE DEDIE AUX COMPOSITES FIBRES DE CARBONE / MATRICE POLYAMIDE ET ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES.....	170
1. Développement du procédé de mise en œuvre par enroulement filamentaire des matériaux de l'étude.....	173
1.1. Identification des contraintes liées à la mise en œuvre des fibres de carbone pré-imprégnées de matrice thermoplastique	173
1.2. Choix des outils nécessaires à la mise en œuvre	174
1.2.1. Mise sous tension de la nappe et régulation	174
1.2.2. Système de chauffage de la nappe et régulation	175
1.2.3. Consolidation de la nappe	177
1.3. Description du procédé développé	178

2. Etude de l'influence des paramètres clefs du procédé sur la structure et les propriétés des matériaux.....	180
2.1. Description de la démarche adoptée	180
2.2. Influence de la tension de freinage.....	185
2.3. Influence de la pression de consolidation	187
2.4. Influence de la vitesse de dépose	189
CHAPITRE IV : PRISE EN COMPTE DES ENDOMMAGEMENTS DANS LE DIMENSIONNEMENT DES RESERVOIRS DE TYPE IV.....	192
1. Evolution du comportement du pli lors de l'endommagement par fissuration transverse en mode I.....	194
1.1. Description du modèle numérique utilisé	194
1.2. Détermination de l'évolution des coefficients de rigidité des matériaux avec la fissuration transverse	196
2. Modélisation numérique d'un réservoir de stockage d'hydrogène de type IV.....	200
2.1. Description du réservoir	200
2.1.1. Embase et Liner	200
2.1.2. Couche structurante en composite.....	202
2.2. Comportement mécanique des éléments du réservoir et maillage de la structure	203
2.3. Conditions aux limites	206
3. Influence de la fissuration matricielle en mode I sur le comportement du réservoir en chargement quasi statique	206
3.1. Influence de la fissuration matricielle dans les plis circonférentiels.....	207
3.2. Influence de la fissuration matricielle dans les plis dont l'angle d'orientation des fibres est supérieur à 45°.....	212
3.3. Influence de la fissuration matricielle sur le processus d'endommagement par ruptures de fibres.....	215
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	222
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	230
ANNEXES	242

Annexe 1 :	244
Annexe 2 :	245

2. Liste des figures

Figure 1 : Composition d'une résine polyester.....	37
Figure 2 : Structure moléculaire d'une résine vinyle ester	38
Figure 3 : Formulation générale de la résine DGEBA	38
Figure 4 : Formule chimique du polyamide 6	39
Figure 5 : Formule chimique du polyamide 12	40
Figure 6 : Clivage de chaîne dans les matrices polyamides ^[34]	44
Figure 7 : Liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements polaires du polyamide, plastification ^[34]	45
Figure 8 : Mise en évidence de la zone transcristalline dans un composite fibre de carbone/matrice polypropylène ^[30]	46
Figure 9 : Différentes architectures de commelés fibres de carbone/fibres de polyamide ^[50]	52
Figure 10 : Principe de l'imprégnation en voie fondue par injection perpendiculaire de polymère	53
Figure 11 : Principe de la mise en oeuvre de pré imprégnés polyamide par thermocompression .	55
Figure 12 : Chaîne de fabrication de composites fibres de carbone/matrice polyamide à partir de pré imprégnés par pultrusion ^[59]	57
Figure 13 : Procédé de fabrication des réservoirs composites par enroulement filamentaire.....	58
Figure 14 : Différents types de dépose de la nappe en enroulement filamentaire ^[8]	59
Figure 15 : Imprégnation de fibres de carbone par une matrice polyamide par injection à travers un anneau poreux ^[82]	64
Figure 16 : Enroulement filamentaire de composites fibres de carbone/matrice polyamide avec imprégnation en ligne ^[83]	65
Figure 17 : Principe de l'essai de traction sur anneau composite ^[83] , essai NOL (ASTM D 2290)	66
Figure 18 : Principe de l'essai de cisaillement interlaminaire selon Lauke ^[83]	66
Figure 19: Principaux endommagements rencontrés dans un matériau composite ^[85]	68
Figure 20 : Mise en évidence de fissures par radiographie X de stratifiés composites ^[87]	69
Figure 21 : Mise en évidence d'endommagements par tomographie haute résolution ^[89]	70
Figure 22 : Chaîne d'émission acoustique de la création de l'onde à sa visualisation ^[93]	71
Figure 23 : Paramètres calculés sur une salve d'émission acoustique ^[93]	72
Figure 24 : Coupe de fibre optique ^[100]	73
Figure 25 : Fonctionnement d'un réseau de Bragg ^[99]	74
Figure 26 : Principe de la mesure de paramètres à l'aide de réseaux de Bragg ^[99]	75

Figure 27 : Influence de la densité de fissure transverse sur le spectre de réflexion d'une fibre optique à réseaux de Bragg ^[101]	76
Figure 28 : Fissures transverses dans un stratifié $[0_n, 90_m]_s$ ^[105]	77
Figure 29 : Evolution de la densité de fissure au sein du pli à 90° d'un stratifié carbone/epoxy de séquence (0°,90°) en fonction de la contrainte de traction monotone ^[108]	78
Figure 30 : Chute de rigidité transversale de stratifiés de séquences $[0_n, 90_m]_s$ en fonction de la densité de fissure et de alpha (noté D ici) ^[105]	79
Figure 31 : Schéma d'une éprouvette EDT- L : longueur de l'éprouvette; l : largeur de l'éprouvette; e épaisseur de l'éprouvette ^[109]	80
Figure 32 : Illustration de l'endommagement par rupture de fibres de la séquence $[0_3]_s$ ^[8]	82
Figure 33 : Mécanisme d'endommagement et surface de rupture d'un stratifié UD présentant une faible adhésion fibre/matrice ^[114]	83
Figure 34 : Représentation graphique des mécanismes d'endommagement de composite à matrice TP renforcée par des fibres de carbone soumis à une sollicitation en traction ^[114]	83
Figure 35 : Cassettes de stockage du Carbostamp [®] - largeurs de nappes utilisées.....	88
Figure 36 : Technique d'imprégnation des fibres de carbone dédiée à la fabrication des pré-imprégnés Carbostamp [®]	89
Figure 37 : Machine d'enroulement filamentaire MF Tech.....	91
Figure 38 : Dispositif expérimental développé par Hsu-Nielsen pour la génération de source étalon artificiel d'ondes vibratoires élastiques.....	96
Figure 39 : Courbes contrainte-déformation obtenues avec les rubans de fibres de carbone	103
Figure 40 : Ruban de fibre de carbone après essai	104
Figure 41 : Détermination des températures de fusion et taux de cristallinité par DSC (rampe de 50 à 300°C à 10°C/min).....	105
Figure 42 : Thermogrammes des matrices polyamide (ATG : rampe de 25 à 700°C à 10°C/min)	106
Figure 43 : Courbes de traction sur éprouvettes PA 12.....	108
Figure 44 : Courbes de traction sur éprouvettes PA 6.....	108
Figure 45 : Influence de la température sur le comportement rhéologique du PA12.....	111
Figure 46 : Influence de la température sur le comportement rhéologique du PA 6.....	111
Figure 47 : Influence de la vitesse de refroidissement sur le taux de cristallinité des matrices.....	112
Figure 48 : Cycle en température et pression pour la mise en œuvre des échantillons par thermo-compression.....	114

Figure 49 : Observations en microscopie optique de la section polie des matériaux après élaboration : Carbostamp™ PA 12 à gauche (x50) Carbostamp™ PA 6 à droite (x20)...	114
Figure 50 : Géométrie des éprouvettes	117
Figure 51 : Courbe d'essais de traction à rupture sur séquences $[0^\circ]_4$ pour le Carbostamp™ PA 12 (Cellule de force 250 kN, vitesse de déformation 2 mm/min, suivi de l'allongement par extensomètre numérique de longueur de jauge 50 mm puis par déplacement de la traverse).....	118
Figure 52 : Courbe d'essais de traction à rupture sur séquences $[0^\circ]_4$ pour le Carbostamp™ PA 6 (Cellule de force 250 kN, vitesse de déformation 2 mm/min, suivi de l'allongement par extensomètre numérique de longueur de jauge 50 mm puis par déplacement de la traverse).....	119
Figure 53 : Différents types de ruptures rencontrées pour les séquences $[0^\circ]_4$;.....	120
Figure 54 : Essais de traction sur séquence $[0^\circ]_4$ avec mesure des déformations longitudinale et transverse (exemple d'une éprouvette de Carbostamp™ PA 6)	122
Figure 55 : Courbes d'essais de traction à rupture sur séquences $[90^\circ]_8$ pour le Carbostamp™ PA 12 (Cellule de force 250 kN, vitesse de déformation 1 mm/min, suivi de l'allongement par extensomètre numérique de longueur de jauge 50 mm puis par déplacement de la traverse).....	123
Figure 56 : Courbes d'essais de traction à rupture sur séquence $[90^\circ]_8$ pour le Carbostamp™ PA 6 (Cellule de force 250 kN, vitesse de déformation 1 mm/min, suivi de l'allongement par extensomètre numérique de longueur de jauge 50 mm puis par déplacement de la traverse).....	123
Figure 57 : type de rupture rencontrée pour une séquence de type $[90^\circ]_8$	124
Figure 58 : Observation au microscope à balayage électronique du faciès de rupture d'une séquence $[90^\circ]_8$ de Carbostamp™ PA 12 (photo de gauche) et de Carbostamp™ PA 6 photo de droite)	125
Figure 59 : Courbes d'essais de traction à rupture sur des séquences $[\pm 45^\circ]_8$ de Carbostamp™ PA 12 (Cellule de force 250 kN, vitesse de déformation 1 mm/min, suivi de l'allongement par extensomètre numérique de longueur de jauge 50 mm puis par déplacement de la traverse).....	126
Figure 60 : Courbes des essais des traction à rupture sur séquences $[\pm 45^\circ]_8$ de Carbostamp™ PA 6 (Cellule de force 250 kN, vitesse de déformation 1 mm/min, suivi de l'allongement par extensomètre numérique de longueur de jauge 50 mm puis par déplacement de la traverse).....	126

Figure 61 : Type de rupture d'une séquence $[\pm 45^\circ]_s$	127
Figure 62 : Chargement répétitif progressif d'une éprouvette $[\pm 45^\circ]_s$ (exemple d'une éprouvette de Carbostamp TM PA 12).....	128
Figure 63 : Evolution des modules d'élasticité des matériaux d'étude (essais de torsion en rhéologie dynamique, $f=1$ rad/s, $T=25^\circ\text{C}$, balayage en déformation de 0,001 à 2%)	129
Figure 64 : Evolution des modules de conservation et de perte lors d'un balayage en température pour le Carbostamp TM PA 12.....	130
Figure 65 : Evolution des modules de conservation et de perte lors d'un balayage en température pour le Carbostamp TM PA 6.....	130
Figure 66 : Schéma de chargement imposé pour le suivi de l'endommagement par fissuration transverse	137
Figure 67 : Vue générale du dispositif expérimental de traction avec positionnement de l'extensomètre.....	137
Figure 68 : Schéma et photographie du montage pour l'observation des fissures intralaminaires sur une séquence de $[0^\circ_2, 90^\circ_2]_s$	138
Figure 69 : Orientation d'une fissure dans les plis à 90° sans obstacle (x10, photo de gauche), en présence d'une porosité (x10 photo du centre), en présence d'une zone pauvre en matrice (x10, photo de droite)	139
Figure 70 : Courbes expérimentales d'évolution de la densité de fissures, d , au cours du chargement imposé pour un stratifié $[0^\circ_2, 90^\circ_2]_s$ de Carbostamp TM PA 12.....	139
Figure 71 : Courbes expérimentales de l'évolution de la densité de fissures d au cours du chargement imposé pour un stratifié $[0^\circ_2, 90^\circ_2]_s$ de Carbostamp TM PA 6.....	140
Figure 72 : Développement des endommagements lors d'un chargement/déchargement répété progressif d'une séquence $[0^\circ_2, 90^\circ_2]_s$ -apparition de fissures transverses ($150 \text{ MPa} < \sigma < 600 \text{ MPa}$), apparition de fissures longitudinales et de délaminage ($\sigma > 700 \text{ MPa}$)	141
Figure 73 : Comparaison des courbes d'évolution de la densité de fissure au cours du chargement imposé du Carbostamp TM PA 12 et du Carbostamp TM PA 6.....	142
Figure 74 : Schéma de tracé de la courbe de contrainte de traction théorique le long de l'axe x, au niveau du pli à 90° ; zones de transfert de charges	142
Figure 75 : Description du Volume élémentaire représentatif du matériau endommagé et des dimensions de l'élément fini utilisé	143
Figure 76 : Evolution de la contrainte théorique suivant l'axe x dans les plis à 90° pour le Carbostamp TM PA 12 et PA 6.....	144

Figure 77 : Evolution de la contrainte théorique normalisée suivant l'axe x dans les plis à 90° pour le Carbostamp™ PA 12 et PA 6.....	144
Figure 78 : Evolution de la contrainte dans le pli à 90° pour différentes longueurs de VER, cas du Carbostamp™ PA 12	145
Figure 79 : Evolution de la contrainte dans le pli à 90° pour différentes longueurs de VER, cas du Carbostamp™ PA 6.....	146
Figure 80 : Histogramme des distances entre deux fissures consécutives pour les deux matériaux étudiés.....	147
Figure 81 : Evolution de rigidité E/E_0 de stratifiés $[0^\circ_2, 90^\circ_2]_s$ de Carbostamp™ PA 12 et Carbostamp™ PA 6 en fonction de la contrainte appliquée.....	148
Figure 82 : Evolution de rigidité E/E_0 de stratifiés $[0^\circ_2, 90^\circ_2]_s$ de Carbostamp™ PA 12 et Carbostamp™ PA 6 en fonction de la densité de fissure d.....	149
Figure 83 : Comparaison des évolutions de rigidité pour les deux matériaux de l'étude (Simulations numériques, code de calcul ZeBuLoN).....	150
Figure 84 : Comparaison des évolutions de rigidités expérimentales et numériques pour le Carbostamp™ PA 12 (courbes de gauche) et le Carbostamp™ PA 6 (courbes de droite)	150
Figure 85 : Mise en évidence de l'hétérogénéité de la déformation aux limites du VER pour le Carbostamp™ PA 12 ; élément L= 5 mm (photo de gauche) et élément L= 2mm (photo de droite).....	151
Figure 86 : Endommagements apparaissant dans une séquence $[\pm 45^\circ]_s$, fissures transverses localisées dans les plis (x20, photo de gauche), délaminage en pointe de fissure (x20, photo de droite)	153
Figure 87 : Courbes expérimentales de densités de fissures transverses et de délaminages au cours du chargement imposé pour les séquences $[\pm 45^\circ]_s$ de Carbostamp™ PA 12 et Carbostamp™ PA 6.....	154
Figure 88 : Coalescence des défauts à l'origine de la rupture d'une séquence $[\pm 45^\circ]$	155
Figure 89 : Evolution de rigidité G/G_0 de stratifié $[\pm 45^\circ]_s$ de Carbostamp™ PA 12 et Carbostamp™ PA 6 en fonction de la contrainte imposée (vitesse de chargement 1 MPa/s, temps de relaxation 30 minutes).....	156
Figure 90 : Influence du temps de relaxation à contrainte nulle (graphique de gauche) et de la vitesse de chargement (graphique de droite) sur l'évolution du module de cisaillement en fonction du chargement imposé pour le Carbostamp™ PA 12.....	157

Figure 91 : Influence du temps de relaxation à contrainte nulle (graphique de gauche) et de la vitesse de chargement (graphique de droite) sur l'évolution du module de cisaillement en fonction du chargement imposé pour le Carbostamp™ PA 6.....	157
Figure 92 : Influence de la vitesse de sollicitation (graphique de gauche) et du temps de relaxation à contrainte nulle (graphique de droite) sur l'évolution de la déformation résiduelle en fonction du chargement imposé pour le Carbostamp™ PA 12.....	158
Figure 93 : Influence de la vitesse de sollicitation (graphique de gauche) et du temps de relaxation à contrainte nulle (graphique de droite) sur l'évolution de la déformation résiduelle en fonction du chargement imposé pour le Carbostamp™ PA 6.....	158
Figure 94 : Evolution des modules de cisaillement lors d'essais de fatigue sur stratifiés $[\pm 45^\circ]_s$ de Carbostamp™ PA 12 et Carbostamp™ PA 6.....	159
Figure 95 : Evolution de la probabilité à rupture de mèche de fibres de Carbone de type T700™ en fonction de la contrainte appliquée (loi statistique de type Weibull).....	163
Figure 96 : Evolution de l'émission acoustique d'un stratifié unidirectionnel Carbostamp™ PA 12 sous traction longitudinale.....	165
Figure 97 : Evolution de l'émission acoustique d'un stratifié unidirectionnel Carbostamp™ PA 6 sous traction longitudinale.....	165
Figure 98 : Localisation des coups sur une éprouvette de Carbostamp™ PA6 unidirectionnelle soumise à un chargement monotone en traction longitudinale-mise en évidence d'une zone de forte activité acoustique	166
Figure 99 : Accumulation des ruptures de fibres (entourées en rouge) dans un stratifié unidirectionnel Carbostamp™ PA 12 soumis à un chargement monotone-à 0 MPa (photo de gauche), 1600 MPa (photo du centre) et 2000 MPa (photo de droite).....	167
Figure 100 : Visualisation d'un cluster de fibres rompues sur une éprouvette de Carbostamp™ PA 6 soumise à un chargement de 2000 MPa.....	167
Figure 101 : Schéma et photo d'un dispositif de compensateur de tension	174
Figure 102 : Dispositif de freinage magnétique et contrôle par capteurs à ultrasons choisis pour le procédé.....	175
Figure 103 : Emetteur infrarouge (photo de gauche) et pyromètre laser (photo de droite) utilisés respectivement pour le chauffage et la régulation de température au niveau de la tête de dépose.....	177
Figure 104 : Système de consolidation de la nappe sur le mandrin	177
Figure 105 : Procédé d'enroulement filamentaire dédié aux composites fibres de carbone / matrice polyamide.....	178

Figure 106 : Essais de trajectoires circonférentielle (à gauche) et hélicoïdale (à droite)	179
Figure 107 : Objets mis en œuvre par enroulement filamentaire-tubes réalisés sur mandrin métalliques (à gauche) et réservoirs (à droite).....	179
Figure 108 : Mesure des températures des zones de préchauffage et de chauffage de la nappe lors de la fabrication d'un anneau de Carbostamp™ PA 12	181
Figure 109 : Dispositif de traction sur anneau composite suivant la norme ASTM D 2290 (Henninger ^[82, 83]).....	182
Figure 110 : Localisation de la rupture avec l'insertion d'entailles	183
Figure 111 : Influence de l'insertion d'entailles sur la courbe contrainte-déformation d'un essai de traction sur anneau (Cas du Carbostamp™ PA 12).....	184
Figure 112 : Courbes des essais de traction sur anneaux composites en Carbostamp™ PA 12 (fabrication avec le jeu de paramètres standard)	185
Figure 113 : Evolution des propriétés mécaniques et du taux de porosité ouverte du Carbostamp™ PA12 en fonction de la tension de freinage	186
Figure 114 : Evolution des propriétés mécaniques et du taux de porosité ouverte du Carbostamp™ PA6 en fonction de la tension de freinage	186
Figure 115 : Suivi des porosités par microscopie pour différentes valeurs de tension de freinage - 10 N (à gauche), 20 N (au centre) et 80 N (à droite).....	187
Figure 116 : Evolution des propriétés mécaniques et du taux de porosité ouverte du Carbostamp™ PA12 en fonction de la pression de consolidation.....	188
Figure 117 : Evolution de la contrainte à rupture en traction et du taux de porosité ouverte en fonction de la pression de consolidation d'anneaux composites Carbostamp™ PA 6	188
Figure 118 : Suivi des porosités par microscopie pour différentes valeurs de pression de consolidation -2.5 bars (à gauche), 5 bars (au centre) et 7 bars (à droite)	189
Figure 119 : Evolution de la contrainte à rupture et du taux de porosité ouverte d'anneaux en Carbostamp™ PA6 en fonction de la vitesse d'enroulement.....	190
Figure 120 : Suivi des porosités par microscopie pour différentes valeurs de vitesse de mise en oeuvre - 2 m/min (à gauche), 6 m/min (au centre) et 10 m/min (à droite).....	190
Figure 121 : Chutes des rigidités du pli à 90° pour le matériau homogène équivalent, cas du Carbostamp™ PA 12	199
Figure 122 : Chutes des rigidités du pli à 90° pour le matériau homogène équivalent, cas du Carbostamp™ PA 6.....	199
Figure 123 : Caractéristiques géométriques de l'embase.....	201
Figure 124 : Caractéristiques géométriques de l'assemblage embase-liner.....	201

Figure 125 : Radiographie d'un réservoir de stockage de type IV.....	201
Figure 126 : Relevé des épaisseurs et des diamètres d'ouverture des plis hélicoïdaux au niveau des dômes	203
Figure 127 : Eléments finis utilisés (photo de gauche) et maillage du réservoir (photo de droite)	204
Figure 128 : Conditions aux limites pour le calcul par éléments finis sur réservoirs	206
Figure 129 : Relevé de la déformation radiale (photo de gauche) et de la déformation axiale (photo de droite) sur le réservoir.....	208
Figure 130 : Observation des contraintes locales suivant la direction des fibres dans les différents plis de la partie cylindrique.....	209
Figure 131 : Observation des contraintes locales de cisaillement entre les plis hélicoïdaux et les plis circonférentiels, σ_{13} (à gauche) et σ_{23} (à droite).....	210
Figure 132 : Répartition des VES dans les plis circonférentiels du réservoir.....	217
Figure 133 : Influence de la fissuration dans les plis à 90° , $\pm 62^\circ$ et $\pm 56^\circ$ sur le nombre d'éléments finis rompus en fonction de la pression appliquée	218
Figure 134 : Influence de la fissuration dans les plis à 90° , $\pm 62^\circ$ et $\pm 56^\circ$ sur l'évolution des déformations radiales et axiales du réservoir en fonction de la pression appliquée	219
Figure 135 : Obtention des paramètres de la loi de Weibull par linéarisation de son expression	245

3. Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques mécaniques des fibres de verre ^[18]	36
Tableau 2 : Caractéristiques mécaniques des fibres de carbone ^[19]	36
Tableau 3 : Caractéristiques mécaniques des résines thermodurcissables ^[18]	39
Tableau 4 : Caractéristiques du polyamide 6 et du polyamide 12 ^[22]	40
Tableau 5 : Gamme et précision des mesures de fibres optiques à réseaux de Bragg ^[99]	75
Tableau 6 : Propriétés de la fibre de carbone T700SC-12K (données fournisseur)	90
Tableau 7 : Propriétés mécaniques, thermiques et physiques des matrices PA 6 et PA 12 (données fournisseurs)	90
Tableau 8 : Enthalpie de fusion de polyamides 6 et 12 ^[115]	92
Tableau 9 : Fenêtres temporelles utilisées pour l'acquisition des évènements acoustiques.....	96
Tableau 10 : Caractéristiques mécaniques des rubans de fibres de carbone.....	104
Tableau 11 : Températures de fusion, températures de fin des pics de fusion et taux de cristallinité des matrices polyamide.....	106

Tableau 12 : Températures à 5% de dégradation.....	107
Tableau 13 : Propriétés élastiques des matrices PA 12 et PA 6.....	109
Tableau 14 : Mesure de densité et de taux de porosité ouverte sur les plaques mises en œuvre.....	115
Tableau 15 : Evolution de la fraction volumique de fibres lors de la mise en œuvre par thermo-compression.....	115
Tableau 16 : Influence de la mise en œuvre par thermo-compression sur le taux de cristallinité des matrices	116
Tableau 17 : Dimensions des éprouvettes	117
Tableau 18 : Récapitulatif des propriétés du Carbostamp™ PA 12 dans la direction des fibres.....	119
Tableau 19 : Récapitulatif des propriétés du Carbostamp™ PA 6 dans la direction des fibres.....	119
Tableau 20 : Tableau récapitulatif des essais croisés fournisseurs / CEA	121
Tableau 21 : Coefficients de Poisson du Carbostamp™ PA 12 et du Carbostamp™ PA 6.....	122
Tableau 22 : Récapitulatif des propriétés du Carbostamp™ PA 12 dans le sens perpendiculaire aux fibres.....	124
Tableau 23 : Récapitulatif des propriétés du Carbostamp™ PA6 dans le sens perpendiculaire aux fibres	124
Tableau 24 : Récapitulatif des résultats des essais de traction sur séquences $[\pm 45^\circ]_s$ pour le Carbostamp™ PA 12	127
Tableau 25 : Récapitulatif des résultats des essais de traction sur séquences $[\pm 45^\circ]_s$ pour le Carbostamp™ PA 6.....	127
Tableau 26 : Modules de cisaillement dans le plan 1-3	129
Tableau 27 : Valeurs de température de transition vitreuse mesurées en rhéologie dynamique par torsion.....	131
Tableau 28 : Equivalence entre la longueur du VER et la variable d'endommagement (densité de fissures).....	145
Tableau 29 : Durée de vie des séquences $[\pm 45^\circ]_s$ de Carbostamp™ PA 12 et Carbostamp™ PA 6 en fatigue pour différents taux de chargement.....	159
Tableau 30 : Valeurs numériques des paramètres de la loi statistique de Weibull	163
Tableau 31 : Relevé des températures minimales, maximales et moyennes dans les zones de préchauffage et chauffage lors d'une mise en œuvre à 1 m/min.....	181
Tableau 32 : Combinaison standard de paramètres de mise en œuvre d'anneaux en Carbostamp™ PA 6 et Carbostamp™ PA 12.....	182
Tableau 33 : Valeurs de variables d'endommagement associées à la longueur L du VER.....	197
Tableau 34 : Empilement des plis du composite	202

Tableau 35 : Grandeurs caractéristiques du comportement de l'embase et du liner	204
Tableau 36 : Bilan des comportements équivalents des plis d'orientations $\pm\theta$ pour le Carbostamp TM PA 12	205
Tableau 37 : Bilan des comportements équivalents des plis d'orientation $\pm\theta$ pour le Carbostamp TM PA 6.....	205
Tableau 38 : Comportement équivalent des plis à 90° fissurés à l'état de saturation.....	207
Tableau 39 : Relevé des déformations radiale et axiale avant et après fissuration dans les plis à 90°	208
Tableau 40 : Influence de la fissuration des plis à 90° sur la contrainte locale suivant la direction des fibres dans les plis circonférentiels.....	209
Tableau 41 : Influence de la fissuration des plis à 90° sur la contrainte locale suivant la direction des fibres dans les plis hélicoïdaux.....	210
Tableau 42 : Influence de la fissuration dans les plis à 90° sur la contrainte σ_{13} locale de cisaillement à l'interface entre les plis circonférentiels et hélicoïdaux.....	211
Tableau 43 : Influence de la fissuration dans les plis à 90° sur la contrainte σ_{23} locale de cisaillement à l'interface entre les plis circonférentiels et hélicoïdaux.....	211
Tableau 44 : Comportement équivalent des plis $\pm\gamma_1^\circ$ et $\pm\gamma_2^\circ$ fissurés à l'état de saturation.....	212
Tableau 45 : Relevé des déformations radiale et axiale avant et après fissuration dans les plis à 90° , $\pm\gamma_2^\circ$ et $\pm\gamma_1^\circ$	213
Tableau 46 : Influence de la fissuration des plis à 90° , $\pm\gamma_2^\circ$ et $\pm\gamma_1^\circ$ sur la contrainte locale suivant la direction des fibres dans les plis circonférentiels	213
Tableau 47 : Influence de la fissuration des plis à 90° , $\pm\gamma_2^\circ$ et $\pm\gamma_1^\circ$ sur la contrainte locale suivant la direction des fibres dans les plis hélicoïdaux	214
Tableau 48 : Influence de la fissuration dans les plis à 90° , $\pm\gamma_2^\circ$ et $\pm\gamma_1^\circ$ sur la contrainte σ_{13} locale de cisaillement à l'interface entre les plis circonférentiels et hélicoïdaux	214
Tableau 49 : Influence de la fissuration dans les plis à 90° , $\pm\gamma_2^\circ$ et $\pm\gamma_1^\circ$ sur la contrainte σ_{23} locale de cisaillement à l'interface entre les plis circonférentiels et hélicoïdaux	215
Tableau 50 : Contraintes à rupture obtenues à partir des essais de traction sur mèches de fibres sèches.....	244

Introduction générale

Depuis le début des années 90, les effets combinés de l'épuisement des ressources fossiles (pétrole, gaz, charbon) et du réchauffement climatique lié à la production de gaz à effet de serre encouragent une évolution de notre système d'approvisionnement énergétique. Ainsi, de nombreux travaux sont menés dans le cadre de ce que l'on appelle les Nouvelles Technologies pour l'Energie (NTE). L'hydrogène, utilisé avec des convertisseurs efficaces comme les piles à combustible, constitue un vecteur énergétique prometteur et son utilisation semble être une solution particulièrement adaptée dans le cadre d'un développement durable.

La filière hydrogène comprend différentes étapes clés : la production, la distribution, le stockage et l'exploitation. Aujourd'hui, le stockage de ce vecteur reste encore un verrou technologique et scientifique majeur. Il existe différentes stratégies de stockage : le stockage sous forme solide (atomes d'hydrogène stockés sous forme d'hydrures simples ^[1] ou complexes, comme les borohydrures, les alanates ou les Li amides dans un réseau cristallin métallique ou bien dans des nanostructures carbonées) ; le stockage liquide ou cryogénique ^[2] (volume d'hydrogène maintenu à une température de -250°C) ; le stockage gazeux (ou stockage comprimé d'une quantité maximale d'hydrogène dans un volume donné). Parmi ces trois solutions, le stockage gazeux comprimé apparaît comme la solution la plus mature, présentant le meilleur compromis en termes de densité massique (rapport de la masse d'hydrogène stockée sur la masse de l'ensemble) et de densité volumétrique (rapport du volume d'hydrogène stocké sur le volume total).

Les réservoirs de stockage gazeux hyperbare peuvent être classés suivant quatre catégories selon leurs matériaux constitutifs :

- Réservoirs de type I ou « tout métallique ». Ils sont constitués d'une bouteille en acier assurant à la fois l'étanchéité au gaz et la structuration de l'ensemble. Ces réservoirs présentent les inconvénients d'avoir une masse importante et donc des densités de stockage faibles (de l'ordre de 1.2%), mais également des pressions maximum de stockage limitées (30 MPa maximum).
- Réservoirs de type II. Ils sont constitués d'un « liner » (enveloppe interne) en acier avec un renfort composite déposé par « enroulement filamentaire » circonférentiel sur la partie cylindrique. Dans ce type de réservoir, le liner supporte encore une grande partie de la charge due à la mise sous pression. Ces réservoirs présentent néanmoins les mêmes inconvénients que ceux de type I, en dépit d'une densité de stockage supérieure (1,4 %), en raison d'une diminution de la masse et d'une augmentation de la pression de stockage.
- Réservoirs de type III. Ils sont constitués d'un « liner » métallique et d'une coque composite déposée par enroulement filamentaire sur l'intégralité de la surface métallique.

Cette combinaison permet d'atteindre des pressions plus élevées (jusqu'à 70 MPa). Les principaux inconvénients se situent au niveau de la résistance à la fatigue, qui reste encore faible et de la masse de l'ensemble qui est encore élevée.

- Réservoirs de type IV ou réservoirs tout composite. Ils sont constitués d'un « liner polymère » (thermoplastique ou thermodurcissable) et d'une coque composite structurante déposée par enroulement filamentaire sur l'intégralité de la surface. Dans ce type, le « liner » ne supporte pas la charge, il assure seulement l'étanchéité à l'hydrogène. Les propriétés particulières des polymères permettent d'allonger considérablement la durée de vie en fatigue du réservoir et leur faible densité permet de diminuer la masse totale de l'ensemble. Cette combinaison permet elle aussi d'atteindre des niveaux de pressions élevées comparables à ceux des réservoirs de type III (70 MPa). L'un des principaux inconvénients est la perméation à travers le liner polymère, qui est plus élevée que celle à travers un liner métallique. Il existe également des problèmes de collages entre le liner et les connecteurs métalliques.

A l'heure actuelle, aucune solution « haute pression » ne satisfait pleinement les spécifications techniques et économiques des industriels. Depuis 1998, le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) travaille sur le développement de réservoirs de stockage (70 MPa de pression de service) comprimé de type IV et a déjà obtenu des résultats prometteurs ^[3, 4]. Les principaux enjeux actuels se situent au niveau de la réduction des coûts, de l'amélioration des performances et de la durabilité des réservoirs.

Le projet HYPE (réseau ANR PAN'H 2007) vise à développer des solutions durables à ces enjeux.

Pour cela, le choix d'un matériau composite fibres de carbone / matrice thermoplastique (de type polyamide) pour la coque composite a été fait. Jusqu'à présent, cette couche structurante était constituée d'un matériau fibres de carbone / matrice thermodurcissable (de type époxy). Les composites à base de fibres de carbone imprégnées de matrice thermoplastique présentent de nombreux avantages notamment des résistances au choc et en fatigue intéressantes, des durées de mises en œuvre plus faibles (en raison de l'absence d'étape de réticulation) ^[5] et des durées de stockage à température ambiante illimitées. De plus, le caractère fusible de la matrice donne des perspectives intéressantes pour le recyclage des fibres de carbone notamment dans le cadre des applications véhicules où les objectifs sont très ambitieux. Tout cela explique leur utilisation croissante dans le domaine de l'aéronautique et justifie leur choix comme candidat potentiel pour les applications de stockage de gaz sous haute pression.

En parallèle de ce choix de matériau, il convient d'optimiser les étapes de dimensionnement de la coque composite des réservoirs. Actuellement, le dimensionnement est effectué en considérant les propriétés mécaniques initiales du matériau et se base sur des coefficients de sécurité empiriques : pression d'éclatement (140 MPa pour les applications embarquées et 210 MPa pour les applications transportables) et nombre de cycles de remplissage de 2 à 87.5 MPa pour les applications embarquées, de 2 à 105 MPa pour les applications transportables (entre 5 000 et 15 000 cycles pour les applications automobiles et plus de 100 000 cycles pour les autres applications) ^[6, 7]. Les modes d'endommagement et les propriétés à long terme sont mal connus et ne sont par conséquent pas pris en compte de manière explicite lors des étapes de conception, ce qui peut être un inconvénient d'un point de vue sécurité et coût.

En effet, de manière générale, on s'intéresse peu au comportement des réservoirs, on tente plutôt de corréliser les résultats expérimentaux avec des modèles numériques. Il est fréquent de considérer les structures réalisées par enroulement filamentaire comme unidirectionnelles. La mise en place des fibres sous tension suivant une courbe géodésique est telle qu'elles ont un positionnement naturel pour reprendre les efforts induits par la pression interne comme si elles étaient sollicitées en traction uniaxiale. Le mode d'endommagement principalement considéré est alors la rupture de fibres. Des premières études expérimentales de suivi par émission acoustique datant d'une vingtaine d'années avaient permis de donner une certaine idée assez empirique de l'accumulation des ruptures de fibres dans ces structures. Blassiau ^[8] est allé plus loin pour développer un moyen de contrôle et qualification des réservoirs de type IV, mais aussi de déterminer la durée de vie de ceux-ci. Pour cela, il a combiné un suivi expérimental du mécanisme d'endommagement par émission acoustique à un calcul multi échelle modélisant le mécanisme d'accumulation des ruptures (passage de l'échelle des constituants à l'échelle de la structure). Monnier ^[9] s'est également intéressé aux mécanismes d'endommagement de réservoirs de type IV (liner polyéthylène, composite fibres de carbone / matrice époxy). En particulier, il a corrélé les lois de comportement pression-déformation aux mécanismes d'endommagement. A la différence des tubes, les réservoirs sous pression ont présenté une rupture par éclatement avec déchirure simultanée et instantanée du liner et du composite. Au niveau des lois de comportement, il n'apparaît ni rupture de pente, ni perte de linéarité pouvant être associée à un endommagement. Le liner est une enveloppe très déformable et de nature indépendante de celle de la structure composite. Les fissures qui apparaissent dans la coque composite ne se propagent pas dans le liner. Le liner se déforme avec la pression et le composite assure sa fonction jusqu'au niveau de pression correspondant à sa rupture effective (ruptures des fibres). Il a cependant souligné que cela serait différent si le liner était de même nature que le composite comme ce

serait le cas dans notre étude (liner polyamide/matrice du composite polyamide). En effet, il y aurait alors une continuité entre les deux et le liner pourrait être affecté par les fissures du composite. Cette dernière remarque souligne donc l'intérêt de s'intéresser aux différents mécanismes d'endommagement de la structure composite pour pouvoir maîtriser et optimiser les architectures.

En ce qui concerne l'optimisation des réservoirs, de nombreux travaux peuvent être menés sur l'architecture des renforts (c'est-à-dire l'angle d'enroulement) et la forme du réservoir. Ainsi, un angle de 54.7° (calculé de telle manière à compenser un rapport égal à deux entre les contraintes circonférentielles et axiales ^[10]) est apparu comme un angle idéal. Son ajout dans une structuration permet d'améliorer les performances des réservoirs ^[11]. D'autres approches, analytique ou déterministe ont permis d'accéder à d'autres valeurs. D'autres études ont montré la nécessité d'associer différents angles ^[12] et des angles compris entre 80 et 88° sont apparus comme très pertinents pour assurer la liaison entre les dômes et la partie cylindrique, c'est-à-dire recouvrir parfaitement les dômes en ayant une trajectoire géodésique ^[13]. Dans son étude, Cohen^[14] s'est intéressé à l'influence d'autres paramètres comme la tension exercée sur les fibres, le temps de bobinage ou bien la viscosité de la matrice.

Ces optimisations sont basées sur un retour d'expérience et sur des performances visées mais non sur une prise en compte des mécanismes d'endommagement réels. L'étude de Comond ^[15] s'est démarquée de celles-ci en proposant un moyen d'optimisation des réservoirs de type III et d'augmenter leur durée de vie en cyclage. Les limites de ceux-ci sont liés au liner dont la déformation en fatigue diminue plus vite que celle du composite entraînant la rupture de la structure. Il a développé un modèle de calcul permettant de définir une structuration composite optimisée visant à limiter la déformation du liner dans un domaine où sa rupture est impossible au-delà de 15 000 cycles. Cependant, au vu des faibles taux de déformations, les endommagements du composite sont négligés. De plus, comme les précédentes, cette étude est consacrée aux réservoirs de type III avec un renfort composite fibres de carbone à matrice therm durcissable. Dans un registre proche, Thionnet ^[16, 17] s'est quant à lui appuyé sur les travaux de Blassiau ^[8] pour effectuer le dimensionnement tridimensionnel d'un réservoir composite de type III en tenant compte de la compréhension et de la modélisation à l'échelle microscopique des phénomènes physiques associés aux ruptures de fibres tout en ayant un temps de calcul faible. Il s'agit là des premiers travaux présentant un dimensionnement tenant compte de l'endommagement de la structure composite. Ils se basent cependant sur un seul mécanisme considéré comme majoritaire, c'est-à-dire la rupture de fibres.

Ces travaux de thèse visent à apporter une contribution aux thématiques développées ci-dessus. Ils consistent à étudier les mécanismes d'endommagement des structures composites fibres de carbone de type T 700 / matrice polyamide (polyamide 6 ou 12) mais aussi à identifier les mécanismes matériaux et procédés susceptibles d'avoir une influence. Le développement des connaissances sur ces modes d'endommagement conduira à leur prise en compte lors des étapes de dimensionnement des réservoirs et permettra ainsi de dégager des voies d'optimisation de ces structures.

Le mémoire de thèse s'articule en trois parties distinctes : une étude bibliographique, une présentation des matériaux et procédures expérimentales utilisées et la démarche scientifique. Cette dernière partie résume les résultats obtenus et les analyses associées.

L'étude bibliographique est réalisée sur les trois domaines clefs de l'étude. Le premier traite de généralités sur les matériaux composites à matrice organique renforcée par des fibres de carbone continues et des spécificités des matériaux fibres de carbone / matrice thermoplastique. Le deuxième domaine s'intéresse aux différents procédés de mise en œuvre de ces matériaux en se focalisant sur le procédé d'enroulement filamentaire et notamment l'influence de paramètres clefs sur la structure et les propriétés. Enfin, le dernier domaine de l'étude bibliographique concerne les différents mécanismes d'endommagement des composites (fissuration transverse, délaminage et rupture de fibres) le suivi de leur mise en évidence et leur développement.

La démarche scientifique suivie se décompose en quatre chapitres.

L'étude débute par la détermination du comportement mécanique « vierge » des matériaux de l'étude (matrice polyamide 6 et 12 renforcée à 50 % par des fibres de carbone de type T 700). Les propriétés mécaniques des constituants, fibres et matrices sont étudiées car celles-ci influencent le comportement macroscopique du matériau. Ensuite, un procédé de fabrication des échantillons d'étude par thermo-compression est mis au point. Enfin, des essais de traction sont conduits suivant différentes directions par rapport aux orientations des renforts pour déterminer les coefficients présents dans les matrices de rigidité des matériaux. (Chapitre I).

Une fois une bonne connaissance du comportement vierge des matériaux acquise, l'étude est poursuivie avec la mise en évidence et l'analyse expérimentale des mécanismes d'endommagement. Trois mécanismes différents sont choisis : la fissuration matricielle en mode I et II, le délaminage et la rupture de fibres. L'endommagement par fissuration intralaminare en traction pure est étudié sur des stratifiés de type $[0_2, 90_2]_s$ soumis à des sollicitations quasi-statiques (cycle de charge/décharge avec incrément de charge). Les fissures sont observées en cours d'essais par microscopie optique munie d'une caméra. L'endommagement par fissuration intralaminare en cisaillement et par délaminage est étudié sur des séquences de type $[\pm 45]_s$.

soumis à des sollicitations similaires. Les endommagements sont également observés par microscopie optique. L'influence des paramètres de sollicitation (vitesse de chargement, temps de relaxation) sur l'endommagement et la visco-plasticité du matériau est observée. Enfin, la rupture de fibre est étudiée lors d'essais sur des éprouvettes longitudinales unidirectionnelles en couplant un suivi par émission acoustique et des observations microscopiques. Des statistiques de Weibull sont également établies sur les fibres sèches (Chapitre II).

Après avoir développé les connaissances des mécanismes d'endommagement, des concepts d'optimisation peuvent être proposés pour la fabrication de prototypes. Au préalable, il est nécessaire de développer un procédé de mise en œuvre par enroulement filamentaire dédié aux composites à matrice polyamide. La mise au point de ce procédé nécessite le choix de plusieurs outils. Ce procédé présente également des paramètres pouvant influencer la structure et les propriétés. L'étude de ces paramètres est donc menée pour dégager des conditions « optimales » de mise en œuvre (Chapitre III).

L'étude se termine par la prise en compte des endommagements (fissuration matricielle et ruptures de fibres) dans l'étape de dimensionnement des réservoirs et l'évaluation de leur influence. Le dimensionnement est effectué en considérant une rampe de montée en pression du réservoir (Chapitre IV).

PARTIE I :
Etude bibliographique

La nature des endommagements des matériaux composites, leurs mécanismes d'apparition et de progression ont fait l'objet de nombreuses études. Les endommagements peuvent être liés à des défauts initialement présents dans la structure (liés aux constituants ou au procédé de mise en œuvre) mais aussi être la conséquence de sollicitations extérieures de diverses origines (mécaniques, thermiques, hydriques...).

La présente étude bibliographique vise donc dans un premier temps à identifier les paramètres matériaux et procédés susceptibles d'influencer la structure et les propriétés des matériaux composites. Pour cela, une première partie s'intéresse aux particularités structurales et microstructurales des matériaux composites matrice thermoplastique / renforts continus. Dans une deuxième partie, les différents procédés de mise en œuvre des matériaux composites à matrice thermoplastique sont présentés avec une attention particulière portée sur l'enroulement filamentaire (procédé dédié à la fabrication de pièces de révolution comme les réservoirs de stockage hyperbare). Les paramètres clefs de ce dernier sont listés et leur influence sur la structure et les propriétés de l'objet fini décrites.

Enfin, l'étude bibliographique se focalise dans un troisième temps sur les différents types d'endommagement des matériaux composites matrice organique / renforts continus, à leur mise en évidence, leur détection et les mécanismes.

1. Caractéristiques générales des matériaux composites à fibres continues et matrice organique

1.1. Constituants des matériaux composites

1.1.1. Introduction

Un matériau composite est constitué d'un minimum de deux constituants, ce qui lui confère des propriétés originales et potentiellement supérieures à celles des constituants pris séparément^[18, 19]. En particulier, ils peuvent réussir là où d'autres matériaux échouent et sont susceptibles de présenter des qualités supérieures pour certaines applications industrielles où prévalent la légèreté, la résistance et la rigidité en particulier dans les domaines de l'aéronautique ou l'aérospatial. Depuis le début des années 1990, ils connaissent une nouvelle application dans le cadre d'une politique générale d'économie d'énergie et de protection de l'environnement pour les énergies éoliennes ou hydroliennes ainsi que pour les réservoirs de stockage sous haute pression de combustible gazeux dans le domaine du transport civil (allègement du véhicule). Ils apportent une grande résistance mécanique à ce type de structure et leur permettent de supporter des pressions

de service allant de 250 bar pour le gaz naturel à 700 bar pour l'hydrogène (réservoirs de type IV développés par le CEA) tout en minimisant l'augmentation de masse de la structure concomitante à l'augmentation de pression de stockage.

Les matériaux composites utilisés pour cette dernière application présentent en général des renforts de type fibres continues, qui améliorent la résistance mécanique de la pièce et d'une matrice, de résistance mécanique plus faible, qui assure le transfert des efforts mécaniques aux fibres tout en les protégeant des agressions extérieures et en donnant une cohésion au matériau. Les matrices organiques peuvent être de deux sortes différentes : thermoplastique ou thermodurcissable.

1.1.2. Renforts

Les renforts peuvent être d'origine minérale (verre, bore, céramique...) ou organique (carbone ou aramide). Les fibres les plus employées sont les fibres de verre. Dans le cadre de l'application support de l'étude (réservoir de stockage sous haute pression), les fibres de carbone sont privilégiées.

a. Fibres de verre

Elles sont en général fabriquées à partir de la fusion et de l'extrusion de silice associée à divers oxyde (alumine, alcalins, alcalinoterreux). On distingue différents types de fibre :

- verre E : le plus courant, il possède de bonnes propriétés diélectriques
- verre D : il est destiné aux applications de construction ou électronique, en raison des ses propriétés diélectriques supérieures aux autres fibres de verre
- verre C : il est très résistant chimiquement et est principalement utilisé pour les applications anticorrosion
- verre R ou S : il est destiné pour les applications haute performance du fait de sa résistance en traction et son module d'élasticité supérieurs aux autres fibres de verre

Les fibres de verre sont fragiles et sensibles à l'abrasion. Pour cette raison, elles sont revêtues d'une résine ou ensimage qui a pour fonction de protéger les fibres mais qui favorise également l'adhésion de la matrice.

Les caractéristiques mécaniques des fibres de verre décrites ci-dessus sont résumées dans le Tableau 1.

Caractéristiques	Type E	Type D	Type C	Type R	Type S
Résistance en traction (MPa)	3500	2450	2800	4650	4650
Module en traction (GPa)	73,5	52,5	70	86,5	86,5
Allongement à la rupture (%)	4,5	4,5	4,0	5,3	5,3

Tableau 1 : Caractéristiques mécaniques des fibres de verre ^[18]

b. Fibres de carbone

Les fibres de carbone sont pour la plupart obtenues à partir d'une fibre précurseur de type polyacrylonitrile (PAN). Ces fibres subissent une étape d'oxydation pour faire réticuler le PAN et le rendre ainsi moins « fusible » en vue des traitements thermiques ultérieurs. Elles sont ensuite soumises à une seconde étape, qui peut être une carbonisation à 1500°C ou à une graphitisation à 3000°C. Pendant cette étape, les fibres sont maintenues sous tension afin de conserver l'orientation de la structure moléculaire. Dans le premier cas, on obtient des fibres haute résistances ou HR, et dans le deuxième cas, on obtient des fibres haut module ou HM (Tableau 2). Il existe également des fibres de module intermédiaire, appelée intermédiaire modulus ou IM. Elles peuvent ensuite passer dans un électrolyte ou subir une oxydation pour créer des groupements polaires, destinés à favoriser l'enzymage. Il existe différents traitements de surface pour les fibres de carbone. Ceux-ci seront décrits en détail au paragraphe 1.2.1.

Caractéristique	Fibres HR	Fibres HM	Fibres IM
Résistance en traction (MPa)	3400-4500	2000-2500	4800
Module en traction (Gpa)	230-250	390-450	296
Allongement à la rupture (%)	1.4-1.8	0.5-0.6	2.0
Résistance en compression (Mpa)	2200-2800	1300-1700	–

Tableau 2 : Caractéristiques mécaniques des fibres de carbone ^[19]

Les fibres de carbone continues sont disponibles sous diverses formes de mèches de 3000 à 24000 filaments (12000 filaments dans le cadre de notre étude), de fibres coupées, de rubans ou bien encore de tissus, qu'ils soient uni ou multidirectionnels. Elles présentent des caractéristiques spécifiques élevées comme leur haut module en traction. Elles ont également un coefficient de

dilatation très faible, une conductivité thermique élevée. En revanche, certains inconvénients demeurent comme leur résistance limitée aux chocs, une faible résistance à l'abrasion.

1.1.3. Matrice

La matrice peut être de deux types, thermodurcissable ou thermoplastique. Les résines thermodurcissables présentent de longues macromolécules possédant des liaisons disponibles pour créer un réseau chimique tridimensionnel. Les matrices thermoplastiques sont constituées de macromolécules linéaires pouvant cristalliser mais ne présentant pas de liaisons disponibles pour établir des ponts avec d'autres molécules. La première famille est la plus répandue, cependant, depuis quelques années de nombreuses applications se sont développées autour des résines thermoplastiques ^[5, 20].

a. Matrices thermodurcissables

Les deux principales résines utilisées sont les polyesters (environ 70%) et les époxyes (25%). D'autres familles comme les résines phénoliques, les polyuréthanes ou les polyimides sont également rencontrées. Ces matrices se présentent sous forme d'une résine initialement à l'état de liquide visqueux, composée de molécules longues et indépendantes. Ces molécules établissent alors des liaisons, et ces réactions sont déclenchées le plus souvent grâce à l'action conjointe d'un durcisseur et de la température. Il se forme ainsi une structure solide tridimensionnelle. Cette réaction est irréversible.

On rencontre le plus fréquemment des polyesters insaturés. Ces derniers sont obtenus par polycondensation d'un ou plusieurs glycol(s) sur un ou plusieurs diacide(s) (Figure 1).

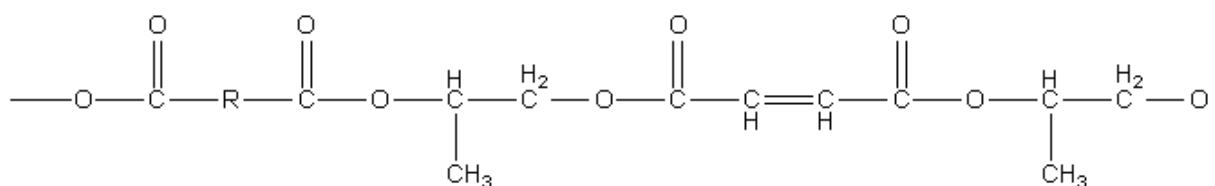


Figure 1 : Composition d'une résine polyester

Grâce à la liberté de choix des structures du diacide et du glycol, on obtient différentes familles :

- résines orthophtaliques : les plus courantes (aéronautique)
- résines isophtaliques : bonne tenue au choc (industrie chimique)
- résines téréphtaliques : bonne tenue chimique (industrie pétrolière)
- résines au bisphénol : bonne tenue chimique et thermique, résistante à la corrosion

Les principaux avantages de ces résines sont leur facilité de mise en œuvre, leur réticulation rapide sans élimination de produits secondaires, leurs bonnes propriétés mécaniques et leur résistance chimique. En revanche, elles ont un retrait important et un mauvais comportement au feu.

Les résines de type vinylester peuvent être classées dans la même famille (Figure 2) Ces résines sont caractérisées par leur bonne tenue thermique et leur résistance à la corrosion.

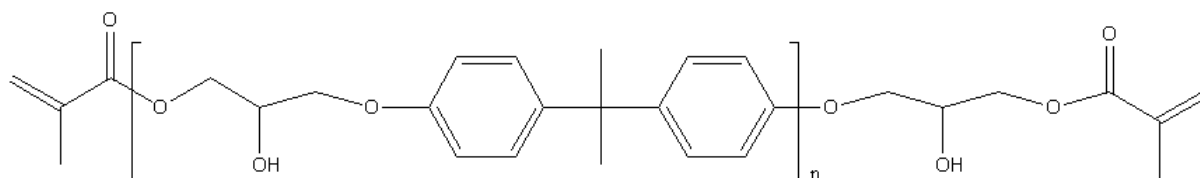


Figure 2 : Structure moléculaire d'une résine vinyle ester

Les résines époxy sont en général employées pour les applications hautes performances car leur retrait est nettement inférieur à celui des polyesters. Les propriétés mécaniques sont quant à elles comparables (Tableau 3). Ces résines présentent une fonction époxyde dans leur formulation. Le diglycidyléther du bisphénol A (DGEBA) est la résine commercialement la plus utilisée (Figure 3). La réticulation est déclenchée par des composés amines (application enroulement filamentaire) ou anhydrides (réticulation longue nécessitant des hautes températures). Les résines polyépoxydes présentent un retrait nettement inférieur à celui des polyesters, une bonne adhérence, une bonne résistance mécanique et chimique. Ces dernières propriétés sont expliquées par la présence de groupements chimiques spécifiques.

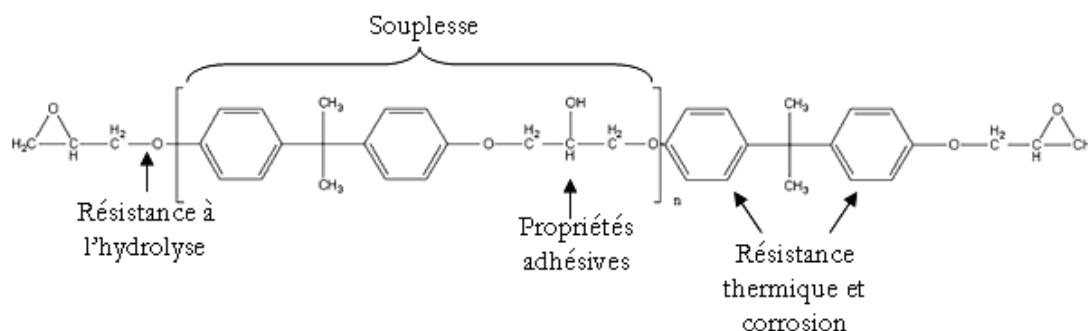


Figure 3 : Formulation générale de la résine DGEBA

Le Tableau 3 présente les caractéristiques mécaniques des différents types de résine décrits ci-dessus.

Résine	Propriétés physiques			
	Résistance en traction (MPa)	Module en traction (GPa)	Déformation à rupture (%)	Température Maximale d'utilisation (°C)
Ortho-phtalate	60	3,6	2,5	85
Iso-phtalate	75	3,5	1,5	110
Vinyle-ester	75	3,3	2,5	100
Epoxydes	70	3,5	2,5	130

Tableau 3 : Caractéristiques mécaniques des résines thermodurcissables [18]

b. Matrices thermoplastiques

Les composites à matrice thermoplastique occupent une place de plus en plus importante dans certains secteurs comme l'aéronautique. En effet, ils offrent de nombreux avantages par rapport à leurs homologues thermodurcissables [5, 20, 21] notamment une meilleure tenue au choc, ainsi qu'une bonne résistance à l'endommagement. Les thermoplastiques peuvent être refondus et ainsi être réellement recyclés et non simplement valorisées thermiquement. Le développement de ces matériaux est actuellement limité par des problèmes de procédés (cadence de production et coûts). En effet, les polymères disponibles sur le marché présentent une haute viscosité à l'état fondu (supérieure à 500 Pa.s sous faible cisaillement), ce qui rend difficile l'imprégnation de tissus surtout lorsque la fraction volumique de fibre devient importante (supérieure à 50%) [20].

Ils se présentent fréquemment sous forme de pré imprégné solide, prêt à l'emploi dont la durée de stockage est illimitée à faibles taux d'humidité relative pour éviter toute reprise hydrique (importante pour les polyamides, en particulier le polyamide 6). La grande majorité des composites à matrice thermoplastique sont des matériaux renforcés de fibres courtes. Les composites à fibres longues, observés dans cette étude, sont peu répandus. Ils sont rencontrés sous forme de plaques estampables ou bien de ruban pour l'enroulement filamentaire.

Il existe différentes familles de polymères.

La première famille, les polyamides, est d'un intérêt particulier, puisqu'il s'agit de la famille de matériaux support de l'étude. Figure 4 et Figure 5 présentent deux types de polyamides, le polyamide 6 (PA 6) et le polyamide 12 (PA 12).

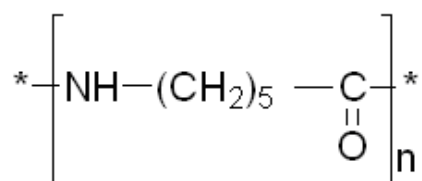


Figure 4 : Formule chimique du polyamide 6

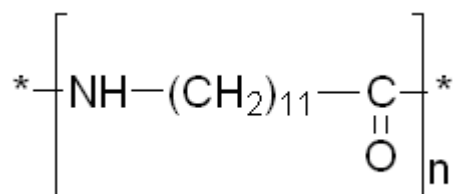


Figure 5 : Formule chimique du polyamide 12

Les polyamides sont des polymères semi-cristallins pouvant être obtenus par polymérisation anionique par ouverture de cycles lactames (cas du PA 6 et du PA 12) ou par polycondensation de diamines et de diacides (cas du PA 6,6, réaction entre l'acide adipique et l'hexaméthylène diamine). A l'aide d'une modification de l'architecture moléculaire et/ou des longueurs de chaîne voire des fonctions de bout de chaîne, il est possible de maintenir le niveau de performance mécanique tout en diminuant fortement la viscosité (inférieures à 30 Pa.s) facilitant ainsi la fabrication de pièces et à l'imprégnation de fibres ^[21].

Les polyamides présentent de bonnes propriétés mécaniques. Ils ont également un bon comportement thermique jusqu'à leur température de fusion (respectivement 215 et 175°C pour le PA 6 et le PA 12) et une bonne résistance aux hydrocarbures et aux solvants. En revanche, ce sont des composés très sensibles à l'humidité (respectivement 9,5% et 1,4 % de reprise hydrique à 23°C et 50% d'humidité relative pour le PA 6 et le PA 12). L'eau absorbée peut alors provoquer un gonflement, une chute de la température de transition vitreuse et une plastification de la résine, entraînant ainsi une perte des propriétés mécaniques.

Le Tableau 4 résume les caractéristiques des polyamides 12 et 6.

	Polyamide 12	Polyamide 6
Densité	1.01	1.13-1.15
Température de fusion	172-180°C	218-220°C
Module élastique	1450 MPa	3200 MPa
Limite d'élasticité	47 MPa	90 MPa
Déformation à la rupture	5%	23%
Coefficient de dilatation	0.35.10 ⁻⁴ °C ⁻¹	0.24.10 ⁻⁴ °C ⁻¹

Tableau 4 : Caractéristiques du polyamide 6 et du polyamide 12 ^[22]

D'autres polymères peuvent également être utilisés pour des résines de composites comme le polypropylène (PP), le polycarbonate ou les polyesters thermoplastiques. Des résines spécifiques sont employées pour les applications hautes températures. Il s'agit de polyétherimide (PEI), de polysulfure de phénylène (PPS) ou encore de polyéther-éther-cétone (PEEK). Ces résines

présentent une bonne résistance à une large gamme de produits chimiques ainsi qu'une tenue thermique jusqu'à des températures largement supérieures à 200°C, leur température de fusion étant proche de 350°C.

1.2. Structure des composites fibres de carbone / matrice polyamide (rôle des constituants et influence sur les propriétés)

1.2.1. Influence et rôle des fibres

L'intérêt est à présent porté sur les composites fibres de carbone/matrice polyamide, cependant il convient de préciser que des études ont montré que ce type de structure présente de meilleures propriétés mécaniques (traction, flexion, résistance à l'impact) que les structures composites fibres de verre/matrice polyamide ^[23,24]. Les fibres de carbone présentent en revanche une plus faible perméabilité aux matrices et demandent davantage de temps pour être imprégnées. Cette particularité est due à l'existence d'une interface fibre/matrice plus forte. Cet aspect sera abordé plus en détail dans un paragraphe suivant (1.2.3).

Comme cela a été évoqué précédemment, les propriétés des fibres de carbone dépendent du traitement thermique subi par les précurseurs. Le potentiel des fibres de carbone n'est cependant exploitable qu'en présence d'une bonne interface fibre/matrice, c'est-à-dire une bonne adhésion entre ces deux constituants, pour que le transfert de charge s'effectue de manière optimale. Les fibres de carbone sont chimiquement inertes et il est difficile de les faire interagir avec la résine. Pour faciliter ces interactions, il est possible d'effectuer des traitements de surface. Deux voies sont possibles :

- augmenter la surface spécifique et l'énergie de surface de la fibre en jouant sur sa rugosité,
- recouvrir la surface de groupements chimiques actifs pour favoriser l'adhésion par création de liaisons covalentes.

Dans la première voie, peut éventuellement être considéré le traitement cryogénique ^[25]. En effet, ce type de traitement enlève des dépôts de pyrolyse en surface des fibres. Des essais de multi fragmentation sur des fibres enrobées de résines ont montré une adhésion fibre/matrice plus homogène après un traitement de ce type. En effet, la distribution des valeurs de longueur critique des fragments de fibre est unimodale pour des fibres traitées et bimodales pour des fibres non-traitées.

Dans la seconde catégorie, on trouve les traitements plasma, les traitements oxydants en voie sèche (ozone ou dioxyde de carbone) ou en voie humide (acide nitrique, permanganate de potassium, dichromate de potassium...), les traitements non oxydants (revêtement polymère de type polyamide ou polyimide déposé par plasma) ^[26]. Li ^[27] a présenté l'influence d'un traitement

oxydant par l’ozone de fibres de carbone sur les propriétés interfaciales de structures composites fibres de carbone/matrice polyamide 6. Il a constaté une augmentation de la contrainte maximale en cisaillement interfacial de 60% par rapport à une fibre non traitée. Cette contrainte est déterminée à l’aide d’un essai de pull-out sur un seul filament. Cette amélioration est attribué par Li^[27] à l’apparition de groupements carboxyles à la surface des fibres favorisant l’adhésion avec la matrice.

L’exposition à certains solvants peut endommager le traitement de surface. Mayer et Wintermantel^[28] ont mis en évidence la dégradation de revêtement époxy sur des fibres de carbone dans des composites fibres de carbone/matrice polyamide, lorsque ceux-ci sont exposés à une solution molaire de soude. En revanche, les fibres comme la matrice restent intactes. Cette dégradation du traitement de surface de la fibre a une incidence sur l’adhésion fibre-matrice qui est fortement réduite. Ainsi, les performances mécaniques en traction sont diminuées (contrainte maximale évolue de 1150 à 700 MPa) mais les effets les plus importants sont visibles sur les essais de traction sur stratifiés $\pm 45^\circ$ avec une diminution de la contrainte maximale (moins de 50 MPa pour 145 MPa avant le vieillissement) et la présence de fibres dénudées de matrice au niveau du faciès de rupture.

Bothelo et al.^[29] ont étudié parmi de nombreux autres aspects, l’influence de la fraction volumique de fibres de carbone sur les propriétés et l’endommagement de structures composites à matrice polyamide. Il a été mis en évidence que l’augmentation de cette fraction améliorerait les propriétés en traction, flexion ou compression mais ne changeait pas la cinétique d’endommagement en traction transverse ou en compression.

1.2.2. Influence des caractéristiques et du comportement de la matrice polyamide

La première particularité des matrices polyamide est leur caractère semi-cristallin, c’est-à-dire qu’elle présente une phase amorphe et une phase cristalline. Cette morphologie peut avoir une influence sur les propriétés et la structure du composite.

Lors de la mise en forme, plus particulièrement au cours du refroidissement, la matrice présente un retrait fortement influencé par la morphologie. En effet, le retrait de la phase cristalline (plus dense) est beaucoup plus important que celui de la phase amorphe. Cette différence de retrait est l’une des origines des contraintes résiduelles tant à l’échelle du pli, qu’à l’échelle du stratifié^[30, 31, 32]. L’apparition de ces contraintes est étroitement liée au procédé et aux paramètres clés. Elles peuvent être à l’origine de défauts (fissures matricielles, délaminage) pouvant altérer les propriétés du composite. La pression peut également jouer un rôle, mais le

paramètre le plus influent reste quand même la vitesse de refroidissement. Lorsque celle-ci est élevée, le taux de cristallinité et la taille des cristaux sont plus faibles. Dans ce même cas, deux mécanismes antagonistes entrent en jeu : d'une part une augmentation des contraintes résiduelles due au refroidissement rapide de la phase amorphe et d'autre part une diminution des contraintes résiduelles liées à la phase cristalline dont le taux de cristallinité a diminué. L'étude du développement des contraintes résiduelles doit donc tenir compte des propriétés visco élastiques de la matrice (phase amorphe), de la cinétique de cristallisation (phase cristalline) et enfin de l'histoire thermique.

La cristallinité a également une influence sur les propriétés mécaniques et le comportement à l'endommagement des structures composites. Ye, Beehag et Friedrich ^[33] ont étudié l'influence de la cristallinité et de la morphologie des cristaux de polypropylène sur le comportement de structures composites fibres de verre/polypropylène en fracture intralaminare (mode I). Ils ont mis en évidence, comme cela a été évoqué pour le développement des contraintes résiduelles ci-dessus, qu'un refroidissement lent conduisait à un taux de cristallinité élevé et à des cristaux de grande taille, un comportement inverse étant constaté pour une vitesse de refroidissement faible. Ils ont également observé que des cristaux de grande taille fragilisaient la matrice en réduisant légèrement son degré de déformation plastique. Il semblerait judicieux de travailler à des vitesses de refroidissement élevées. Les mécanismes d'endommagement ne sont en revanche pas influencés par les disparités de taille des cristaux.

Les matrices polyamides sont également sensibles à l'action de la température ^[34]. En effet, une augmentation de température peut entraîner une diminution de la viscosité complexe du polymère par destruction des interactions secondaires existantes. Cet aspect est particulièrement intéressant, car lors de la mise en œuvre, une température trop élevée peut entraîner un fluage important de la matrice, conduisant à un appauvrissement en résine de certaines régions du composite. A température élevée, les clivages de chaînes et l'oxydation peuvent également entraîner des dégradations (Figure 6). L'oxygène peut par exemple interagir avec les groupes polaires de la chaîne polyamide et ainsi empêcher les interactions secondaires assurant les propriétés de la matrice de s'établir. Cette oxydation peut ainsi conduire à l'apparition de défauts de type porosités, fissures...

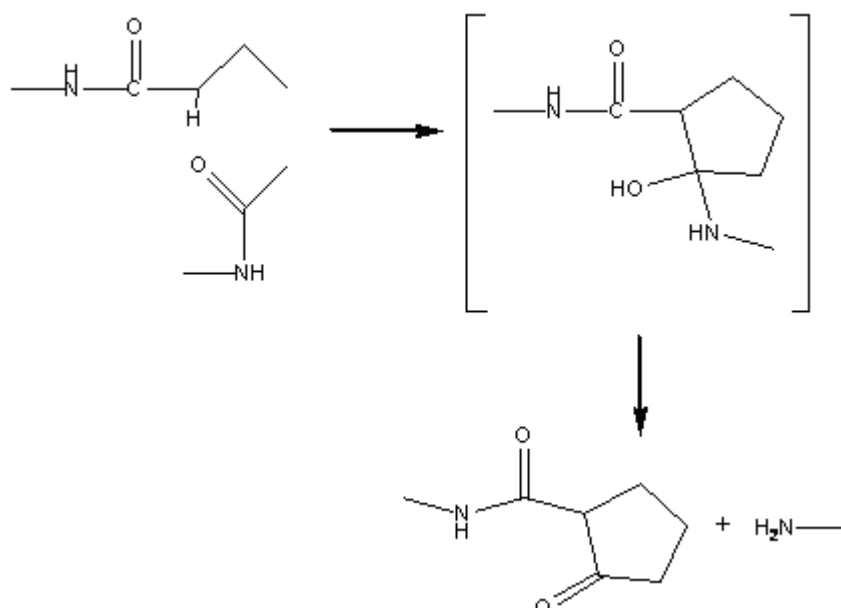


Figure 6 : Clivage de chaîne dans les matrices polyamides ^[34]

Enfin, les résines polyamides sont également connues pour leur grande sensibilité à l'eau et l'humidité. Pillay, Vaidya et Janowski ^[35] ont étudié l'influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques de structures composites fibres de carbone/polyamide 6. La pénétration de l'eau et de l'humidité est principalement assurée par la diffusion (de type Fickienne) dans la phase amorphe ou bien à l'interface entre les phases cristallines et les phases amorphes. D'autres mécanismes peuvent entrer en jeu comme le transport par capillarité ou bien le transport à travers les microfissures. La pénétration de l'eau dépend de nombreux paramètres : la température de l'eau, la direction de diffusion, l'orientation des renforts, le type de matrice, de l'humidité relative mais aussi des contraintes résiduelles.

L'eau entraîne des modifications des propriétés thermophysiques, mécaniques et chimiques par plastification et/ou hydrolyse. La plastification est réalisée grâce à l'établissement de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les groupements polaires de la chaîne (Figure 7). Cet effet est visible au niveau de la diminution de la température de transition vitreuse. En revanche l'absorption d'eau n'a aucune influence sur le taux de cristallinité et la taille des cristaux. Aucun pic de cristallisation ni pic de fusion supplémentaire n'est observable en DSC. Cette eau absorbée ne cristallise pas à cause des fortes interactions qui la lient aux chaînes polyamide. Ces observations ont été notamment faites par Kawagoe, Nabata, Ishisaka ^[36].

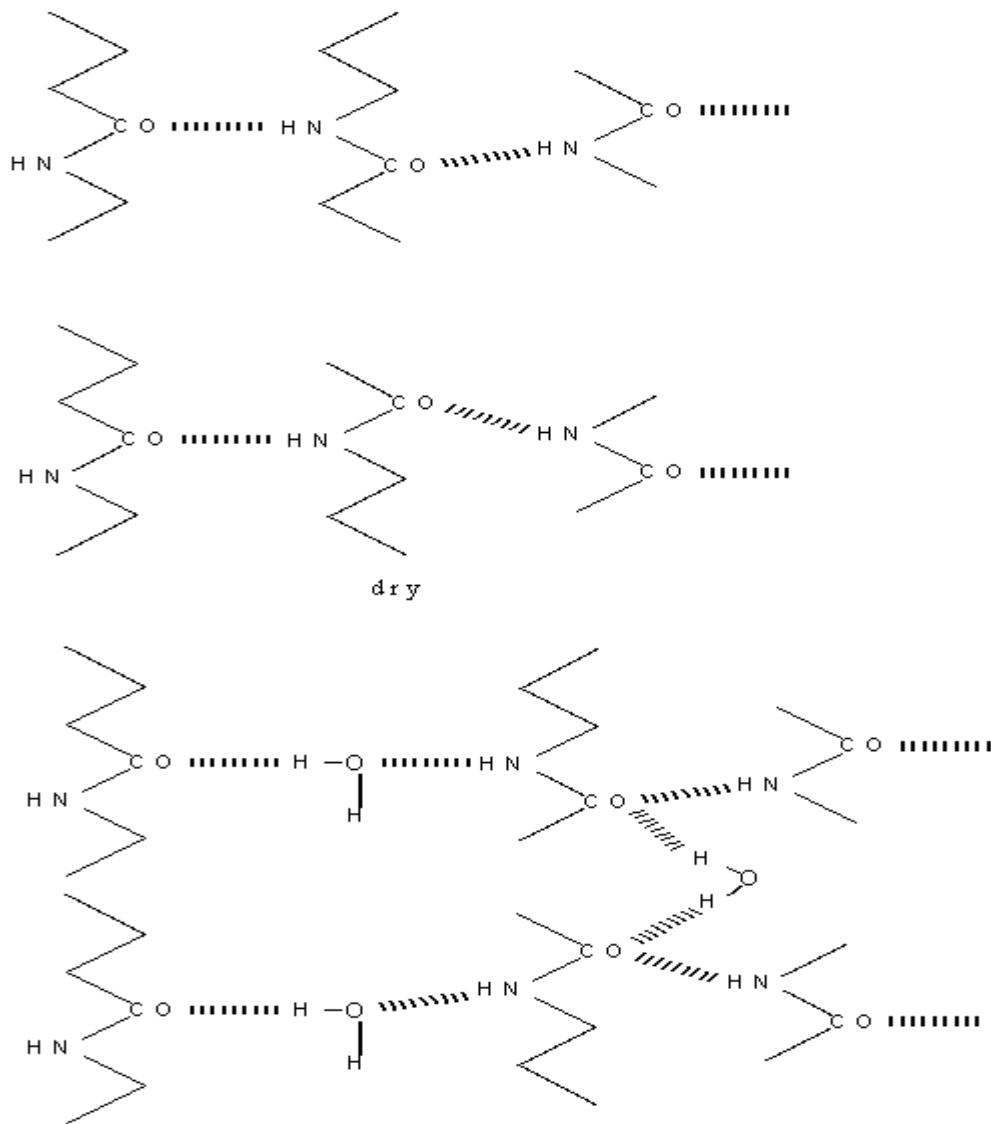


Figure 7 : Liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements polaires du polyamide, plastification ^[34]

Les travaux d Pillay ^[35] et al. mettent en évidence une réduction des propriétés en flexion (réduction de 15% du module et de 45% de la contrainte maximale) attestant d'une diminution de l'adhésion, de la qualité de l'interface fibre/matrice et donc du transfert de charge. Le comportement à l'impact se trouve également modifié. La matrice étant plastifiée et la résistance de l'interface fibre/matrice dégradée, la résistance à l'impact est modifiée. Les échantillons vieilliss absorbent moins d'énergie. D'autre part, les faciès de ruptures sont différents. Pour les échantillons vieilliss, il s'agit d'un faciès de rupture en traction avec de nombreuses ruptures de fibres. En revanche, pour les échantillons vieilliss, le faciès de rupture présentent des fibres rompues et des fibres dénudées attestant d'une dégradation de la résistance de l'interface fibre/matrice. Dans ce même article, ils ont également étudié l'influence de l'exposition aux UV.

Celle-ci peut être à l'origine de photolyse, de photo ou thermo oxydation, pouvant dégrader le polymère. Ils ont constaté une augmentation du taux de cristallinité (l'énergie des UV entraînant une mobilité des molécules à l'origine d'une recristallisation supplémentaire), mais aucune influence sur les propriétés mécaniques en flexion ou à l'impact.

1.2.3. Interface fibre/matrice

Comme cela a été évoqué précédemment, les composites fibres de carbone/matrice présentent une interface plus forte que leurs homologues renforcés fibres de verre [24, 25]. Ce renfort de l'interface est notamment lié à un phénomène physique appelé transcristallisation. A la différence des composites à matrice thermodurcissable, pour lesquels l'adhésion fibre/matrice est assurée à l'aide d'interactions chimiques, pour les composites à matrice thermoplastique, l'interface fibre/matrice met en jeu des interactions complexes, qui entraînent des changements microstructuraux. Parmi ces interactions, apparaît un phénomène de nucléation hétérogène à la surface des fibres de carbone suivi d'une croissance monodimensionnelle de cristaux perpendiculairement à cette surface (Figure 8). Pour observer ce phénomène, le substrat ne doit pas présenter une structure chimique ou cristallographique proche de celle de la résine. C'est précisément le cas des fibres de carbone, qui sont constituées de feuillets plans de graphite orientés. La présence de défauts, ainsi que des pré traitements (cf paragraphe 1.2.1) peuvent favoriser ce phénomène. La matrice doit être préférentiellement de faible poids moléculaire, car les chaînes moléculaires, lorsqu'elles sont trop longues, s'orientent difficilement et ont par conséquent des difficultés à cristalliser.

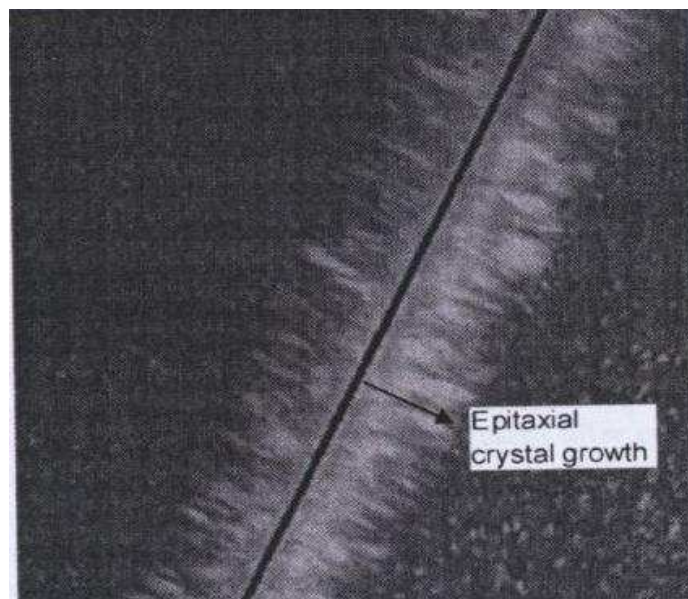


Figure 8 : Mise en évidence de la zone transcristalline dans un composite fibre de carbone/matrice polypropylène [30]

Cette transcrystallisation renforce l'interface en favorisant le transfert de charge entre la matrice et les fibres. Cette phase transcrystalline a une épaisseur de l'ordre de dix fois le diamètre des fibres (70 μm environ).

Comme la cristallisation précédemment évoquée, la transcrystallisation est fortement influencée par la vitesse de refroidissement. Une vitesse de refroidissement lente entraînera la formation d'une région transcrystalline plus épaisse et des tailles de cristaux plus élevées au sein de la matrice. La région transcrystalline augmente sensiblement le module à l'interface et le transfert de charge de la matrice vers les fibres. Ainsi la matrice est fragilisée et le champ de contraintes à proximité des fibres augmente. Ainsi, la matrice rompt à plus faible déformation et la probabilité de ruptures de fibres est plus élevée. Ceci est totalement différent avec un polymère amorphe. La transcrystallisation apparaît donc comme un paramètre néfaste pour les propriétés mécaniques d'un composite fibres de carbone/matrice thermoplastique.

Verdeau ^[37] a étudié l'influence des conditions d'élaboration sur la zone interfaciale de matériaux composites hautes performances fibres de carbone/matrice thermoplastique (polyphénylène sulfure PPS et polyéther-éther-cétone PEEK). La cristallisation était suivie par calorimétrie différentielle (Differential Scanning Calorimetry, DSC) et la taille des cristaux par diffraction des rayons X aux petits angles (Small Angle X-Rays Scattering, SAXS). L'analyse du comportement mécanique était quant à elle ciblée sur la sollicitation en cisaillement pour étudier l'interface fibre/matrice : essais de flexion trois points, de traction transverse, de traction sur stratifié $\pm 45^\circ$, essais de torsion. Elle a pu ainsi mettre en évidence le rôle d'agent nucléant joué par les fibres de carbone, qui peuvent modifier le mode de croissance des cristaux de la matrice. Pour l'un des matériaux (matrice PPS), elle a pu constater une dégradation de la qualité de l'interface pour les raisons évoquées ci-dessus. En revanche, pour le second matériau (matrice PEEK), la présence d'une région transcrystalline semble être à l'origine d'une amélioration des propriétés mécaniques. Le caractère néfaste de la transcrystallisation apparaît donc moins évident.

Le phénomène de transcrystallisation va également à l'encontre des effets des contraintes résiduelles ^[30, 31, 32]. En effet, les contraintes résiduelles fragilisent l'interface fibre/matrice, provoquant notamment des délaminages. Ces contraintes sont liées à la différence de comportement thermique des constituants. La matrice est mise en traction alors que les fibres sont mises en compression. Ces dernières plient, ce qui augmente les contraintes et provoquent un délaminage. Ce phénomène n'a pas lieu avec une interface renforcée par transcrystallisation.

1.3. Bilan

Ce paragraphe a permis de mettre en évidence certaines particularités des matériaux étudiés. Ces particularités sont liées à la matrice et à l'interface fibre/matrice.

Les polyamides sont des polymères semi-cristallins. Les zones cristallines peuvent être à l'origine de contraintes résiduelles, contraintes qui apparaissent suite à la mise en œuvre et peuvent être à l'origine de défauts (fissures, porosités...). Le taux de cristallinité et la taille des cristaux ont également une influence sur les propriétés mécaniques. Les polyamides sont également caractérisés par leur sensibilité à l'oxydation mais aussi à l'humidité. Ces deux phénomènes peuvent modifier les propriétés chimiques, thermophysiques et mécaniques de la matrice.

L'interface fibre/matrice, quant à elle, peut être le siège du phénomène de transcristallisation (croissance monodimensionnelle de cristaux de matrice à la surface des fibres). Ce phénomène renforce l'interface et favorise le transfert de charge. Les conséquences de la transcristallisation sur les propriétés mécaniques ne sont pas clairement définies. Dans certains cas, les propriétés mécaniques sont améliorées. Dans d'autres, la matrice est fragilisée et le champ de contraintes à proximité des fibres est augmenté. Ainsi, la matrice rompt à plus faible déformation et la probabilité de ruptures de fibres est plus élevée. Par conséquent, les performances mécaniques sont diminuées.

2. Procédés de mise en œuvre des composites fibres de carbone / matrice thermoplastique : paramètres clefs et influence sur la structure et les propriétés

On distingue principalement deux voies. La première consiste en l'imprégnation de préformes fibreuses sèches par un polymère à l'état fondu (voie fondue) ou par un mélange de monomère et d'autres constituants comme un activateur ou un catalyseur (voie réactive). Cette étape est suivie d'une consolidation sous pression. La seconde voie repose sur l'utilisation de tissus constitués de fibres de carbone pré-imprégnées de matrice thermoplastique.

2.1. Voie fondue et voie réactive

2.1.1. Injection de résine « fondue » dans une préforme fibreuse

La voie fondue est le terme consacré à l'injection de résine polymère à l'état fondu. Elle est notamment employée pour la fabrication de matériau pré imprégné (cf paragraphe 2.2.1). Les polymères injectés ou extrudés sont sous la forme de poudre ou de granulés. La fabrication

d'objet de formes complexes par injection de résine fondue dans une préforme fibreuse est assez peu répandue car elle nécessite l'utilisation de résine de faible viscosité pour assurer une imprégnation de haute qualité et pour un faible coût tout en évitant les déformations des préformes. Or, la plupart des résines thermoplastiques ont une viscosité élevée. On trouve cependant certains exemples dans la littérature, notamment avec des résines thermoplastiques de type polyamide pour la fabrication d'engrenage de carters électriques^[38] ou de prothèses^[39]. Dans le premier article, les granulés sont extrudés et différents types de polymères sont étudiés (PA 6, PA12, PA 6.6). La matrice polyamide 12 est celle qui présente la plus faible reprise hydrique, ce qui lui confère la meilleure stabilité dimensionnelle.

Dans le second, la préforme fibreuse a été réalisée par enroulement filamentaire et tressage de fibres sèches sur un mandrin silicone. L'ensemble est placé dans un moule en acier chauffé à une température supérieure à la température de fusion de la matrice et maintenu sous azote. La résine PA 12 est injectée et le moule est placé sous pression. Un palier est observé avant le refroidissement. La pression est également maintenue lors du refroidissement. Une température et une pression élevées sont garants d'un faible taux de porosité et ainsi de meilleures propriétés mécaniques. Une température élevée permet également de fondre la totalité de la phase cristalline de la matrice et d'effacer son histoire thermique.

2.1.2. Polymérisation in situ d'un monomère

La polymérisation in situ dans la préforme fibreuse, également appelée Thermoplastic Resin Transfer Moulding^[40, 41], apparaît comme une alternative intéressante, puisqu'elle permet d'exploiter la faible viscosité des monomères pour permettre une bonne imprégnation. Luisier, Bourban et Manson^[42, 43] présentent dans leurs travaux les conditions de ce procédé pour la mise en œuvre de composites fibres de verre/matrice polyamide 12 par pultrusion. Les réactifs doivent bien entendu présenter une faible viscosité. La réaction ne doit, quant à elle, pas entraîner la formation de produits annexes. Le monomère, lactame, est porté à une température supérieure à sa température de fusion, et un mélange catalyseur et activateur est ajouté.

La polymérisation a alors lieu sous pression et température. La pression est également maintenue lors du refroidissement pour bien consolider. La température joue un rôle important. Elle doit être élevée pour assurer une bonne qualité d'imprégnation et influence également le taux de cristallinité et la taille des cristaux de la matrice. L'étude présente également un diagramme Temps Température Transformation (T^{TT}) donnant une fenêtre de mise en œuvre de ces composites, puisqu'il faut tenir compte de l'augmentation de viscosité liée à la polymérisation. La cristallisation n'affecte pas l'équilibre de conversion.

Pillay, Vaidya et Janowski^[44] ou encore Van den Broek d'Obrenan^[45] ont présenté une étude similaire pour des composites fibres de carbone / polyamide 6. Ce procédé, baptisé VARTM (vacuum assisted resin transfer molding) est basé sur la polymérisation anionique in situ du caprolactame. Dans ces études, le monomère est mélangé dans un réacteur à l'activateur et au catalyseur et rapidement injecté dans un moule maintenu sous vide et chauffé, dans lequel se trouvent les fibres de renfort. La température de polymérisation est de 130°C pour obtenir un bon taux de conversion et de 140-145°C pour obtenir un maximum de taux de cristallisation. Plus la température de polymérisation est élevée, plus la conversion est rapide. Ainsi, la viscosité de la résine est plus élevée et cette dernière ne flue pas hors du moule. La fraction volumique de fibres est alors plus faible.

Bothelho et al.^[29] ont comparé dans leurs travaux les structures composites obtenus par injection de résine PA 6 fondue et polymérisation in situ de caprolactame. Les composites obtenus par injection de résine présentent moins de porosités que leur homologues obtenus par polymérisation in situ, ceci étant lié à la présence de produits secondaires ou de solvants. Cependant, dans le deuxième cas, la répartition de matrice est plus homogène.

2.2. Mise en forme à partir de fibres de carbone pré imprégnées de polymère thermoplastique

Cette voie comprend deux étapes principales. La première correspond à la fabrication des pré-imprégnés, c'est-à-dire à l'imprégnation des fibres de renfort, tandis que la seconde correspond à la consolidation de la structure, c'est-à-dire à la superposition des plis et à leur adhésion sous l'action de pression et température.

2.2.1. Matériaux pré imprégnés

Dans ces matériaux, l'objectif est de mettre les fibres et la matrice proches les unes de l'autre pour permettre une bonne imprégnation par des transferts de matrice, à l'état de fusion lors du process. Il s'agit là de la voie privilégiée, car l'imprégnation en cours de mise en œuvre est rendue difficile par la haute viscosité des matrices. Il existe différents modes de fabrication de pré imprégnés : la voie en solution, la voie « pâteuse », la voie fondue, l'empilement de films, les tissus commelés et l'imprégnation de poudre sèche ou poudrage.

Dans la première voie, les mèches de fibres sont imprégnées par une solution de faible viscosité, dans laquelle le polymère a été dissous^[46]. Les solvants fréquemment utilisés sont le chlorure de méthylène et la N-méthyle pyrrolidone. Ces solvants doivent être évaporés en totalité après l'imprégnation pour éviter la création de porosités. Cette étape est relativement difficile,

coûteuse et contraignante en regard des réglementations sur les composés organiques volatiles (COV). Par ailleurs, certains polymères sont insolubles.

En ce qui concerne la voie « pâteuse », les mèches de fibres passent à travers une pâte constituée de particules de polymères en suspension dans un liquide « transport » (par exemple de l'eau épaissie avec l'ajout de polyoxyéthylène) ^[47].

L'empilement de films consiste à empiler des mèches alternativement avec des films de polymères thermoplastiques puis à consolider l'ensemble sous pression pendant de longs moments ^[48]. Cette voie de mise en œuvre est très aisée en revanche, elle conduit souvent à des taux de résine élevés. Mayer, Wang et Neitzel ^[49] ont étudié l'imprégnation à l'échelle microscopique et macroscopique lors de la mise en œuvre. Cette dernière est réalisée par thermocompression et entraînement par des courroies. L'imprégnation s'effectue par des transferts de matrice préférentiellement dans la profondeur et non dans le plan. Ces transferts remplissent dans un premier temps les macroporosités situées entre les mèches de fibres de carbone puis les microporosités situées à l'intérieur des bottes. Ils ont également étudié l'influence de paramètres de mise en œuvre (température, vitesse et pression) sur l'imprégnation (mesure de porosité et d'épaisseur) et les propriétés mécaniques (en flexion). Plus la vitesse est élevée, moins la qualité de l'imprégnation est bonne, et ainsi la résistance en flexion est moins élevée. En revanche, une augmentation de pression améliore la qualité de l'imprégnation et de la résistance en flexion. Les meilleures conditions pour obtenir une bonne qualité d'imprégnation correspondent à l'application d'une pression croissante à une température élevée pour une faible vitesse, puisqu'elles permettent une fonte rapide de la matrice, une réduction de la viscosité de celle-ci et un allongement du temps d'imprégnation.

Dans les tissus commelés, les fibres de carbone et les fibres de polymères sont intimement mélangées pour assurer une distribution homogène de la matrice. On trouve quatre architectures différentes ^[50] (cf Figure 9) :

- « commingled yarn » : les fibres de carbone et de polymère sont mises en solution et intimement mélangées grâce à de l'air pressurisé. On obtient alors un tissu souple et drapable.
- « Co-wrapped yarn » : les fibres de matrice sont enroulées autour des fibres de carbone. On obtient ainsi une meilleure protection de celles-ci mais malheureusement la répartition de la matrice n'est pas très homogène et le taux d'imprégnation demeure limité. Il est ainsi nécessaire d'utiliser des températures et des pressions élevées lors de leur transformation.

- « Core-spun yarn » : des fibres courtes de thermoplastique sont enroulées autour des fibres de renforts. Ils présentent les mêmes avantages et inconvénients que la précédente catégorie, mais ils sont plus souples.
- « Stretch-broken yarn » : les renforts et la matrice sont cassés en fragments de longueur déterminée par étirement et entortillées. On obtient ainsi une meilleure flexibilité et une meilleure résistance au cisaillement mais une diminution de la raideur longitudinale à cause du mauvais alignement des fibres.

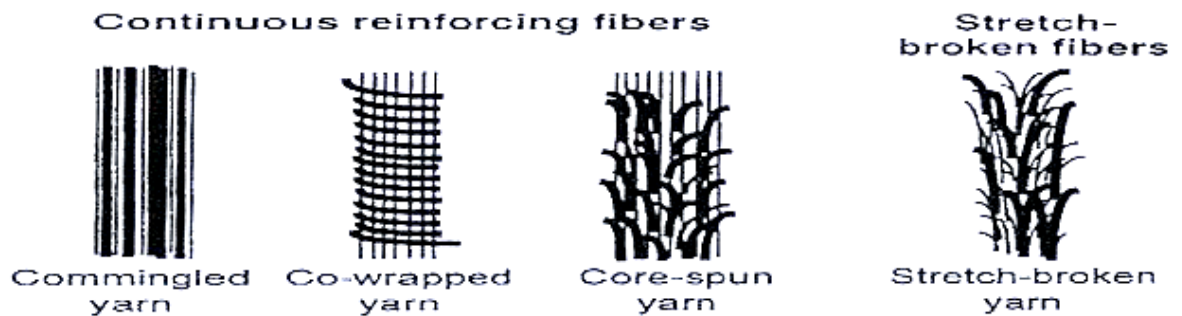


Figure 9 : Différentes architectures de commelés fibres de carbone/fibres de polyamide ^[50]

On peut également trouver des architectures mêlant celles présentées ci-dessus ; Laberge-Lebel et Van Hoa ^[51] ont utilisé des tissus commelés présentant une architecture mixte entre le « commingled Yarn » et le « co-wrapped Yarn ». Des fibres de polyamide 12 sont enroulées autour de mèches contenant des fibres de carbone (6000 filaments) et des fibres de polyamide 12. Ce type de structure permet d'assurer une bonne imprégnation mais aussi de protéger les fibres de renfort. Dans cette même étude, ils ont également présenté la réalisation de structures 2 D et 3 D tissées par tressage de tissus pré imprégnés.

Les tissus commelés présentent l'avantage d'être facilement drapables cependant le coût élevé de leur fabrication est un inconvénient certain. Par ailleurs, ils permettent d'éviter toute mise sous contraintes des renforts fibres de carbone. Cependant, les renforts ne sont pas imprégnés. Lors de la mise en œuvre de ces semi-produits, les temps nécessaires pour assurer l'imprégnation et la consolidation sont relativement longs. Ce dernier point est limitant pour leur utilisation dans le procédé d'enroulement filamentaire.

Lors de la méthode par voie fondue (voie de fabrication des matériaux pré imprégnés de notre étude), les fibres sont imprégnées par le polymère à l'état fondu. Il existe deux approches différentes. Pour la première, les fibres passent dans un bain de polymère à l'état fondu, comprenant des peignes, qui écartent les mèches et augmentent leur perméabilité au polymère ^[52]. Pour la seconde, les fibres passent à travers une filière d'extrusion, dans laquelle le polymère est injecté et maintenu à l'état fondu ^[53] (cf Figure 10). La résine doit avoir une faible viscosité et

doit pouvoir être légèrement surchauffée sans pour autant être dégradée. Pour ces deux approches, les forces exercées sur les polymères sont élevées et peuvent être à l'origine de l'endommagement des fibres.

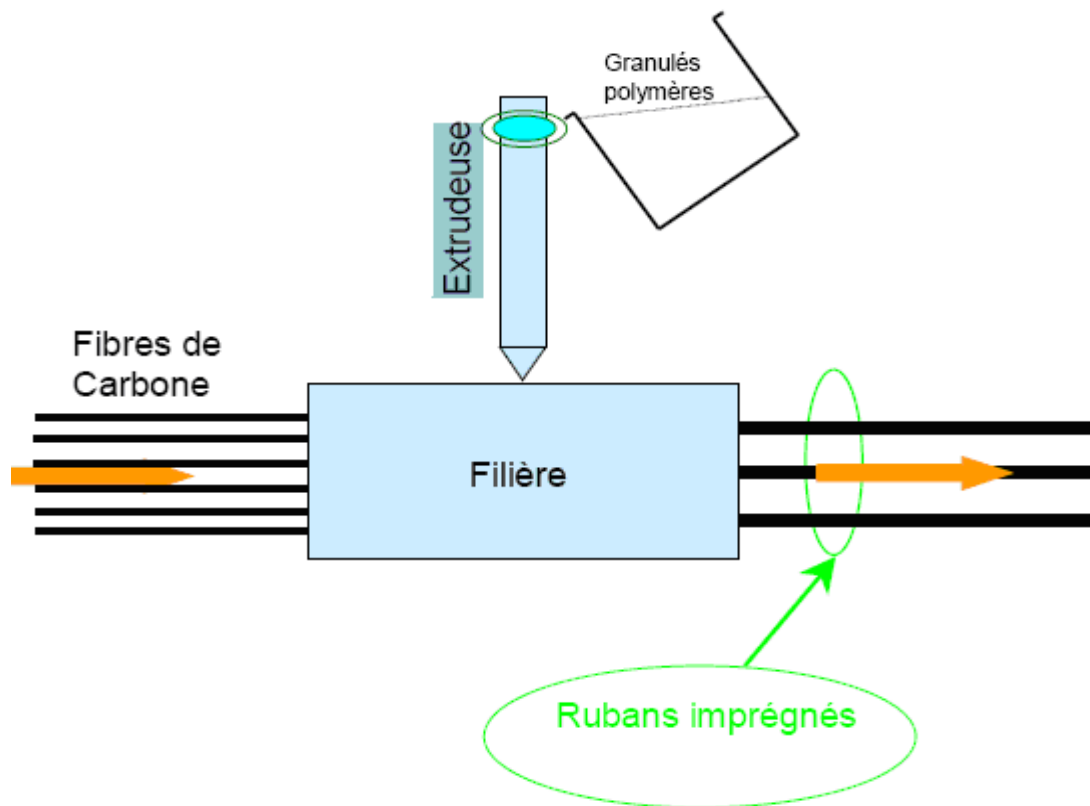


Figure 10 : Principe de l'imprégnation en voie fondue par injection perpendiculaire de polymère

Le dernier mode de fabrication, l'imprégnation à l'aide de poudre sèche, consiste à disperser et accrocher des particules de polymères sur la surface des fibres à l'aide d'interactions électrostatiques (forces de Van der Waals). Une fois la répartition des particules de polymère effectuée, les mèches sont chauffées par convection, jusqu'à la formation d'un film sur la surface des fibres (étape de coalescence). Ce procédé, décrit par Iyer et Drzal ^[54], présente des avantages certains par rapport à ceux précédemment présentés. Il est indépendant de la viscosité du polymère, et ne nécessite pas l'utilisation de solvant à évaporer à la fin de la mise en œuvre. La taille des particules doit être de l'ordre de grandeur du diamètre des fibres, et leur concentration connue et contrôlable comme le mécanisme « d'adhésion ».

Ces tissus et ces nappes peuvent être ensuite utilisés dans différentes applications (drappage de géométries 3D, préformes...) et transformés à l'aide de différents procédés dont la thermo compression.

2.2.2. Thermo-compression de tissus pré imprégnés

Parmi les procédés de transformation ou consolidation des tissus pré imprégnés, la thermo-compression est la plus répandue. La consolidation présente différentes étapes : le réarrangement des chaînes amorphes de polymères, le rapprochement des surfaces des plis, leur contact à l'échelle mésoscopique, la diffusion du polymère d'une surface vers l'autre et enfin l'apparition d'une interface.

En thermo-compression, les plis sont en effet initialement séparés et vont se mettre en contact lorsqu'on applique une pression sur eux, la température étant proche de la température de fusion de la matrice. La matrice occupe alors les espaces laissés libres. La vitesse et la qualité d'imprégnation dépendent de nombreux paramètres : la dimension des fils, le nombre de filaments par fils, leur diamètre, l'environnement des fibres. Ye et al. ^[55] ont par ailleurs proposé un modèle pour prédire l'imprégnation, le mouillage des fibres et la consolidation, c'est-à-dire le temps nécessaire à la matrice pour combler les espaces vides et le temps nécessaire à l'établissement de liaisons inter-faciales. Ce modèle se base sur quelques hypothèses notamment un faible taux de cisaillement, un flux de matrice laminaire dans le plan, une pression appliquée constante et la négligence des effets capillaires. L'équation suivante reflète bien la dépendance de l'imprégnation vis à vis de nombreux paramètres. Elle donne l'expression de la distance de pénétration de la matrice $z(t)$, en fonction du diamètre des fibres d_f , de la viscosité de la matrice μ , de la fraction volumique de fibres V_f et de la pression appliquée p_a et d'une constante k_0 .

$$z(t) = \sqrt{\frac{d_f p_a}{8\mu k_0} x \frac{(1-V_f)^3}{V_f^2}} \sqrt{t} \quad \text{Eq 1}$$

A l'aide de la valeur de la distance de pénétration à un instant donné, une valeur du taux de porosité peut être calculée. Cette valeur, calculée pour une section d'aire donnée A_b , dépend de l'aire occupée par la matrice A_m , de la profondeur de pénétration z , de la largeur b de la mèche et de la fraction volumique de matrice V_m .

$$X_v = \frac{A_m - 2V_m b z}{A_b - (A_m - 2V_m b z)} \quad \text{Eq 2}$$

L'évolution du taux de porosité en fonction du temps pour une pression de mise en œuvre donnée peut être alors suivie, permettant ainsi de déterminer la durée de procédé nécessaire pour atteindre un objectif de taux de porosité donné.

La mise en œuvre par thermo compression nécessite des outillages lourds présentant une grande inertie thermique. Les cycles de transformations peuvent être un peu longs. L'alternative du chauffage par induction est intéressante pour accélérer les cycles de mise en œuvre ^[56].

En général, les plis sont superposés à l'intérieur du moule. L'ensemble outillage / moule, est porté à une température supérieure à la température de la fusion et une pression est appliquée. Cette pression est également maintenue durant le refroidissement.

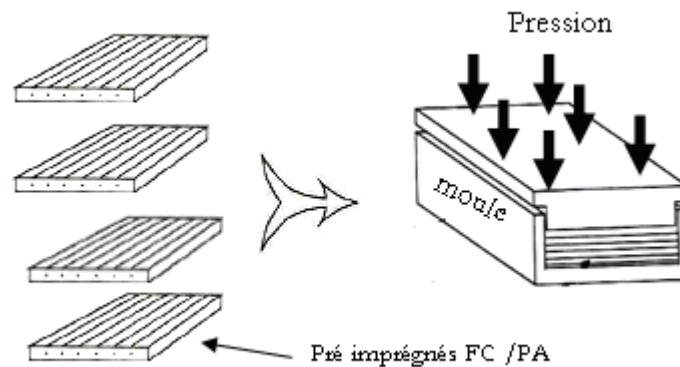


Figure 11 : Principe de la mise en oeuvre de pré imprégnés polyamide par thermocompression

Dans l'étude précédemment évoquée, Bothelo et al. ^[29] présentent la mise en œuvre de fibres de carbone pré imprégnées de matrice PA 6. Les plis sont dans un premier temps chauffés jusqu'à 220°C à une vitesse de 10°C/min puis maintenu à cette température pendant 10 minutes. Ensuite, ils sont chauffés à une température supérieure à la température de fusion, c'est-à-dire 250°C et consolidé à une pression de 2 MPa. Le moule est ensuite refroidi à température ambiante. La pression doit être maintenue de préférence jusqu'à une température proche de la température de transition vitreuse.

Mc Donnell et Mc Garvey ^[57] présentent quant à eux, un protocole de mise en œuvre par thermo-compression de tissus hybrides fibres de carbone fibre et de polyamide 12. Les plis sont chauffés à une température supérieure à la température de fusion, à laquelle une pression P est appliquée pendant un pallier de durée t. Par ailleurs, ils étudient l'influence des trois paramètres clés (Température de mise en œuvre, pression appliquée et durée du palier) sur la structure (densité et taux de porosité) et les propriétés mécaniques (traction, compression, flexion, cisaillement dans le plan et compression après impact).

Différentes valeurs sont choisies pour chaque paramètre :

- 200, 220 et 240 °C pour la température,
- 4 et 8 MPa pour la pression,
- 2, 5 et 10 minutes pour la durée du pallier.

La pression ne semble pas avoir d'influence contrairement aux deux autres paramètres. En revanche, elle peut être influencée par la fraction volumique de la matrice. En effet, si celle-ci est faible, la pression à appliquer doit être plus élevée. En ce qui concerne la température, lorsqu'elle est augmentée, les propriétés mécaniques semblent être meilleures. La durée du palier ne semble avoir une influence qu'à haute température. Plus celle-ci est élevée, meilleures sont les propriétés mécaniques. Les meilleures propriétés mécaniques sont obtenues pour une température de 240 °C, une pression de 8 MPa et un palier de 10 minutes.

Les propriétés de ces composites sont également comparées à leurs homologues à matrice thermodurcissable. Pour un taux volumique de fibres équivalent, la résistance à la compression est inférieure (les fibres de ce composite à matrice thermoplastique ont tendance à gondoler), la résistance à la flexion est inférieure à celle d'un composite à matrice thermodurcissable, la matrice étant moins rigide. En revanche, ils présentent une plus grande tolérance à l'endommagement par impact (résistance en compression après impact) ou à la propagation d'une fissure en mode I (énergies d'initiation de la fissure égales à 4514 et 690 J/m² respectivement pour le composite à matrice polyamide 12 et le composite à matrice époxy).

Les plaques mises en forme par thermo-compression peuvent également être retransformées par ce même procédé. Cependant, une telle opération peut être à l'origine d'une dégradation des structures consolidées auparavant et ce phénomène appelé déconsolidation peut réduire les performances du matériau. La déconsolidation peut être définie comme la tendance des composites à perdre leur consolidation lors d'une montée en température, ceci se traduisant par une augmentation du taux de porosité. Henninger, Ye et Friedrich ^[58] ont essayé de déterminer une fenêtre de paramètre de transformation de plaques fibres de verre matrice polyamide 12 par thermo-compression, permettant de minimiser la déconsolidation. Ils étudiaient l'influence de la pression, de la température et de la durée du palier sur le taux de porosité (déterminé par mesure de densité en pesée hydrostatique) et les propriétés en flexion. Il semblerait que la pression soit alors le paramètre le plus influent. Une augmentation modérée de celle-ci diminuerait le taux de porosité et augmenterait la résistance en flexion. En revanche, la durée de palier n'avait aucune influence. Enfin, la température n'en avait pas non plus. En effet, le fait de travailler à des températures élevées, avec un polymère à l'état fondu, n'améliore pas les propriétés par rapport à celles des pièces initiales.

2.2.3. Pultrusion de tissus pré imprégnés

Le deuxième procédé de transformation de fibres de carbone pré imprégnées de matrice thermoplastique est la pultrusion. Ce procédé présente comme principal avantage la possibilité

d'une production en continu de pièces avec une section constante. Il est en général dédié aux matrices de faible viscosité pour avoir une bonne imprégnation et une bonne mouillabilité des fibres. Les différents types de pré imprégnés peuvent être transformés à l'aide de ce procédé. Wiedmer et al. ont étudié la pultrusion de tissus commelés de fibres de carbone et de fibres polyamide 12 ^[59]. Les tissus sont conduits jusqu'à une chambre de préchauffage, pour mettre en température la nappe. Ensuite, celle-ci est envoyée dans la filière de chauffage dans laquelle la matrice est montée en température au-delà de sa température de fusion. Elle est enfin consolidée dans la filière de refroidissement. Le déplacement de la nappe est réalisé à l'aide de rouleaux, qui apportent également la pression nécessaire à la consolidation. Le préchauffage est effectué avec de l'air chaud alors que le chauffage se fait par induction. Le refroidissement de la filière de consolidation est quant à lui assuré par un circuit d'eau. L'ensemble du dispositif est visible sur la figure suivante.

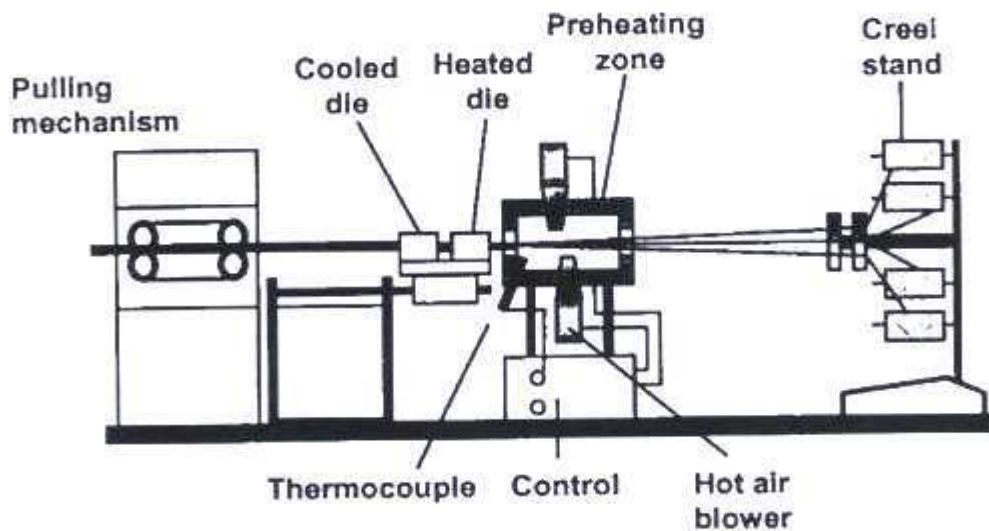


Figure 12 : Chaîne de fabrication de composites fibres de carbone/matrice polyamide à partir de pré imprégnés par pultrusion ^[59]

Wiedmer et Manolesos ^[59] ont également étudié l'influence des différents paramètres sur les propriétés en flexion (essais de flexion trois points) et en cisaillement (rupture en mode II) des structures fabriquées. La température de préchauffage a pour but d'abaisser la viscosité de la matrice pour l'assouplir, diminuer la rigidité de la nappe et ainsi faciliter son acheminement. Cependant, cet assouplissement ne doit pas être trop important pour éviter de casser les fibres lors de l'entraînement. La vitesse d'entraînement est le paramètre clef du procédé. En effet, elle détermine le temps de séjour du tissu et ainsi la température qu'il peut atteindre. Elle a une influence directe sur la température de chauffage et aussi sur la pression de consolidation des rouleaux. Si la vitesse augmente, il est nécessaire d'augmenter la température pour fondre le

polymère dans un temps de séjour plus faible. En revanche, si elle diminue, la température doit être diminuée car une exposition trop longue de la résine à des températures élevées peut entraîner une dégradation de celle-ci. De la même manière, une vitesse d'entraînement élevée doit être compensée par une pression de consolidation plus importante. En effet, une mauvaise consolidation peut être à l'origine de défauts (porosité, délaminage) rédhibitoires pour les propriétés en flexion et en cisaillement des structures.

2.3. Enroulement filamentaire : principes et paramètres clés

L'enroulement filamentaire est une technique très employée industriellement pour la fabrication de tubes et de réservoirs destinés à des applications de tenue aux hautes pressions comme c'est le cas pour les réservoirs de stockage de gaz.

2.3.1. Principe et généralités

Le principe de ce procédé est d'enrouler ou « bobiner » une nappe constituée de fibres de renfort imprégnées de résine sur un mandrin (métallique ou polymère) en rotation autour d'un axe fixe à l'aide d'une tête de dépose possédant plusieurs degrés de liberté (cinq maximum), pour les machines les plus utilisées ^[60, 61] (Figure 13).

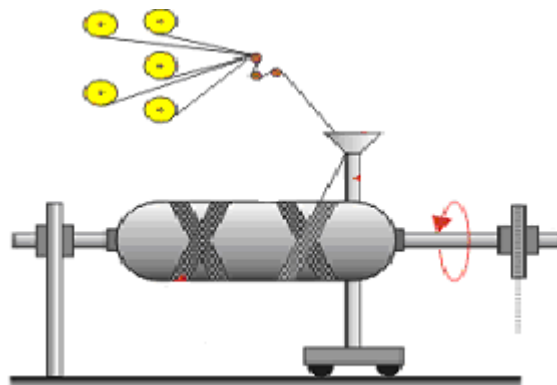


Figure 13 : Procédé de fabrication des réservoirs composites par enroulement filamentaire

L'angle par rapport à l'axe, avec lequel les renforts sont déposés, dépend de la vitesse de rotation du mandrin, de l'orientation et de la vitesse du bras. Le dépôt de la nappe se fait de la gauche vers la droite, c'est ce qu'on appelle un passage. A l'extrémité, la tête s'arrête, change de direction alors que le mandrin tourne encore. Cela permet d'introduire un décalage. La combinaison de deux passages est appelée un circuit ou un cycle. L'ensemble des circuits et le décalage entre ceux-ci représentent le patron. Plus le nombre de circuits est élevé plus le nombre de croisement entre les renforts est élevé.

On distingue trois types d'enroulement (Figure 14) : l'enroulement circonférentiel, pour lequel le renfort fait un angle d'environ 90° avec l'axe de rotation du mandrin, l'enroulement polaire utilisé pour le bobinage de sphère et de réservoirs et enfin l'enroulement hélicoïdal croisé. Ce dernier permet d'ajuster l'angle des renforts par rapport à l'axe de la structure en fonction des caractéristiques mécaniques désirées. L'angle est déterminé préalablement par calcul en adéquation avec le chargement pour permettre à la structure d'avoir des caractéristiques mécaniques élevées.

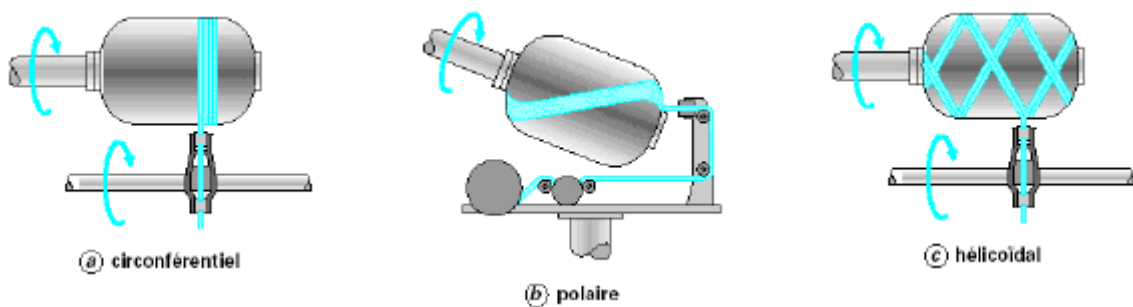


Figure 14 : Différents types de dépose de la nappe en enroulement filamentaire [8]

Pour les réservoirs de stockage, le design est réalisé en considérant le liner constitué d'une partie cylindrique et de deux dômes de forme géodésique. Le bobinage se faisant sous tension, l'angle pris par la fibre correspond au positionnement naturel du renfort pour reprendre les efforts induits par la pression interne. Ils n'ont aucune raison de glisser et sont sollicités en traction uni axiale. L'épaisseur et l'orientation des couches sont déterminées à partir des critères de pression de service, d'éclatement ou de cyclage en se basant sur des critères énergétiques comme le critère de Tsai Wu ou bien la conservation des propriétés mécaniques.

De récents développements présentent des installations pour lesquelles, le mandrin est porté par le bras d'un robot possédant six axes de rotations et se déplaçant devant le support fixe de bobines de nappe (dévidoir) ou une tête de dépose ayant un axe de rotation.

L'enroulement filamentaire est un procédé initialement dédié aux matrices therm durcissables, dont une très grande partie peut être utilisée, à condition que leur viscosité ne soit pas trop élevée. Les installations pouvaient utiliser des matériaux pré imprégnés ou présenter un système d'imprégnation en ligne. Dans les deux cas, l'enroulement est suivi par une étape de réticulation de la résine, qui peut s'avérer coûteuse en temps et en énergie. Depuis les années 90, ce procédé s'applique aussi aux résines thermoplastiques mais certains problèmes doivent être résolus. L'un des avantages majeurs des résines thermoplastiques est que la trajectoire de la nappe peut être déviée de la trajectoire géodésique car celle-ci ne glisse pas, puisqu'elle est consolidée au moment de la dépose.

2.3.2. Procédé d'enroulement filamentaire dédié aux composites à matrice thermoplastique

a. Utilisation de matériau pré imprégné

L'enroulement filamentaire de fibres de carbone imprégnées de matrice thermoplastique présente comme principale difficulté la très grande rigidité à froid de la nappe et ainsi les problèmes rencontrés pour lui imposer des angles de courbure importants. Il apparaît donc nécessaire de chauffer la nappe à l'aide d'un système contrôlable pour l'assouplir et faire fondre la matrice. Il existe différents systèmes de chauffage : gaz chaud (air ou azote) ^[62], flamme, lampes quartz, infrarouge ^[63], laser ^[64], ultrasons ^[65] ou micro-ondes. Les différents types de transfert de chaleur sont le contact, la convection (gaz chauds) ou la conduction (chauffage à cœur à l'aide de radiation IR, laser...). Parmi tous ces systèmes, le laser est le système, qui présente les meilleurs avantages en termes de densité énergétique, d'inertie et de vitesse ^[66]. En comparaison, le système Infrarouge est beaucoup moins onéreux et présente un bon compromis coût/performance. Le système de chauffage par gaz chaud apparaît comme le moins cher mais aussi le moins performant. En particulier, il doit être effectué avec un gaz inerte pour éviter les réactions d'oxydation se produisant à hautes températures. L'induction peut également être envisagée mais ce système ne peut s'appliquer au chauffage de nappe unidirectionnelle, car il n'y a pas de circuit fermé autorisant le couplage inductif ^[67, 68]. Il peut en revanche être utilisé pour des tissus croisés ou bien avec l'ajout de grilles métalliques sur le composite. Il est basé sur le principe de l'effet joule. On fait circuler un courant dans un élément conducteur (les fibres de carbone) et celui-ci dégage de la chaleur par effet joule, entraînant un échauffement de la matrice. Le chauffage par ultrasons ^[64] est une technique de coût relativement faible et assurant des soudages de bonne qualité. Les parties à souder sont sujettes à des vibrations mécaniques de haute fréquence et de faible amplitude. Au sein de la matrice il apparaît des frictions intermoléculaires, qui transforment l'énergie des ultrasons en chaleur, entraînant la fonte du polymère.

La grande majorité des installations présentent deux étapes distinctes : un préchauffage pour monter la température du composite juste en-dessous de la température de fusion du composite et un chauffage au-dessus de cette température avant que la nappe n'entre en contact avec le mandrin. La combinaison d'un préchauffage à l'aide de lampes infrarouge suivi d'un chauffage à l'aide d'un gaz chaud avant le contact avec le mandrin est la plus fréquemment rencontrée ^[69]. On trouve également un préchauffage réalisé à l'aide d'un tunnel dans lequel est insufflé de l'air chaud. Wagner et Colton ^[70] ont également présenté une installation combinant une pré consolidation par passage dans une filière de pultrusion suivi d'une consolidation au niveau du

mandrin avec une tête de dépose présentant un galet presseur et un chauffage à l'aide d'un pistolet à air chaud. Cette installation était dédiée à la mise en œuvre de composites fibres de verre/matrice polyamide 11 à partir de pré imprégnés poudrés. L'apport d'une filière de pultrusion conduisait à des pièces (tubes réalisés par enroulement circonférentiel) présentant moins de défauts (taux de porosité plus faible) et de meilleures propriétés mécaniques que des pièces réalisées avec un préchauffage dans un four tunnel ou sans préchauffage.

Le chauffage a deux buts principaux. Il s'agit d'une part d'assouplir la nappe et ainsi lui faire subir des courbures et d'autre part de chauffer la surface du matériau à une température suffisamment haute pour assurer une viscosité faible de la matrice. Ainsi, le transfert matriciel, c'est-à-dire le transfert de la matrice à la surface de la couche précédemment déposée par diffusion intermoléculaire, est favorisé permettant une bonne adhésion entre les plis. Il faut prendre soin de ne pas dégrader thermiquement la matrice. Dans deux articles distincts ^[71, 72], B. Lauke, A. Schöne, K. Schneider et K. Friedrich étudient l'enroulement filamentaire de fibres de verre pré imprégnées de polyamide. Ils montrent ainsi qu'une température élevée garantit une bonne consolidation et adhésion entre les plis et ainsi de bonnes propriétés mécaniques. La température de préchauffage peut quant à elle être influencée par la température du mandrin. Si celle-ci est élevée, le préchauffage n'est plus d'une grande utilité. Wang, Weber et Charrier ^[73] propose un modèle de transfert de chaleur par convection considérant la nappe comme un fil et le chauffage comme stationnaire. En considérant la vitesse de défilement de la nappe suffisamment élevée, ils négligent les transferts par conduction. Les transferts sont régis par l'équation suivante, transfert par convection (cf Equation 3).

$$\rho.C_0.L\frac{dT}{dt}=h.(T_\infty-T) \quad \text{Eq 3}$$

Dans cette équation ρ représente la masse volumique du composite, C_0 sa capacité calorifique, L son épaisseur, h le coefficient de transfert, T_∞ la température de la source de chaleur et T la température de l'échantillon. Elle permet de déterminer le temps nécessaire et ainsi la vitesse de défilement de la nappe, nécessaire pour élever la température au-dessus de la fusion de la matrice. Loos et Song ^[74] se sont basés sur ces mêmes transferts par convection pour la construction de leur modèle de calcul par éléments finis donnant accès au profil de température au sein d'un tube fabriqué par enroulement filamentaire. Les transferts par convection avec l'air et la source de chaleur servaient de conditions limites à la surface externe du composite alors que la température de la surface interne était considérée comme égale à celle du mandrin. L'équation sur laquelle s'appuyait ce modèle était la suivante :

$$\rho C_p \omega \frac{\partial T}{\partial \theta} = \frac{k_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{k_\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) \quad \text{Eq 4}$$

Dans cette équation, k_r et k_θ représentent respectivement la conductivité radiale et circonférentiel, ρ la masse volumique du composite, C_p la capacité calorifique et ω la vitesse de rotation du mandrin. La distribution ainsi obtenue montrait la présence de gradients thermiques élevés à proximité du point de chauffage et de consolidation, résultats en accord avec ceux obtenus par le modèle trois dimensions anisotrope développé par Nejhad ^[75].

La température n'est pas le seul paramètre ayant une influence sur la structure, l'adhésion entre les plis et ainsi les propriétés de l'objet final. En effet, il est également nécessaire d'appliquer une pression à l'aide d'un galet au niveau du mandrin pour favoriser le transfert matriciel et réduire le taux de porosité. La pression ne doit cependant pas être trop élevée pour ne pas endommager les fibres.

La tension exercée sur la bobine au niveau du dévidoir joue également un rôle important. Elle permet en particulier de conserver l'orientation des renforts, la nappe ayant tendance à s'affaisser lors de la fonte de la matrice. Si cette tension est trop élevée, elle peut provoquer des endommagements des fibres en les faisant entrer en contact les unes avec les autres.

La vitesse de rotation du mandrin est enfin le dernier paramètre influent. Celle-ci ne doit pas être trop élevée pour permettre aux étapes de fonte de la matrice et de consolidation de la structure d'avoir lieu. Cependant, si elle est trop faible, la matrice peut refroidir et se reconsolider, altérant ainsi la qualité d'imprégnation.

Comme pour leurs homologues thermodurcissables, la plupart des installations présente un dévidoir découplé de la tête de dépose. Il existe cependant certaines installations, pour lesquelles la bobine et l'ensemble des éléments nécessaires à la chauffe et à la consolidation sont embarqués sur la tête de dépose. Hümmler, Lee et Streiner ^[76] ont présenté une tête de dépose de ce type là, porté par le bras d'un robot, lui donnant ainsi 7 axes de rotation. Cette tête de dépose présente la bobine de pré imprégnés, un système de mise sous tension de celle-ci. Le chauffage est assuré par une torche de gaz inerte (azote), alors que la consolidation est effectuée à l'aide d'un galet presseur et d'un système de piston, qui applique une force sur l'ensemble de la tête. Ce type d'installation, leur permet de « bobiner » des structures complexes en forme de cône, de cylindre ou des surfaces concaves

L'application visée dans cette étude est la réalisation de réservoirs de stockage sous pression en composite à matrice thermoplastique. Les procédés décrits précédemment étaient essentiellement dédiés à la fabrication de tubes. Hollingsworth et Osment ^[77] ont présenté la fabrication de réservoirs pour des moteurs de propulsion solide avec des composites à matrice

thermoplastique haute température, fibres de carbone et polysulfure de phénylène (PPS). L'enroulement de quatre couches polaires et six couches circonférentielles est effectué sur un mandrin en silicate de sodium présentant un revêtement silicone. Ils comparent les performances de ces réservoirs en éclatement avec celles de réservoirs réalisés avec des composites à matrice époxy. La résistance est moins bonne (pression d'éclatement de 2000 Psi comparée à des pressions d'éclatement de 5000 Psi pour des composites à matrice époxy), étant donné les hétérogénéités d'épaisseurs présente dans la structure et la fraction volumique de fibres moins élevées. Yousefpour et Nejhad ^[78] ont quant à eux présenté le dimensionnement et la fabrication de réservoirs de pression pour applications sous-marines. La pression de service de ce type de réservoir est de 240 bars. Le design est effectué avec le logiciel de calcul par éléments finis ANSYS. Le composite utilisé est constitué de fibres de carbone pré imprégnées de polyéther-éther-cétone (PEEK). Le système de chauffage utilisé est l'infrarouge. Le mandrin et la couche déjà déposée sont chauffés. La nappe qui arrive est préchauffée puis chauffée avant le contact avec le mandrin, sur lequel une pression est appliquée. Enders ^[79] a, quant à lui, présenté différentes installations d'enroulement filamentaire de composites à matrice thermoplastique dédiée à la fabrication de réservoir de stockage sous pression. Dans chacune d'entre elles, le chauffage est assuré par des lampes quartz ou des lampes infrarouge, qui ont pour principales qualités leur petite taille et la facilité de les contrôler. Deux types de composite sont mis en œuvre : fibres de carbone-matrice PPS, et fibres de carbone-matrice PEEK. Dans la première installation, le mandrin en aluminium est chauffé par une coquille infrarouge. La nappe est juste préchauffée. Dans la seconde installation, le mandrin est chauffé en interne à l'aide d'éléments d'alliage Nickel-Chrome. L'enroulement filamentaire hélicoïdal et l'enroulement polaire ont lieu simultanément. Dans les deux cas, la nappe est préchauffée à l'aide de lampes infrarouge. Pour l'enroulement hélicoïdal, la nappe est compactée à l'aide d'un galet chauffé, alors que pour l'enroulement polaire, le compactage est assuré à l'aide de la tension exercée sur la nappe. Enfin, dans la dernière installation, pour les deux types d'enroulement, la consolidation est assurée à l'aide d'un galet chauffé. Des essais de rupture ont été réalisés sur ces réservoirs. A l'inverse des structures à matrice thermodurcissable, qui présentent des ruptures en faisceaux avec de multiples débris de résines et fibres, les structures à matrice thermoplastique ont tendance à exploser en plus gros morceaux.

Il existe également des alternatives à l'enroulement filamentaire avec consolidation in situ pour la fabrication de réservoirs. Murphy et al ^[80] ont breveté un procédé de fabrication de réservoirs composites à matrice thermoplastique (polypropylène PP, polyéthylène PE, polybutylène terephthalate PBT, polyéthylène téréphthalate PET) grâce à un procédé utilisant une

préforme fibreuse « sèche » entourée de films de polymère thermoplastique. L'ensemble est consolidé dans un moule métallique chauffé et une vessie gonflable en silicone est disposée à l'intérieur du réservoir pour appliquer la pression nécessaire. Vanherck et Lebreton^[81] ont utilisé un procédé similaire, à une différence près. La préforme était réalisée par enroulement filamentaire de tissu commélé fibre de carbone/fibres de polymères thermoplastique (PE, PP, PBT, PET et PA) sur un mandrin en bois ou en polymère thermoplastique présentant une affinité avec la résine du composite. Les pressions appliquées à l'aide du mandrin gonflable sont très élevées (3500-4000 bars).

b. Imprégnation en ligne

Friedrich et Henninger^[82] présentent dans leurs travaux un procédé d'enroulement filamentaire de fibres de verre avec imprégnation en ligne par une matrice PA 12. Ils y voient une possibilité de réduire le coût de la mise en œuvre, une plus grande liberté dans le choix des matériaux et dans la variation du taux volumique de fibres. L'imprégnation est réalisée à l'aide d'une roue constituée d'un anneau poreux à travers lequel le polymère est poussé par pression au contact de la fibre (Figure 15).

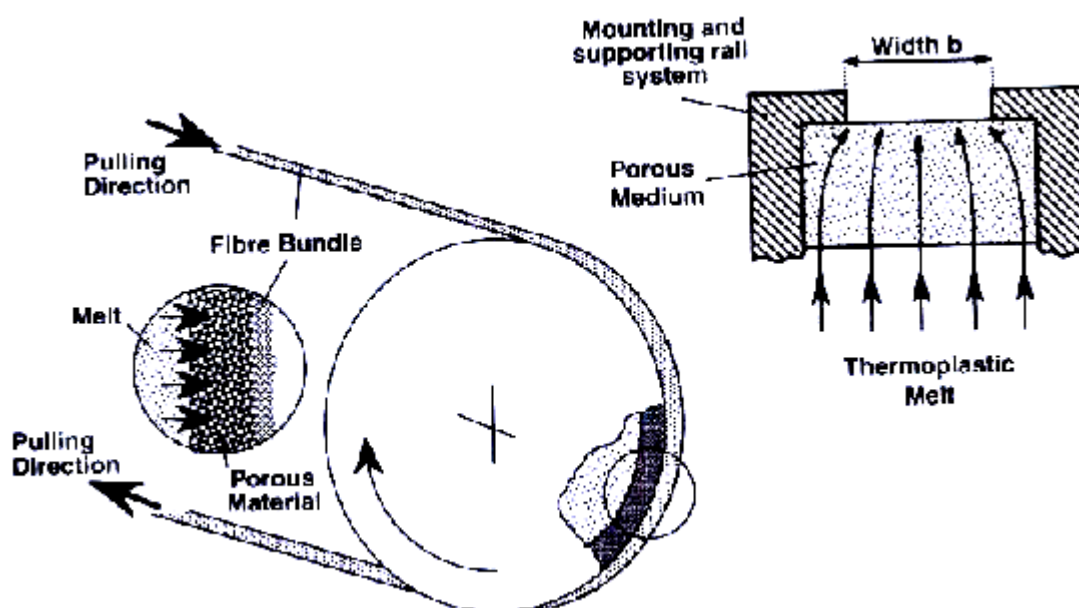


Figure 15 : Imprégnation de fibres de carbone par une matrice polyamide par injection à travers un anneau poreux^[82]

Outre le système d'imprégnation en ligne, les autres unités du procédé développé ne présentent aucune originalité par rapport à ce qui a été présenté au paragraphe précédent. Les fibres de verre sont mises sous tension au préalable à l'aide d'un système de freinage magnétique. A la sortie de l'unité d'imprégnation, la nappe est remise sous tension à l'aide d'un jeu de

rouleaux. La matrice ayant consolidé, il est nécessaire de réchauffer celle-ci au niveau du mandrin à l'aide d'une torche de gaz chaud. La température y est mesurée à l'aide d'un thermomètre infrarouge et réglée si nécessaire. La nappe est également compactée à l'aide d'un galet presseur.

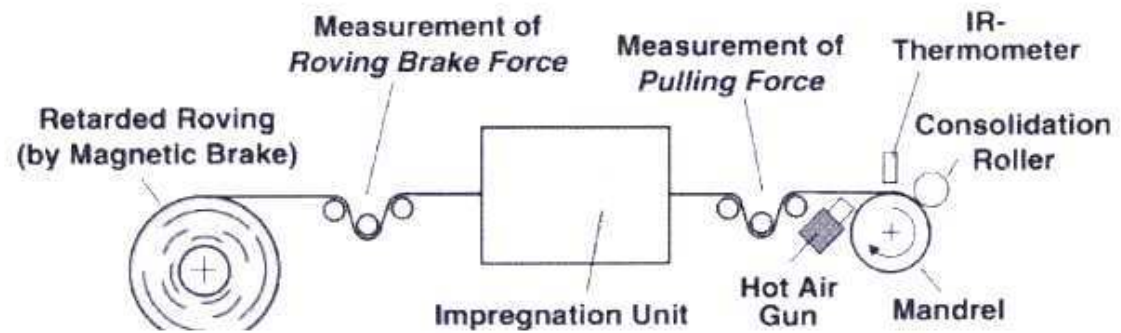


Figure 16 : Enroulement filamentaire de composites fibres de carbone/matrice polyamide avec imprégnation en ligne ^[83]

Ils étudient l'influence des divers paramètres du procédé (température d'imprégnation, tension exercée sur la bobine, température au niveau du mandrin, vitesse d'enroulement, pression de consolidation) sur la structure et les propriétés d'anneaux ou de tubes composites ^[81]. Ils suivent en particulier l'évolution du taux de porosité, des propriétés en traction et en cisaillement du matériau. Le taux de porosité est calculé à partir de la densité mesurée par pesée hydrostatique. Les propriétés en traction sont déterminées sur des anneaux suivant une norme de la Naval Ordnance Laboratory ^[84]. Cet essai permet une caractérisation simple de pièces réalisées par enroulement filamentaire. Cependant, il ne permet pas de déterminer de manière précise le module, car la distribution des contraintes est hétérogène (celles-ci sont particulièrement élevées au niveau de l'écartement entre les outillages). Les propriétés en cisaillement sont quant à elles évaluées grâce à une méthode développée par Lauke ^[70]. Les principes de ces deux essais sont explicités dans Figure 17 et Figure 18.

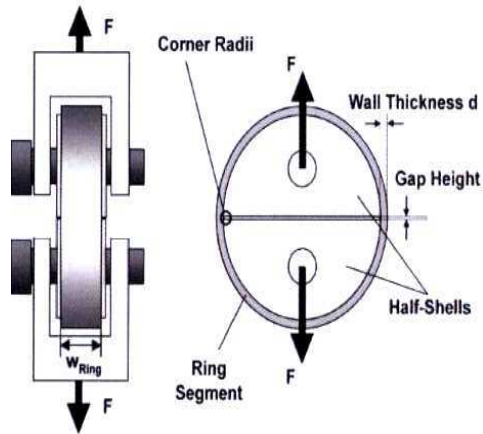


Figure 17 : Principe de l'essai de traction sur anneau composite ^[83], essai NOL (ASTM D 2290)

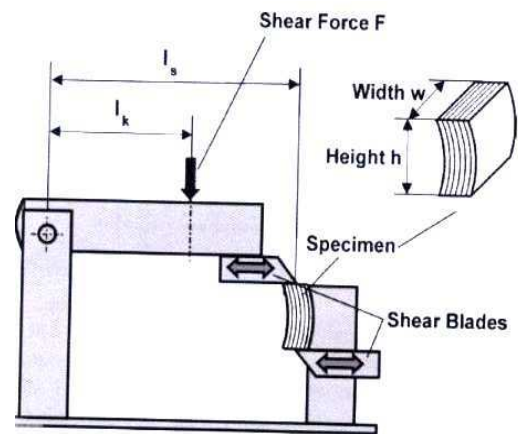


Figure 18 : Principe de l'essai de cisaillement interlaminaire selon Lauke ^[83]

Dans le cadre de renforts unidirectionnels, les propriétés en traction, c'est-à-dire la résistance statique et le module, sont fortement influencées par le taux volumique de fibres, leur alignement et leur imprégnation (pour le transfert de charge).

La résistance en cisaillement est quant à elle influencée par la qualité de l'imprégnation et l'interface fibre / matrice. Le taux de porosité peut également jouer un rôle car les porosités réduisent la surface de cisaillement.

En ce qui concerne l'influence des paramètres, des observations similaires à celles rencontrées dans le paragraphe précédent sont faites.

La température au niveau de la tête de dépose favorise, lorsqu'elle est élevée, le transfert matriciel, la consolidation et l'adhésion entre les couches.

Plus la pression de consolidation est importante, moins le taux de porosité est élevé. Ainsi, les propriétés en traction et en cisaillement sont améliorées.

La vitesse d'enroulement a principalement une influence sur les propriétés en traction. En effet, une vitesse élevée peut entraîner une rupture des fibres. Ces ruptures ont pour conséquence une diminution de la résistance en traction.

La tension exercée au niveau des bobines, peut également endommager les fibres si elle est trop élevée. Elle doit être suffisante pour conserver l'orientation des renforts. Les propriétés mécaniques sont optimales pour une tension de nappe égale à 5 N, mais diminuent pour des tensions supérieures.

2.4. Bilan

Les procédés de mise en œuvre des composites fibres de carbone/matrice thermoplastique peuvent être répartis en deux groupes distincts. Le premier groupe rassemble les procédés d'imprégnation de préformes fibreuses par un polymère fondu (voie fondue) ou par un mélange réactif (voie réactive). Le deuxième groupe rassemble les procédés de mise en œuvre de matériaux pré-imprégnés.

Les matériaux pré-imprégnés utilisés dans les procédés du second groupe peuvent être des pré-imprégnés poudrés, des tissus commelés ou encore des pré-imprégnés réalisés en voie fondue. Ces semi-produits sont ensuite transformés à l'aide de divers procédés : thermo compression, pultrusion et enroulement filamentaire. Chacun de ces procédés fait apparaître des paramètres clefs, pouvant avoir une influence directe sur la structure et les propriétés.

Le paramètre prépondérant est la température. Quelque soit le mode de mise en œuvre, la matrice doit être chauffée à une température supérieure à la température de fusion de ces zones cristallines sans toutefois la dégrader. La température influe également sur la viscosité et donc la qualité d'imprégnation. Pour tous les procédés présentés, le transfert matriciel, la consolidation de la structure et l'adhésion entre les plis sont favorisés par l'application de forces extérieures (pression pour les trois procédés voire tension de mèche pour l'enroulement filamentaire). Le dernier paramètre important est la durée de l'étape de consolidation.

3. Endommagement des matériaux composites

L'endommagement d'un matériau est un processus irréversible qui conduit à l'apparition de défauts locaux. Contrairement aux matériaux métalliques, pour lesquels l'endommagement dépend du chargement imposé, les composites présentent toujours les mêmes endommagements. Du fait de l'hétérogénéité de leur structure, il n'existe pas de mécanisme unique mais plusieurs types de dégradations différentes par leur nature et leur mode de développement. Ces dégradations apparaissent à différentes échelles (Figure 19). Ainsi, on distingue ^[85] :

- A l'échelle microscopique apparaissent des ruptures d'adhérence entre les fibres et la matrice (décohésion fibres/matrice) ou de porosité,
- A l'échelle mésoscopique, ou échelle du pli, on observe des fissures intra-laminaires transverses (perpendiculaires à la direction de sollicitation) ou longitudinales (dans la direction de l'application de l'effort) et des ruptures de fibres au stade ultime de la ruine du matériau,

- A l'échelle macroscopique, on observe le phénomène de délaminage qui correspond à une séparation locale entre deux couches liée à une concentration importante des contraintes en cisaillement s'amorçant généralement aux bords libres de la structure.

Ces endommagements ne sont pas présents uniformément dans la structure. Ils dépendent du type de sollicitation, mais aussi de l'orientation et de la proportion des renforts. Sandhu ^[86] s'est d'ailleurs intéressé à la détermination de la part de chacune des sollicitations uniaxiales élémentaires (longitudinale, transversale, cisaillement) dans l'endommagement d'un stratifié. Pour les orientations fortes (entre 0 et 10°), ce sont les contraintes longitudinales qui contribuent fortement à la dégradation alors que pour les orientations faibles (70-90°), ce sont les contraintes transversales qui participent davantage. Il a également remarqué que dans les structures $\pm 45^\circ$ ce sont les contraintes en cisaillement qui contribuent fortement à la dégradation.

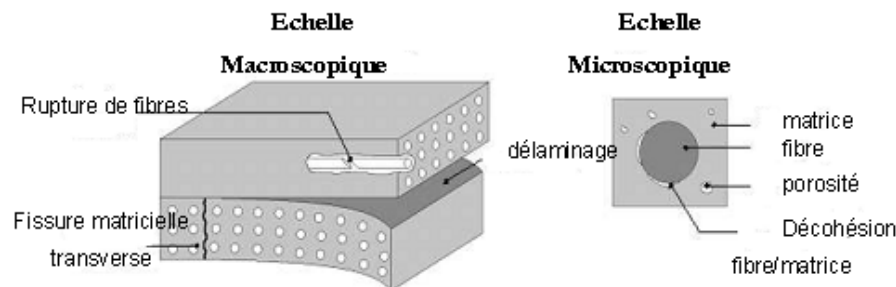


Figure 19: Principaux endommagements rencontrés dans un matériau composite ^[85]

La ruine du matériau est le résultat de la combinaison potentielle de l'ensemble des mécanismes élémentaires du pli unidirectionnel (décohésion fibre/matrice, fissures intralaminaires, ruptures de fibres) et à l'interface entre les plis (délaminage).

Ces mécanismes peuvent être initiés par la présence de fissures intralaminaires présentes dans les plis. Ces fissures peuvent être générées par des concentrations de contraintes, des discontinuités des champs de contraintes entre les plis ou peuvent être présentes initialement dans le matériau (défauts apparus lors de la fabrication ou liés à des effets de bords). Leur propagation et coalescence est induite par différentes sollicitations, de diverses origines (mécanique, thermique, thermomécanique, hydrique...).

3.1. Technique de détection de l'endommagement

Les méthodes de détection et quantification de l'endommagement d'un stratifié composite sont multiples. Elles peuvent être parfois couplées. On distingue en général les méthodes de caractérisation directes, qui permettent de suivre l'endommagement en l'observant directement et les méthodes de caractérisations indirectes.

3.1.1. Méthodes directes de caractérisation

a. Microscopie optique

Il s'agit de la méthode de caractérisation de l'endommagement la plus simple, basée sur son observation directe à l'aide d'un microscope optique. Cette observation peut être faite après l'essai. Pour cela, il est nécessaire de démonter l'éprouvette. Elle peut être également effectuée in-situ, c'est-à-dire sans interrompre l'essai ^[85]. Pour cela, une caméra munie d'un microscope optique à faible grossissement est utilisée. Cette dernière méthode peut être affinée par la première. Cette technique présente cependant l'inconvénient de ne donner qu'une représentation 2D des endommagements.

b. Radiographie X

La radiographie aux rayons X est en général utilisée pour visualiser directement les fissures transverses et évaluer les surfaces de délaminages ^[87]. Afin de faire apparaître ceux-ci, il est nécessaire d'utiliser un opacifiant aux rayons X. Ce dernier est déposé sur les bords libres de l'éprouvette et pénètre par capillarité dans les endommagements. La Figure 20 présente un exemple de clichés obtenus par radiographie X.

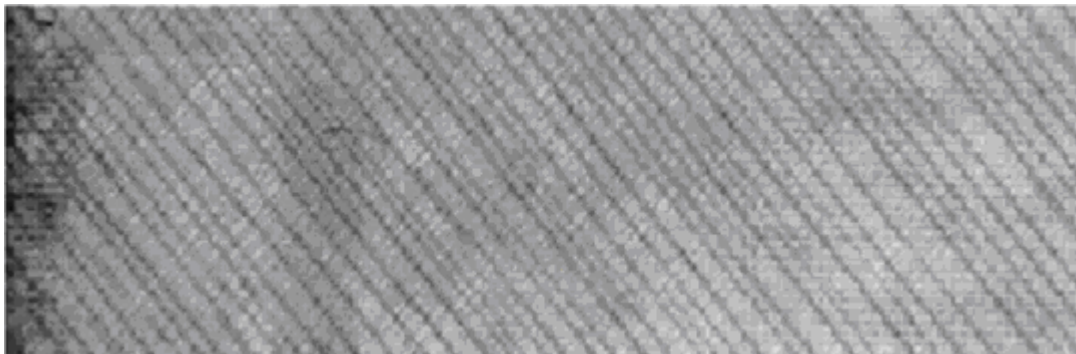


Figure 20 : Mise en évidence de fissures par radiographie X de stratifiés composites ^[87]

La tomographie haute résolution (high Resolution Computed Tomography) est une technique très intéressante, elle-même basée sur des rayonnements X. Elle permet d'acquérir des images 3D de l'ordre du micron ou inférieur au micron, des caractéristiques internes du matériau et de sa structure. Cette technique a démontré ses preuves en ce qui concerne la mise en évidence d'endommagements dans des structures composites fibre de carbone / époxy (Figure 21) ^[88, 89, 90].

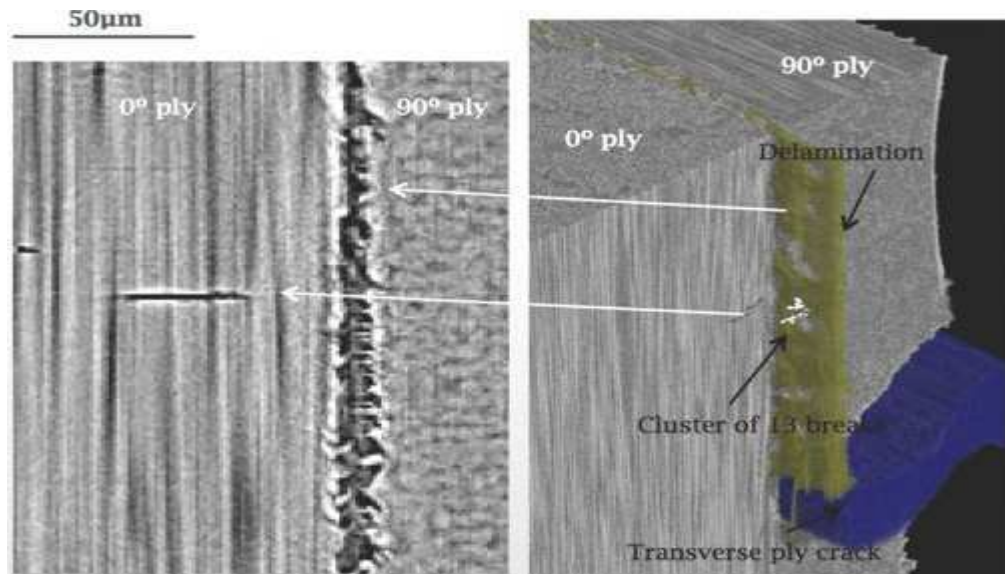


Figure 21 : Mise en évidence d'endommagements par tomographie haute résolution [89]

c. Autres techniques de caractérisation directe

La thermographie infrarouge est une méthode d'observation optique sans contact, permettant de faire une observation des endommagements en temps réel lors d'essais mécaniques. Le matériau observé est soumis à une sollicitation thermique via une source de chaleur (lampes halogènes). Cette source transmet un flux thermique à l'échantillon, les ondes se propagent à l'intérieur de celui-ci et sont réfléchies en atteignant les bords libres de l'éprouvette. Les ondes réfléchies donnent alors accès à la température de surface du matériau. La présence d'un dommage crée un milieu hétérogène et modifie son indice. Lorsque les ondes arrivent dans ce milieu, elles sont perturbées et un gradient de température est généré dans le matériau. Les deux milieux (sain et endommagé) présentent ainsi une conductivité thermique et une émissivité différentes, qui sont détectées par le capteur infrarouge de la caméra. Rossignol [91] et al. ont ainsi étudié les endommagements par rupture de fibres et délaminage sur des composites fibres de carbone / résine époxy.

La shearographie est une technique analogue à la thermographie infrarouge. Elle est basée sur un système d'interférométrie entre deux images : l'une correspondant au matériau sous sollicitation et l'autre au matériau non sollicité.

3.1.2. Méthodes indirectes de caractérisation

a. Emission acoustique

L'émission acoustique est définie comme un phénomène de libération d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires au sein d'un matériau soumis à une sollicitation [92]. Cette libération

d'énergie est le résultat de modifications microstructurales (réarrangement de matière par des micro-déplacements internes au matériau comme les déformations élastiques ou plastiques voire l'amorçage et la propagation de fissures). L'émission acoustique est une technique sensible à la croissance et la multiplication de défauts dans un matériau soumis à une sollicitation mécanique. Cette détection est possible au moment de la relaxation des contraintes, durant laquelle naît l'émission. Elle ne permet en aucun cas la détection de défauts statiques ou non évolutifs initialement présents dans le matériau.

La détection est effectuée à l'aide de capteurs piézoélectriques qui transforment les ondes mécaniques du matériau en signaux électriques. Ce signal est ensuite amplifié avant d'être analysé (Figure 22). Un couplant est en général utilisé entre le matériau et le capteur pour assurer une bonne transmission des ondes. L'utilisation de plusieurs capteurs permet de localiser précisément la source d'émission (deux capteurs permettent par exemple une localisation linéaire). Cette localisation dépend des temps d'arrivée des signaux au niveau des capteurs et de la vitesse de propagation des ondes au sein du matériau considéré.

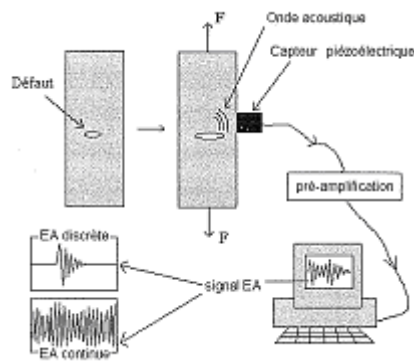


Figure 22 : Chaîne d'émission acoustique de la création de l'onde à sa visualisation ^[93]

Il existe deux types d'émission acoustique. La première, l'émission continue, correspond à l'augmentation ponctuelle d'un bruit de fond lié à la superposition de nombreuses salves. La seconde, l'émission discrète, se caractérise par des événements de courte durée ayant une forme oscillatoire et une forte énergie. Les endommagements dans les matériaux composites, quelle que soit leur origine (délaminage, décohésion fibre/matrice, fissuration matricielle, rupture de fibres) se manifestent davantage par une émission de type discrète.

L'identification des sources émissives, c'est-à-dire la recherche du mécanisme à l'origine de l'émission, est réalisée à partir de l'analyse des formes d'ondes et des paramètres de salves. Chaque mécanisme est supposé avoir sa propre signature acoustique ^[94]. Dans un premier temps, un seuil en dB, au-dessous duquel aucune salve n'est enregistrée, est fixé. Ensuite un certain nombre de paramètres est défini à partir de ce seuil ^[92] (Figure 23):

- durée (μs) : temps écoulé entre le premier et le dernier dépassement de seuil de la salve
- amplitude ($\text{dB}_{\text{E.A}}$) : amplitude maximale atteinte sur la durée de la salve
- temps de montée (μs) : temps écoulé entre le premier dépassement de seuil et l'amplitude maximale
- nombre de coups : nombre de dépassement de seuil sur la durée de la salve
- énergie (J) : intégrale du signal au carré sur la durée de la salve
- fréquence moyenne : nombre de coups divisé par la durée

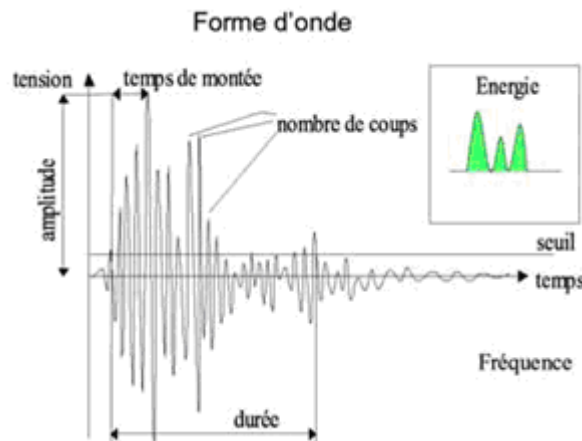


Figure 23 : Paramètres calculés sur une salve d'émission acoustique ^[93]

De nombreux auteurs se sont basés sur l'analyse d'un des paramètres de salve pour discriminer les mécanismes d'endommagement. Ainsi de De Groot ^[95] et al. se sont appuyés sur un calcul de fréquence moyenne durant des essais de traction monotone sur des composites Carbone/epoxy. Ils ont ainsi définis les domaines fréquentiels des principaux modes d'endommagement : 90-180 kHz pour la fissuration matricielle, 240-310 kHz pour les décohésions et supérieurs à 300 kHz pour les ruptures de fibres. La plupart des autres études se base sur l'amplitude des signaux. Huguet ^[93] a étudié un composite fibres de verre et polyester. Des domaines d'amplitudes ont été établis pour chaque type d'endommagement : 55-70 dB pour la fissuration matricielle, 70-90 dB pour les décohésions et de fortes amplitudes centrées sur 85 dB pour les ruptures de fibres. Chou et al. ^[96] ont quant à eux établi une gamme d'amplitudes pour les endommagements intervenant dans les matériaux fibres de carbone/résine époxy. Ainsi ils ont déterminé les zones suivantes : amplitudes inférieures 60 dB pour les microfissures et les ruptures de fibres, 60-74 dB pour les fissures provoquées par l'accumulation de fissures et supérieures à 75 dB pour les macrofissures.

Ces analyses sont variables et dépendent des conditions expérimentales. Il est également possible de réaliser des analyses multiparamétriques c'est-à-dire considérer l'ensemble des paramètres d'une salve et non un seul. Il existe différentes méthodes complexes d'analyses multi

statistiques^[104]: l'analyse en composante principale, la méthode de classification par les k-moyennes, les k-plus proches voisins et le réseau de neurones.

En plus d'être un moyen d'analyse qualitatif, l'émission acoustique peut être également utilisée pour quantifier les endommagements et établir ainsi un contrôle de qualification d'objets comme l'ont montré les travaux de Laroche^[97], Valentin^[98] et Blassiau^[8].

b. Fibres optiques à réseaux de Bragg

Les fibres optiques peuvent être intégrées directement dans la structure. Cette intégration est facilitée car leur géométrie est proche de celles des renforts fibres de carbone. Elle doit cependant être effectuée parallèlement aux renforts pour ne pas trop modifier les contraintes locales et altérer les performances et la durabilité de la structure^[99].

Il s'agit de supports permettant de guider la lumière constitués de deux milieux cylindriques d'indice de réfraction différents (guide d'ondes, Figure 24). Ainsi, la lumière est confinée au cœur.

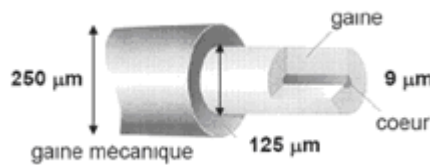


Figure 24 : Coupe de fibre optique^[100]

Deux technologies coexistent. La première permet une mesure en continu sur toute la longueur de la fibre (des fibres dites classiques) et utilise des technologies Brillouin ou Raman^[99]. Elle donne en général accès à la température et la déformation. La seconde technologie est basée sur des réseaux inscrits sur le cœur de la fibre (réseaux de Bragg) et permet des mesures ponctuelles multi paramètres (température, pression, déformation...). Les fibres peuvent être de différentes natures suivant leur fréquence normalisée (Equation 5). Si celle-ci est inférieure à 2.405, elles sont monomodes (diamètre de cœur noté a de l'ordre de 9 µm). En revanche si elle est supérieure, elles sont multimodes (diamètre de cœur a de 60 µm environ).

$$V = \frac{2\pi a \sqrt{(n_c^2 - n_g^2)}}{\lambda} \tag{Eq 5}$$

Avec λ la longueur d'onde du réseau, n_c l'indice du cœur, n_g l'indice de la gaine et a le diamètre de cœur.

Les fibres optiques présentent de nombreux avantages pour la surveillance de structures. Tout d'abord, elles sont peu intrusives. Ensuite, il est possible d'effectuer du multiplexage

fréquentiel en plusieurs points. Cela signifie qu'il est possible de graver plusieurs réseaux en série et ainsi de mesurer plusieurs paramètres avec une seule fibre.

Le principe de fonctionnement de la mesure continue consiste à injecter une impulsion lumineuse dans la fibre et observer la lumière réfléchi. En effet, toute perturbation agit comme un milieu diffusant et réfléchit une partie de la lumière vers la source (diffusion de Brillouin ou de Raman).

Le réseau de Bragg correspond à une modulation de l'indice de réfraction quasi sinusoïdale au cœur de la fibre. Lorsqu'une lumière est injectée dans le réseau, elle est transmise pour toutes les longueurs d'onde exceptée pour la longueur d'onde dite de Bragg caractéristique définie par $\lambda_B = 2n\eta$ (avec n l'indice effectif et η le pas du réseau. Cette loi est la loi de Bragg. L'onde respectant cette loi est réfléchi (Figure 25).

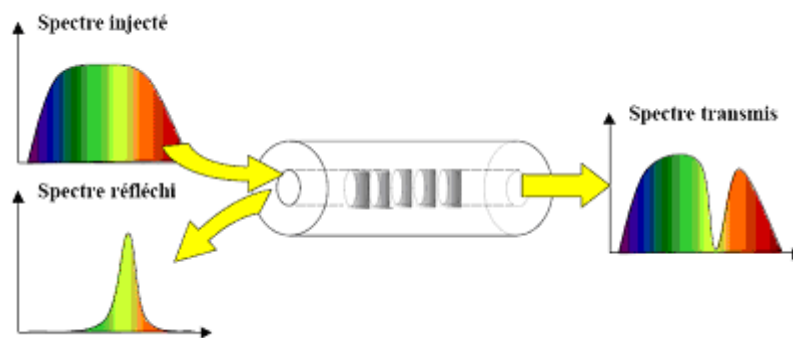


Figure 25 : Fonctionnement d'un réseau de Bragg ^[99]

Différents paramètres (température, pression, déformation...) peuvent déformer la fibre et ainsi provoquer une variation du pas de la longueur d'onde (Equation 6 et Figure 26) ^[102]. La mesure de cette variation de longueur d'onde permet de remonter aux variations de paramètres que l'on souhaite mesurer.

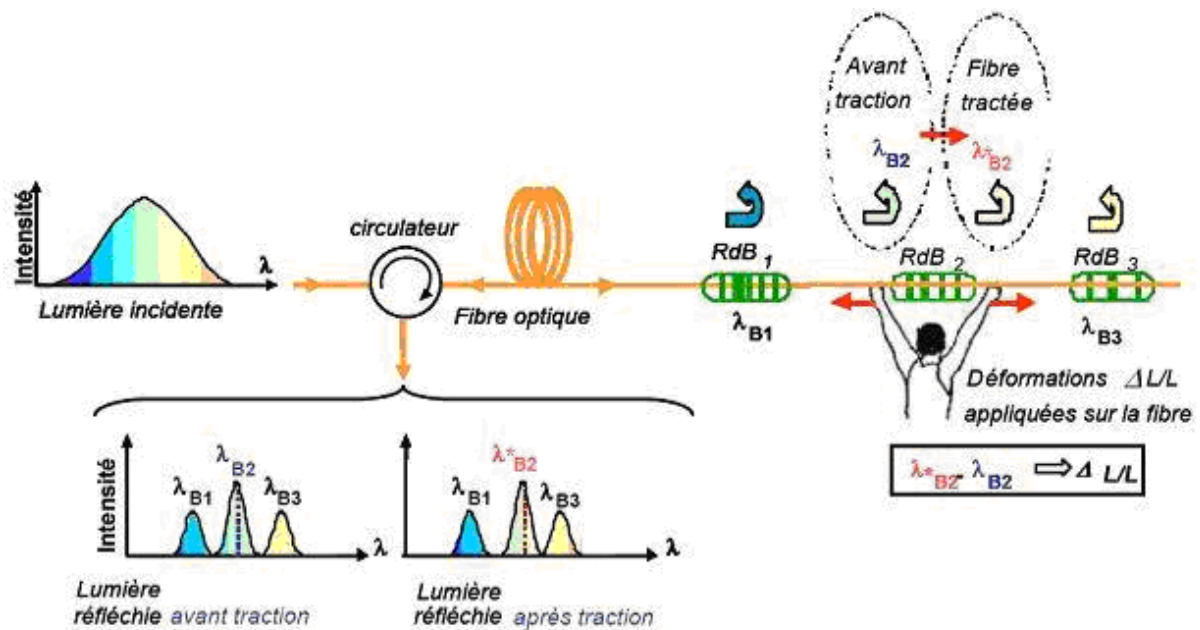


Figure 26 : Principe de la mesure de paramètres à l'aide de réseaux de Bragg [99]

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = a\Delta T + b\Delta\varepsilon + c\Delta P \quad \text{Eq 6}$$

Avec a, b et c des coefficients dépendant uniquement des propriétés optiques de la fibre.

Le Tableau 5 donne des informations en ce qui concerne la gamme et la précision de mesure.

Paramètre	Gamme	Précision
Température	0-1000 K	0.01°C
Déformation	0-2%	0.1 μm/m
Pression	> 100 MPa	0.02 MPa

Tableau 5 : Gamme et précision des mesures de fibres optiques à réseaux de Bragg [99]

Outre la mesure de ces paramètres, les fibres optiques à réseaux de Bragg peuvent être utilisées pour la détection d'endommagement. En effet, les endommagements génèrent des champs de contraintes non uniforme à l'origine de modifications du spectre réfléchi [101]. Par exemple, Okabe et al. [102] ont étudié la détection de fissures transverses avec des fibres optiques à réseaux de Bragg de faible diamètre. Ils ont montré que l'apparition des fissures provoquait une déformation du spectre (Figure 27). L'intensité du pic diminuait et des pics secondaires apparaissaient. Le spectre devenait de plus en plus large avec l'augmentation de la densité de fissures. Ils ont ainsi mis en évidence un moyen de détermination de l'évolution de la densité de fissure grâce au suivi de la largeur du spectre. Ces mesures ont été corrélées à des observations microscopiques.

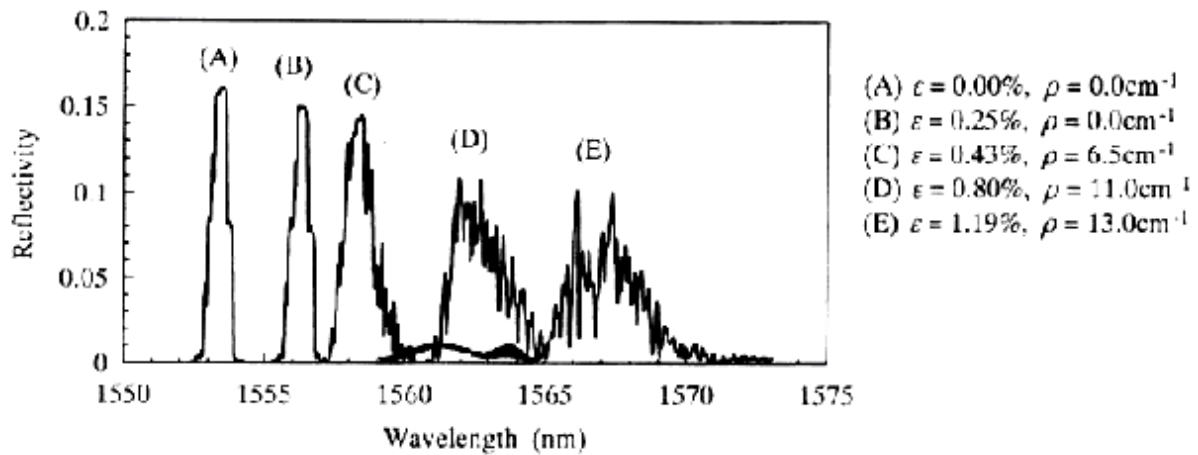


Figure 27 : Influence de la densité de fissure transverse sur le spectre de réflexion d'une fibre optique à réseaux de Bragg [101]

Takeda et al. [103] se sont quant à eux intéressés au délaminage. Lors de l'apparition du délaminage, ils ont constaté un dédoublement du spectre lié à l'apparition d'un gradient de déformation entre les zones saines et les zones délaminées. Les zones saines sont associées aux faibles longueurs d'onde. Leur intensité diminue avec l'augmentation de la longueur du délaminage. Le pic correspondant à la longueur d'onde la plus élevée est associé au délaminage, et voit quant à lui son intensité augmenter.

Enfin, les fibres optiques à réseaux de Bragg peuvent être couplées à des ultra-sons pour détecter les endommagements [104]. Elles jouent alors le rôle de récepteur des ondes de Lamb.

c. Autres techniques de caractérisation indirecte

Parmi les autres techniques de caractérisation indirecte, on distingue trois méthodes : les jauges d'extensométrie, le contrôle ultrasonore et les courants de Foucault.

Les jauges d'extensométrie sont collées directement sur la surface de la structure testée. Elles permettent de déterminer l'évolution de la déformation en fonction de l'effort appliqué et ainsi par suite l'évolution de la rigidité (évolution du module) associée à une direction donnée. Toute diminution de cette rigidité à partir d'un certain seuil de chargement est assimilée à un endommagement de la structure composite.

Le contrôle par ultrason est basé sur la transmission et la réflexion d'ondes de type ultrasonore au sein du matériau. Les ondes sont émises par un palpeur en contact ou non avec le matériau (ce dernier peut être immergé dans l'eau). L'onde se propage à l'intérieur du matériau et à la rencontre d'un endommagement, il y a un changement d'impédance. L'onde est alors réfléchiée et captée par le palpeur.

La technique des courants de Foucault est quant à elle basée sur le phénomène d'induction par le passage d'un courant alternatif dans une bobine. L'apparition d'un défaut entraîne des changements de distribution des courants de Foucault à l'intérieur du matériau et modifie l'impédance de la bobine.

3.2. Caractéristiques des mécanismes d'endommagement

3.2.1. Fissuration matricielle

La direction et le mode d'endommagement dépendent de l'orientation et de la proportion des renforts. La fissuration transverse ou intralaminare est un mode d'endommagement que l'on rencontre principalement dans les stratifiés où coexistent des orientations dites « faibles » (80° , 90°) encadrés par des orientations fortes ou « raidisseurs » ($0^\circ, 10^\circ$). Le réseau de fissures se développe dans les plis d'orientations faibles. En effet, à la différence d'un échantillon unidirectionnel pour lequel la rupture a lieu dès l'apparition de la première fissure, dans le cas de ces stratifiés, les efforts sont repris par les raidisseurs évitant ainsi toute rupture prématurée. Les plis fissurés continuent à participer au transfert de charge et à se fissurer. Ces fissures sont qualifiées de transverses puisqu'elles apparaissent dans les plis d'orientation transversale par rapport à la direction de sollicitation, parallèlement aux fibres de ces plis (Figure 28). Elles sont traversantes dans le sens de l'épaisseur du pli. D'autre part leur amorçage et leur propagation peuvent être considérés comme simultanés.



Figure 28 : Fissures transverses dans un stratifié $[0_n, 90_m]_s$ [105]

Le mécanisme de multi fissuration est relativement bien décrit par Garret et al [106] dans le cadre de séquences de type $[0_n, 90_m]_s$. Après l'apparition de la première fissure dans le pli, pour un certain niveau de contrainte, une partie de la charge est transférée aux plis voisins à 0° . Ces contraintes additionnelles sont maximales au niveau du plan de fissure et diminuent en s'éloignant de celui-ci. Ces contraintes sont retransférées en sens inverse dans le pli à 90° et lorsqu'elles atteignent un certain niveau avec l'augmentation du chargement, une nouvelle fissure peut apparaître.

Parmi les techniques présentées au paragraphe précédent, un certain nombre ont été utilisées pour détecter, observer la fissuration transverse : les rayons x, l'émission acoustique, la microscopie optique in situ ou ex situ.

Quand la seule dégradation du pli est la fissuration intralaminare (cas des séquences $[0_n, 90_m]_s$), il est possible de comptabiliser le nombre de fissures et d'accéder ainsi à la densité de fissures (nombre de fissures pour une longueur donnée). La courbe densité de fissures en fonction de la charge appliquée est une sigmoïde présentant trois phases (Figure 29): un seuil d'amorçage, une augmentation continue de la densité de fissures en fonction de la contrainte et enfin un état de saturation pour lequel la densité de fissures reste constante malgré l'augmentation de la contrainte. Cette forme de courbe peut être justifiée par le fait que la probabilité d'apparition d'une nouvelle fissure suit plus ou moins une loi de type Weibull ^[107]. D'autre part, lors du transfert de charge s'opérant entre les plis fissurés et les plis adjacents, les contraintes impliquées peuvent dépasser le seuil de plasticité ou la résistance au délaminage, provoquant l'un de ces phénomènes. Ainsi, les contraintes sont relaxées et ne permettent pas la création de nouvelles fissures. Il se peut cependant que ces phénomènes n'aient pas lieu, ce qui n'entraîne aucun changement dans le régime de fissuration et ainsi aucun palier de saturation n'est atteint.

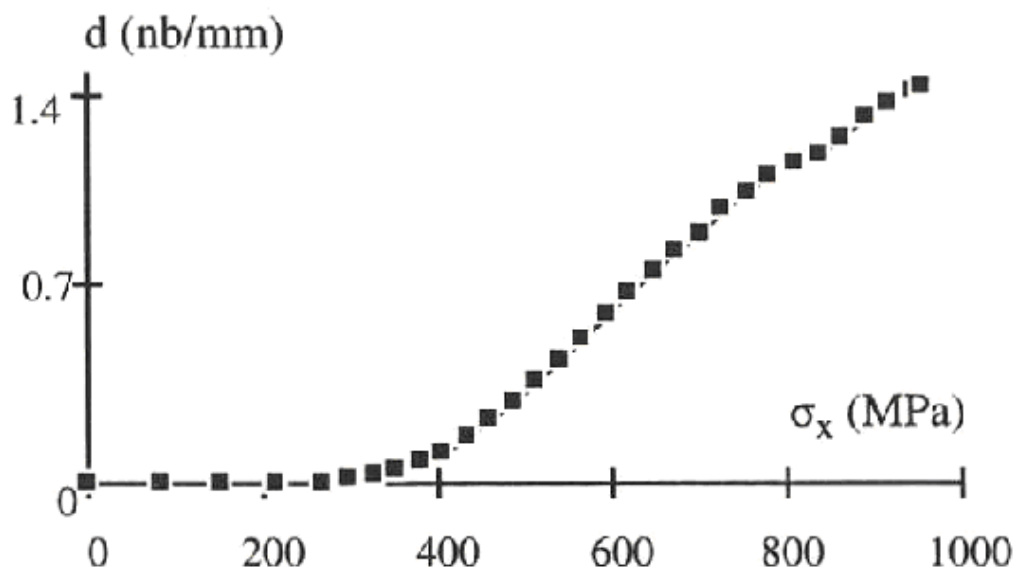


Figure 29 : Evolution de la densité de fissure au sein du pli à 90° d'un stratifié carbone/epoxy de séquence $(0^\circ, 90^\circ)$ en fonction de la contrainte de traction monotone ^[108]

Sous chargement cyclique, le phénomène de fissuration transverse est différent et plus complexe. Les fissures peuvent apparaître à un niveau de contrainte inférieur à la contrainte d'apparition en statique et la propagation des fissures n'est pas instantanée comme c'était le cas en statique.

Ce mode d'endommagement a des conséquences particulières sur le comportement mécanique. En effet, on peut observer une chute de rigidité au cours de l'endommagement

(représentée par le rapport entre le module de l'éprouvette endommagée par le module de l'éprouvette saine).

L'épaisseur du pli influencé peut avoir une influence directe sur la densité de fissures. Cette dernière diminue lorsque l'épaisseur du pli fissuré augmente. Pour cette raison, Renard et al. ^[105] se sont appuyés sur une autre grandeur α correspondant au produit de l'épaisseur par la densité de fissures. Cette grandeur décrit bien l'endommagement et est indépendante de l'épaisseur du pli fissuré. Ce choix se confirme avec l'observation des chutes de rigidité qui présente une relative stabilité des courbes d'endommagement vis-à-vis de α , ce qui n'est pas le cas avec la densité (Figure 30).

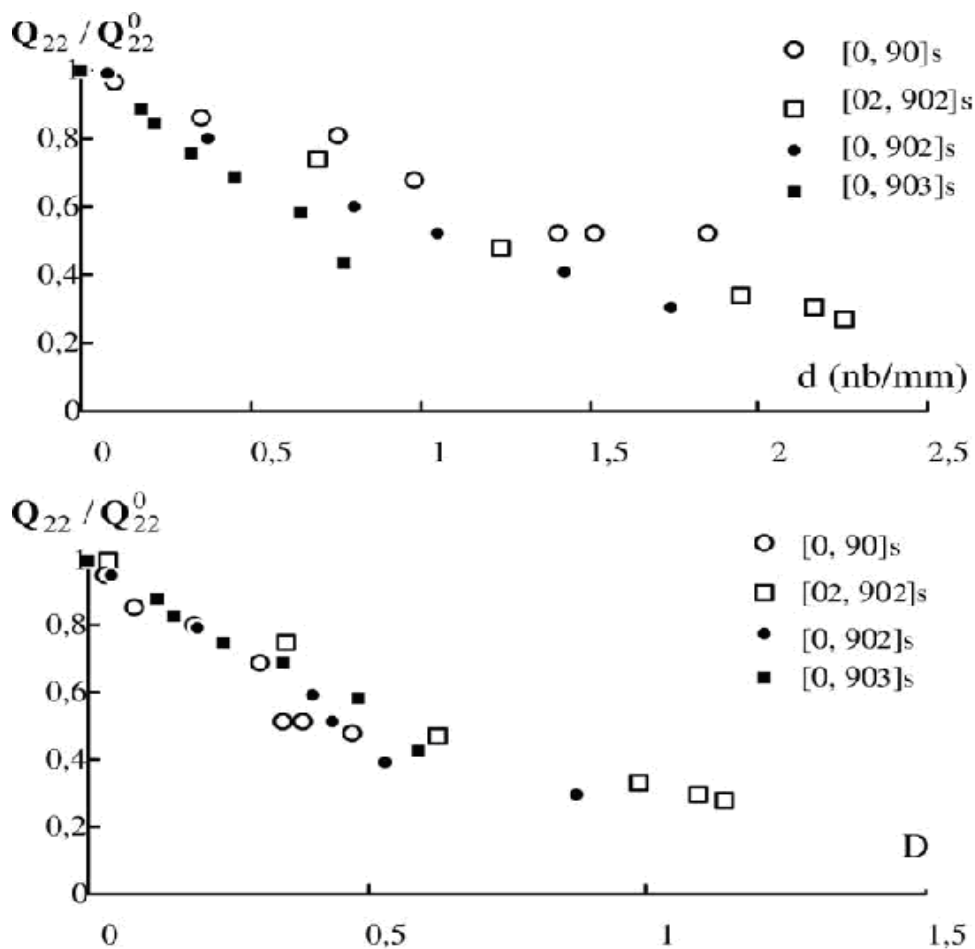


Figure 30 : Chute de rigidité transversale de stratifiés de séquences $[0_n, 90_m]_s$ en fonction de la densité de fissure et de alpha (noté D ici) ^[105]

3.2.2. Délamination

Le délamination est un endommagement interlaminaire qui conduit à une décohésion plus ou moins étendue entre deux plis d'orientations différentes. Il s'agit d'un endommagement qui peut s'avérer critique et conduire rapidement à la ruine du matériau.

Le délaminage s'amorce en général au voisinage des bords libres d'une éprouvette. En effet, à ces endroits, l'équilibre local entre les différentes couches, qui présentent des propriétés et des directions d'anisotropie différentes, est assuré par une évolution rapide des différentes composantes du tenseur des contraintes. Ce phénomène est communément appelé « effet de bord ». Dans une plaque mince, l'état de contrainte est plan en tout point excepté au voisinage des bords libres, où il est fortement tridimensionnel. Il en découle une concentration de contraintes pouvant provoquer l'apparition d'endommagement et notamment de délaminage.

Ce mode d'endommagement est également compliqué par la présence de fissures matricielles qui apparaissent souvent à des niveaux de contraintes moins élevés. En effet, ces endommagements qui ont lieu à l'échelle microscopique, conduisent à l'initiation d'une fissure par délaminage. Cette initiation dépend alors d'une succession de décohésions fibre/matrice ou de microfissurations de la matrice débutant sur des défauts critiques du matériau qui coalescent pour créer une fissure de délaminage visible dans le pli. Certaines études comme celle de Hallett ^[10] et al. ont mis en évidence le développement de délaminage en pointe de fissures transverses à l'intersection avec les bords libres.

L'étude du délaminage de bord libre inter plis est réalisée sur des éprouvettes de type EDT (« Edge Delamination Test ») (Figure 31). Il s'agit de plaques rectangulaires de longueur L , de largeur l et d'épaisseur e . Il est déconseillé d'avoir des fibres continues qui passent à la fois dans les deux régions de l'éprouvette prises dans les mors car cela induirait des sollicitations internes supplémentaires via ces fibres qui sont non désirées. La longueur et la largeur doivent donc être choisies de manière à respecter la relation suivante :

$$\frac{l}{L} < \tan \theta \quad \text{Eq 7}$$

Où θ représente l'angle d'orientation des fibres par rapport à l'axe de traction.



Figure 31 : Schéma d'une éprouvette EDT- L : longueur de l'éprouvette; l : largeur de l'éprouvette; e épaisseur de l'éprouvette ^[109]

D'autre part, de manière à éviter d'éventuelles interactions entre les champs de contraintes situés au voisinage des bords libres définis, il est préférable de choisir une épaisseur très inférieure à la largeur ($l/e > 5$).

Il est cependant difficile de détecter le délaminage surtout en mode III. L'initiation est souvent audible (claquement sec). Cependant l'intensité de ce bruit peut être atténuée si le matériau est ductile ou si l'endommagement est progressif. L'émission acoustique apparaît donc comme un moyen efficace pour suivre ce processus d'endommagement à condition de le coupler à d'autres techniques (suivi de rigidité, radiographie X, microscopie).

Outre les techniques d'observation directe (radiographie X, microscopie), de nombreuses techniques d'observation indirectes peuvent être également utilisées pour la mise en évidence : thermographie infrarouge, ultra sons, interférométrie ou fibres optiques.

3.2.3. Rupture de fibre

Les ruptures de fibres n'interviennent en général qu'en fin de vie du stratifié composite juste avant la rupture macroscopique. Il s'agit là du mode d'endommagement le plus dangereux pour la structure. La résistance de la fibre étant très élevée, sa rupture est donc le résultat d'une forte sollicitation dans l'axe de la fibre.

En général, ce processus d'endommagement est étudié sur des composites unidirectionnels soumis à une traction uniaxiale suivant l'axe des fibres. Le suivi de son développement peut être effectué par émission acoustique couplée à de la microscopie optique. Ces études ^[111, 112 et 113] avancent que le processus d'endommagement conduisant à la rupture d'un composite unidirectionnel dépend de la statistique de rupture de la fibre. L'évolution de la probabilité de rupture de la fibre en fonction de la contrainte appliquée suit une loi statistique de type Weibull ^[107]. Le processus se déroulerait en trois étapes distinctes.

La première étape correspond à l'initiation de l'endommagement par ruptures isolées des fibres les plus faibles, à un certain niveau de contrainte. Cela se traduit en général par l'apparition d'émissions acoustiques.

La seconde étape est caractérisée par l'accumulation de ruptures aléatoires dans le composite à laquelle s'ajoute la croissance de l'endommagement autour des ruptures isolées, par rupture des premières fibres voisines sous l'effet du report de charge. Avec l'augmentation de la contrainte axiale, la probabilité de rompre de nouvelles fibres est en effet de plus en plus importante. Cela se traduit en termes d'émission acoustique par une évolution exponentielle de l'accumulation des évènements.

La dernière étape est associée à la rupture finale par instabilité du processus. L'accumulation des ruptures de fibres, préférentiellement autour des fibres déjà rompues pour former des clusters, et la croissance de ces clusters par coalescence ou atteinte d'une raille critique, entraînent la rupture du composite. Sur la courbe d'évolution des évènements en émission acoustique, cela se traduit par un adoucissement de l'augmentation de l'activité.

Une illustration tirée des travaux de Blassiau^[8] illustre parfaitement ce processus (Figure 32).

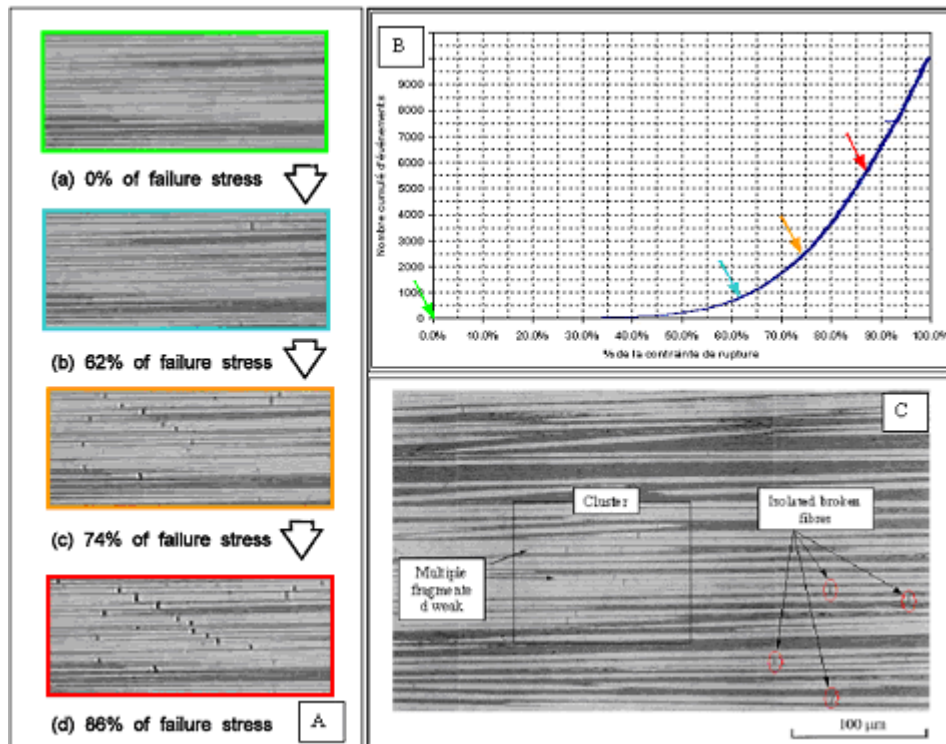


Figure 32 : Illustration de l'endommagement par rupture de fibres de la séquence [0s]^[8],
 [A] Micrographies de sections polies à différents niveaux de la contrainte de rupture,
 [B] Courbe d'accumulation d'évènements en fonction du pourcentage de contrainte à rupture
 [C] Visualisation d'un cluster de fibres rompues obtenu pour une déformation de 1.1 %

Il est toutefois important de tenir compte de la nature de l'interface fibre-matrice, qui peut jouer un rôle important dans la propagation de la rupture. Si celle-ci est forte, la rupture initiée par les fibres ou la matrice induit en front de fissure une concentration de contraintes conduisant ainsi à la propagation de la rupture successivement dans la matrice et les fibres. Si celle-ci est faible, en front de fissure, la propagation de la fissure de la matrice ne se poursuit pas par une rupture de fibre mais par une décohésion fibre-matrice. L'ouverture de la fissure finit par entraîner une surcontrainte des fibres voisines qui finissent également par rompre. Avec la propagation de la fissuration transversale de la matrice, ces fibres rompues n'adhèrent plus à la matrice. Les fissures transverses de la matrice peuvent s'initier à différents endroits et se rejoindre

par propagation de la rupture à l'interface fibre-matrice. Il en résulte ainsi une rupture en escalier (Figure 33).

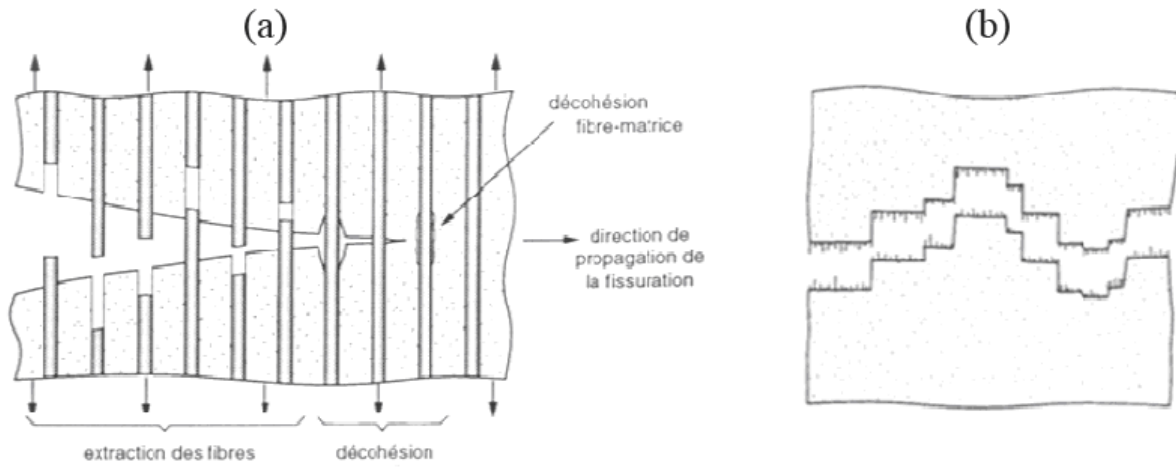


Figure 33 : Mécanisme d'endommagement et surface de rupture d'un stratifié UD présentant une faible adhésion fibre/matrice [114]

Dans le cas des composites fibres de carbone/ matrice polyamide, l'interface présente une meilleure adhésion en raison de la présence de transcristaux en surface des fibres. Oya et al. [114] ont étudié les mécanismes de rupture de stratifiés UD de ce matériau. Ils ont ainsi mis en évidence que l'endommagement était initié par une rupture des fibres suivie d'une fissuration transverse de la matrice, donnant un faciès de rupture en escalier ou droit (Figure 34).

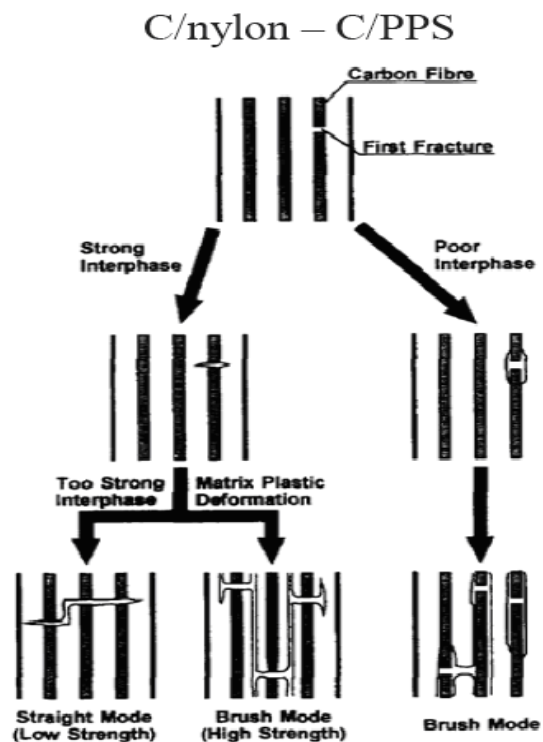


Figure 34 : Représentation graphique des mécanismes d'endommagement de composite à matrice TP renforcée par des fibres de carbone soumis à une sollicitation en traction [114]

3.2.4. Endommagement dans les réservoirs composites

Les études des modes d'endommagement des réservoirs de stockage de gaz sous haute pression sont rares. De manière générale, ces dernières se contentent de décrire les performances de ces structures et tentent de corrélérer les résultats expérimentaux avec des modèles numériques de conception. Il est plus fréquent de trouver des travaux consacrés à l'optimisation de l'architecture des renforts (angle d'enroulement) et la forme du réservoir.

La coque composite d'un réservoir peut être assimilée à un composite stratifié. Pour chaque orientation d'enroulement, la fibre est positionnée suivant une courbe géodésique. Les fibres sont bobinées sous tension. Ainsi, l'angle de bobinage correspond à leur positionnement naturel pour reprendre les efforts induits par la pression interne en traction uniaxiale suivant leur axe. Par conséquent, tous les plis du réservoir sont sollicités en traction uniaxiale et le mode d'endommagement principalement considéré est la rupture de fibres. La fissuration des plis et le délaminage pouvant s'initier à l'interface des couches sont négligés en raison du caractère bobiné de la structure. Des premières études expérimentales de suivi par émission acoustique datant d'une vingtaine d'années avaient permis de donner une idée assez empirique de l'accumulation des ruptures de fibres dans ces structures. Blassiau^[8] a quant à lui développé un moyen de contrôle, de qualification et d'estimation de durée de vie des réservoirs de type IV en combinant un suivi expérimental du mécanisme d'endommagement par émission acoustique à un calcul multi échelles modélisant le mécanisme d'accumulation de ruptures de fibres. Thionnet^[16, 17] s'est quant à lui appuyé sur ces travaux pour effectuer le dimensionnement tridimensionnel d'un réservoir composite de type IV en tenant compte de la compréhension et de la modélisation à l'échelle microscopique des phénomènes physiques associés aux ruptures de fibres tout en ayant un temps de calcul faible.

Monnier^[9] s'est également intéressé aux modes d'endommagement des réservoirs de type IV (liner polyéthylène, composite fibres de carbone/matrice époxy). Il a corréler les lois de comportement pression-déformation aux mécanismes d'endommagement. A la différence des tubes, les réservoirs sous pression ont présenté une rupture par éclatement avec déchirure simultanée et instantanée du liner et du composite. Au niveau des lois de comportement, il n'apparaît aucune rupture de pente ou perte de linéarité préalable pouvant être associée à un endommagement. Le liner est une enveloppe très déformable et de nature indépendante de celle de la structure composite. Les fissures qui apparaissent dans la coque composite ne se propagent pas dans le liner. Le liner se déforme avec la pression et le composite assure sa fonction jusqu'au niveau de pression correspondant à sa rupture effective (ruptures des fibres). Il a cependant souligné que cela serait différent si le liner était de même nature que le composite comme ce

serait le cas dans notre étude (liner polyamide/matrice du composite polyamide). En effet, il y aurait alors une continuité entre les deux et le liner pourrait être affecté par les fissures du composite.

Cette étude bibliographique avait différents objectifs. Dans un premier temps, il s'agissait de mettre en évidence les caractéristiques structurales des composites fibres de carbone/matrice polyamide. La principale particularité de ces matériaux est l'interface fibre/matrice qui est caractérisée par la présence de cristaux de matrice à la surface des renforts (transcristallisation). La présence de cette région transcristalline a une influence directe sur les propriétés mécaniques du composite car elle renforce l'interface et favorise le transfert. Les caractéristiques structurales et les propriétés thermophysiques et chimiques de la matrice ont également une influence importante sur le comportement mécanique du matériau.

Le second objectif était d'identifier les paramètres clefs susceptibles d'avoir une influence sur la structure et les propriétés. Pour l'ensemble des procédés décrits, la température de chauffage, la pression appliquée et la durée de mise en œuvre ont des conséquences directes sur le transfert matriciel, l'adhésion des plis ou encore la consolidation de la structure et donc ainsi sur les propriétés mécaniques.

Enfin, la dernière partie de cette étude a été consacrée à la description des mécanismes d'endommagement de ces matériaux (fissuration matricielle, délaminage et ruptures de fibres). Ces modes d'endommagements peuvent être observés directement ou indirectement par différentes techniques. Ils possèdent leurs caractéristiques et leur cinétique propres. En ce qui concerne les réservoirs, le processus d'endommagement considéré comme majoritaire est la rupture de fibres. Les autres modes d'endommagement, à savoir la fissuration matricielle et le délaminage inter couches sont négligés.

A la lecture de ces différents travaux, il paraît intéressant de prendre en compte la combinaison de l'ensemble des mécanismes d'endommagement et leur couplage éventuel pour évaluer leur influence sur le comportement d'une structure bobinée de type réservoir.

PARTIE II :
Matériaux et procédures
expérimentales

Cette partie décrit les matériaux composites utilisés dans cette étude, tels qu'ils ont été fournis par leur fabricant SOFICAR. Elle présente également les moyens expérimentaux d'analyse mis en œuvre et leurs objectifs.

1. Matériaux à réception

Les matériaux composites étudiés se présentent à réception sous la forme de nappes de fibres pré-impregnées de résine polyamide. Deux types de résines sont envisagées dans cette étude le polyamide 6 (noté PA 6 par la suite) et le polyamide 12 (noté PA 12 par la suite). Ces pré-impregnés nous sont fournis par la société SOFICAR et conditionnés sous forme de cassettes avec flasques (Figure 35). Deux largeurs de nappes différentes sont utilisées : deux pouces (soit 50,8 mm) et un demi-pouce (soit 12,7 mm) (Figure 35). Cette gamme de produit porte la dénomination commerciale Carbostamp™. Nous baptiserons les deux matériaux étudiés Carbostamp™ PA 6 (composite à matrice PA 6) et Carbostamp™ PA 12 (composite à matrice PA 12).

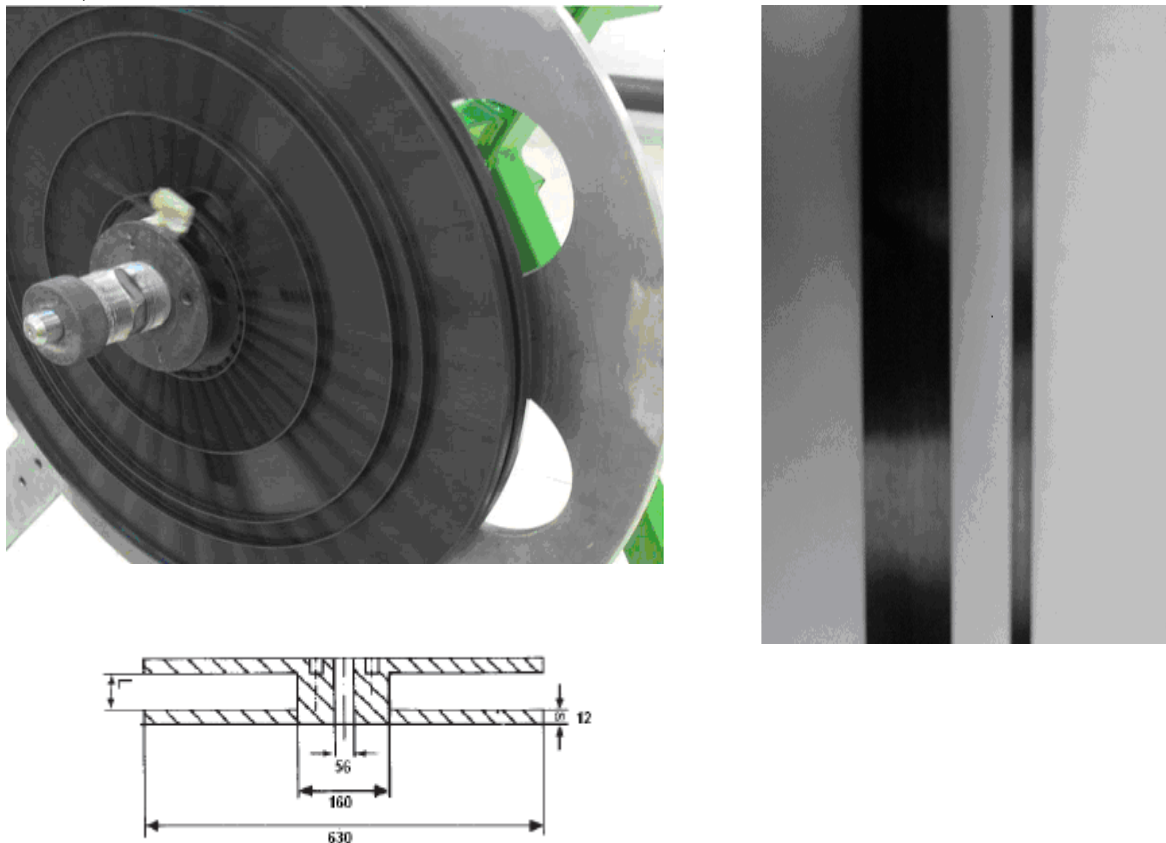


Figure 35 : Cassettes de stockage du Carbostamp® - largeurs de nappes utilisées

Ces nappes sont fabriquées par imprégnation en voie fondue. Cela signifie que les fibres de carbone passent à travers le polymère maintenu à l'état liquide (Figure 36). Pour les nappes de

largeur un demi-pouce, quatre mèches de douze mille filaments sont utilisées. Les nappes de largeur égale à deux pouces sont quant à elle réalisées avec seize mèches.

Cela conduit à une fraction volumique de fibres (notée Vf par la suite) annoncée à 50% pour le Carbostamp™ PA 12 et 55% pour le Carbostamp™ PA 6.

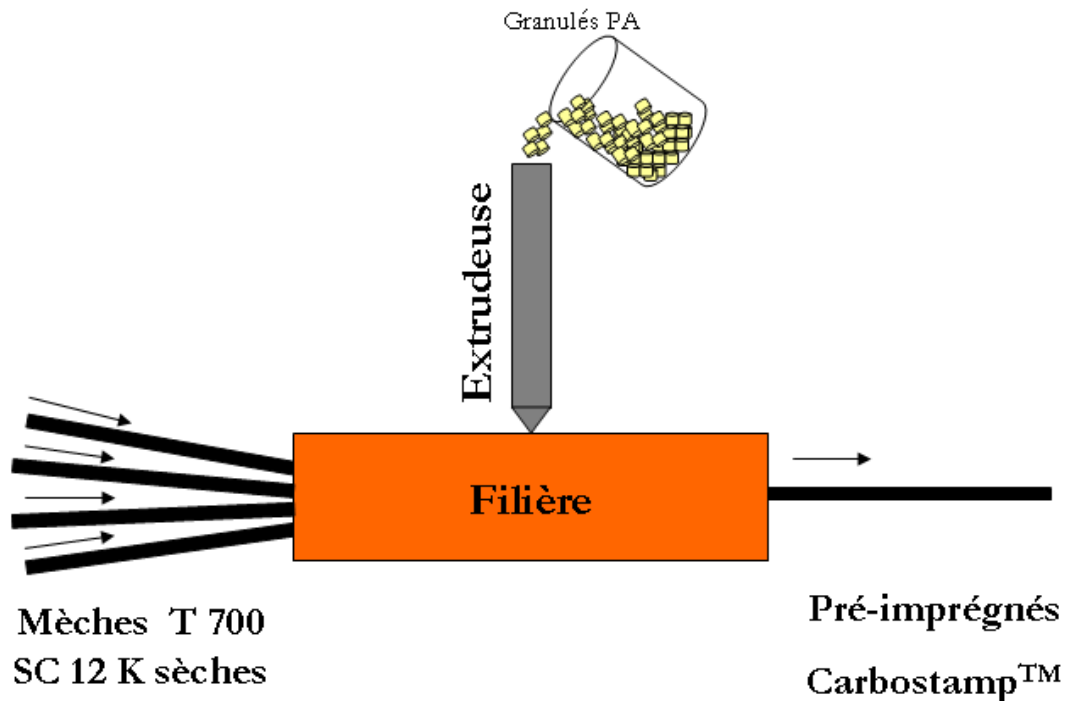


Figure 36 : Technique d'imprégnation des fibres de carbone dédiée à la fabrication des pré-imprégnés Carbostamp®

La fibre de carbone répondant le mieux aux critères de propriétés mécaniques et de développement industriel des réservoirs de stockage de l'hydrogène sous haute pression et employée dans cette étude est une fibre Haute Résistance de dénomination Torayca™ T 700SC-12K60E. Dans cette dénomination, le terme 12K signifie, comme cela est explicité précédemment, qu'une mèche contient douze mille filaments.

Ces fibres ont subi un traitement de surface (oxydation ménagée par traitement électrolytique) afin d'améliorer l'adhésion des résines grâce à la création de groupements polaires fonctionnels en surface des filaments (groupements –OH, COOH, C=O).

Le traitement de surface est complété par un ensimage qui permet de protéger les filaments au cours de la mise en œuvre. Dans le cadre de cette étude, le taux d'ensimage s'élève à 0,3 % (suffixe E).

Les propriétés physiques et les caractéristiques moyennes (données fabricant) de celle-ci sont résumées dans le Tableau 6.

Propriétés physiques	
Masse volumique (g/cm ³)	1,80
Diamètre des filaments (μm)	7
Propriétés mécaniques	
Module en traction (GPa)	230
Résistance à la rupture (MPa)	4961
% d'allongement à rupture	1,8

Tableau 6 : Propriétés de la fibre de carbone T700SC-12K (données fournisseur)

Comme cela a été précisé ci-dessus, les matrices assurant le liant vis-à-vis des fibres et le transfert de charge d'une fibre à l'autre ou d'un pli à l'autre sont de type polyamide. Les polyamides appartiennent à la famille des polymères thermoplastiques. Ils sont obtenus par polyaddition de lactames. Ils présentent la particularité d'être semi-cristallin. Le polyamide 6 est un grade PA 6 SX 16 BL de chez Rhodia. Les principales caractéristiques fournies par le fabricant sont résumées dans le Tableau 7.

Propriétés mécaniques		
	PA 6	PA 12
Module d'élasticité (GPa)	3	1.45
Résistance à la rupture (MPa)	80	55
Propriétés thermiques		
Température de fusion (°C)	215	178
Température de transition vitreuse (°C)	50	37
Propriétés physiques		
Masse volumique (g/cm ³)	1.13	1.02

Tableau 7 : Propriétés mécaniques, thermiques et physiques des matrices PA 6 et PA 12 (données fournisseurs)

Les semi-produits définis ci-dessus sont par la suite transformés et mis en œuvre avec deux procédés distincts : la thermo-compression et l'enroulement filamentaire. Ces deux procédés ont fait l'objet d'études approfondies pour leur mise au point. Leur développement sera donc abordé dans la partie expérimentale.

2. Moyens de mise en œuvre

2.1. Thermo-compression

La fabrication de plaques composite unidirectionnelles ou à plis croisés destinés à l'étude des propriétés du pli UD et à l'étude des mécanismes d'endommagement, a été réalisée sur une presse LESCUYER deux plateaux de pression maximale égale à 250 bars. Cette presse peut fonctionner en mode manuel ou automatique et possède deux circuits de pression (haute et basse). Les cycles de mise en œuvre ont fait l'objet d'un développement et seront détaillés dans le premier chapitre de la partie expérimentale.

2.2. Enroulement filamentaire

Les essais de mise en œuvre par enroulement filamentaire ont été réalisés sur une machine MF Tech. Cette machine présente un robot KUKA qui porte en bout de poignet le mandrin sur lequel la nappe de pré-imprégné va être déposée. Le mandrin peut être un cylindre en aluminium pour la réalisation de tubes voire d'anneaux ou bien un liner polymère pour la fabrication de réservoirs de type IV. Le robot possède six axes de rotation qui constituent autant de degrés de liberté pour la machine. Les mouvements du bras permettent le déplacement du mandrin devant la tête de dépose, qui possède quant à elle un axe de rotation. Cet axe de rotation confère à l'installation un degré de liberté supplémentaire.

Les mouvements du bras permettent de déposer la nappe suivant une trajectoire générée par le logiciel de simulation du procédé d'enroulement filamentaire, Cadwind.

La Figure 37 présente une photographie de l'installation.

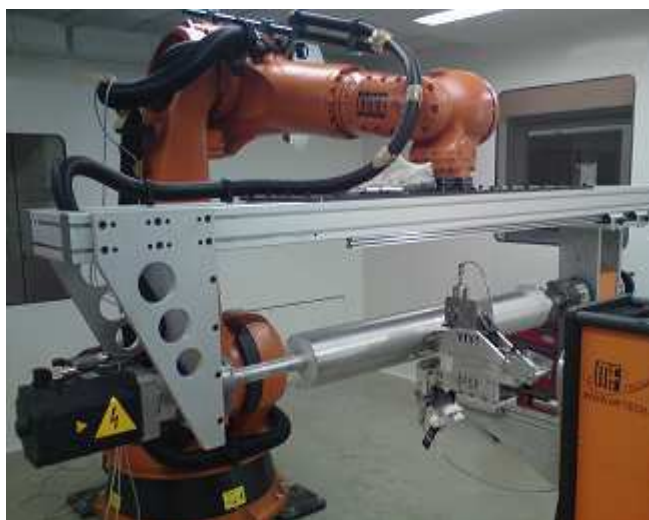


Figure 37 : Machine d'enroulement filamentaire MF Tech

3. Procédures de caractérisation des matériaux

3.1. Analyses thermiques

3.1.1. Analyses enthalpiques différentielles

Ces analyses ont été réalisées avec un calorimètre différentiel DSC Q 200 de TA Instrument. Elles permettent de déterminer notamment la température de fusion et le taux de cristallinité des matrices. La température de transition vitreuse des polyamides est difficilement observable avec ce type d'analyses.

Les échantillons utilisés présentent une masse comprise entre 5 et 15 mg. Ces échantillons subissent des rampes de températures simples ou successives à 10 °C/min (sauf mention contraire) sous argon. Le taux de cristallinité des matrices est déterminé en calculant le rapport de l'enthalpie de fusion de l'échantillon par l'enthalpie de fusion d'un échantillon 100% cristallin (Tableau 8, Données bibliographiques^[115]).

	ΔH_f du polymère 100% cristallin (J.g ⁻¹)
Polyamide 6	188
Polyamide 12	95

Tableau 8 : Enthalpie de fusion de polyamides 6 et 12^[115]

3.1.2. Analyses thermogravimétrique

Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil Q 500 de TA Instrument. Des échantillons d'une masse comprise entre 50 et 100 mg subissent une rampe de température sous air à 10°C/min de 20°C à 700°C. L'objectif est de suivre la perte de masse relative de l'échantillon en fonction de l'échantillon et d'évaluer notamment les températures de dégradation des matrices.

3.2. Analyses rhéologiques

Les essais rhéologiques sont réalisés à l'aide d'un rhéomètre ARES, TA Instrument, à déformation contrôlée. Il s'agit de suivre l'évolution de la viscosité de la matrice sollicitée en cisaillement lors d'isothermes à fréquence et déformation fixées (1 rad/s et 5%). La géométrie choisie est de type plateaux parallèles (diamètre 25 mm). Tous ces essais ont été réalisés avec un même écartement entre les plateaux de 1 mm.

3.3. Analyses structurales

3.3.1. Mesure de taux volumique de fibres

La mesure du taux de fibres s'effectue à l'aide d'une pesée avant et après calcination d'un échantillon. Pour cela, un échantillon est prélevé dans une structure, placé dans un creuset en céramique et pesé. L'ensemble est ensuite mis dans un four à 550°C pendant une heure afin de détruire les matières organiques puis de nouveau pesé. Le taux volumique de fibres est donné par la formule suivante (m désignant la masse pesée et ρ la masse volumique).

$$\Psi_f = \frac{m_{fibres} / \rho_{fibres}}{m_{fibres} / \rho_{fibres} + m_{matrice} / \rho_{matrice}} \quad \text{Eq 1}$$

Les fibres de carbone étant sensibles à l'oxydation, des mesures de fraction volumique de fibres ont également été réalisées par attaque acide pour confirmer les valeurs obtenues par pyrolyse. Il s'agit d'extraire la résine du composite avec de l'acide sulfurique concentré (98%). Pour cela, l'échantillon est placé dans la solution d'acide sulfurique, et ce dernier est portée à reflux pendant quatre à cinq heures. L'acide sulfurique attaque la résine et se colore en brun.

3.3.2. Mesure de densité et de taux de porosité ouverte

Les mesures de densité et de taux de porosité ouverte sont réalisées par pesée hydrostatique avec un dispositif Mettler Toledo. Pour cela, un échantillon est prélevé dans une structure et étuvé pendant huit heures à 90°C. Il est alors pesé pour obtenir sa masse à l'état sec (m_s). Il est ensuite dégazé une heure sous vide puis immergé dans de l'eau distillée de densité connue (D_l) pendant une heure également. Ensuite, il est pesé immergé dans l'eau (masse μ). Il est enfin essuyé de telle sorte qu'il ne reste pas de pellicule d'eau à sa surface mais sans extraire l'eau par capillarité. Il est de nouveau pesé pour obtenir sa masse humide (m_h). La densité notée d et le taux de porosité ouverte noté p_0 sont obtenus à l'aide des équations suivantes :

$$d = \frac{m_s \times D_l}{m_h - \mu} \quad \text{Eq 2}$$

$$p_0 = \frac{m_h - m_s}{m_h - \mu} \quad \text{Eq 3}$$

3.4. Essais de caractérisation mécanique

Les essais mécaniques sont réalisés à l'aide d'une machine de traction électromécanique Zwick Roell™ Z 250. Cette machine peut être pilotée en charge ou en vitesse de déformation. Elle est dotée de deux cellules de force de 2.5 et 250 kN, utilisées suivant la charge à rupture de l'éprouvette sollicitée.

Dans le cadre de cette étude, différents types d'essais ont été conduits.

Des essais de traction monotones ont été réalisés sur des éprouvettes de matrice polyamide 6 et 12 non renforcées conformément à la norme NF EN ISO 527-1 et 2 [116, 117]. Les éprouvettes choisies étaient en forme haltère de type H 5 A. Le pilotage est effectué en déformation.

Les mêmes types d'essais ont été réalisés sur des éprouvettes parallélépipédiques de composites carbone / polyamide à 0°, 90° et 45°, conformément à la norme NF EN ISO 527-1 et 5 [116, 118]. Le pilotage est également effectué en déformation (1 mm/min pour les éprouvettes sollicitées à 90 et 45° par rapport à l'orientation des renforts et 2 mm/min pour les éprouvettes sollicitées dans la direction des renforts). Le suivi de l'allongement est assuré par un extensomètre numérique avec une longueur de jauge de 50 mm.

A partir des résultats d'essais (charge à rupture et allongement à rupture) et de la mesure de la section initiale de l'éprouvette, les caractéristiques mécaniques moyennes de chaque matériau peuvent être déterminées.

Des essais sur séquences unidirectionnelles à 0° ont également été réalisées sur une machine Instron dotée d'une cellule de force de 100 kN. Pour ces essais, les séquences ont été instrumentées d'un extensomètre de longueur de jauge 25 mm, pour le suivi de la déformation longitudinale et d'une jauge de déformation, pour le suivi de la déformation transverse. Ces essais ont été effectués pour déterminer le coefficient de Poisson ν_{12} .

Ces deux machines d'essai ont également été utilisées pour les essais de charge/décharge avec incrément de charge, auxquels ont été soumises des architectures composites plus complexes, pour le suivi des modes d'endommagements. Ces essais seront davantage détaillés dans le chapitre dédié (chapitre II de la Partie III).

3.5. Moyens expérimentaux de suivi des endommagements

3.5.1. Microscopie optique

Les observations microscopiques sont réalisées sur les tranches des éprouvettes de traction qui ont été préalablement soumises à un chargement. La surface doit être parfaitement plane. Elle est donc polie en utilisant successivement plusieurs grains de papier abrasif (320, 600, 1200 et

4000), le lubrifiant étant l'eau. Entre chaque polissage, les échantillons sont également nettoyés à l'alcool. Le microscope utilisé est un Axio Lab A1TM de la société Zeiss. Il est utilisé en réflexion avec un grossissement compris entre X 10 et X 100. L'acquisition des images est réalisée grâce à une caméra (Axio Cam ERc 5sTM de la société Zeiss) et peuvent être retraitées en utilisant le logiciel Axiovision.

3.5.2. Emission acoustique

L'acquisition des événements par émission acoustique (EA) est effectuée à l'aide d'un système MISTRAS à deux voies (Euro Physical Acoustic, EPA). La chaîne de mesure inclut deux cartes d'acquisition numérique, deux pré-amplificateurs de 20 dB et deux capteurs piézoélectriques micro 80 (capteurs ayant une fréquence de résonance de 322 kHz et une plage d'utilisation entre 20 et 1000 kHz). L'acquisition des signaux est réalisée à l'aide du logiciel AEwin for PCI2TM. Le traitement est quant à lui effectué avec l'aide du logiciel Noesis 5.5TM.

Les deux capteurs sont fixés à la surface du composite et maintenus à l'aide de pinces crocodile. Le couplage entre la surface et le capteur est assuré par un gel ou une colle silicone. La qualité du couplage est contrôlée par un test de pulse qui consiste à faire émettre les capteurs l'un après l'autre. L'amplitude et le temps de parcours des ondes émises et reçues donnent une idée de la qualité du couplage.

Certains paramètres doivent être fixés avant d'effectuer les enregistrements. Il faut s'assurer que les émissions proviennent bien des endommagements et non de bruits parasites. L'onde vibratoire doit remplir un certain nombre de critères de sélection. Pour sélectionner une onde, des fenêtres temporelles glissantes peuvent être fixées. Elles sont au nombre de trois :

- Peak Definition Time (PDT) : cette fenêtre sert à mesurer le temps de montée à l'amplitude maximum. Elle est activée dès le dépassement du seuil de détection fixé et permet d'éviter de prendre en compte des mesures faites sur des propagations rapides de faibles amplitudes, non représentatives d'un événement,
- Hit Definition Time (HDT) : cette fenêtre permet d'individualiser et séparer les échos des salves.
- Hit Lockout Time (HLT) : cette fenêtre détermine la durée d'inhibition de l'acquisition afin de ne pas détecter d'éventuels échos. Elle est déclenchée lorsque la condition remplie par le HDT est remplie.

Le Tableau 9 présente les valeurs couramment utilisées pour les matériaux composites.

PDT (μs)	30
HDT (μs)	100
HLT (μs)	300

Tableau 9 : Fenêtres temporelles utilisées pour l'acquisition des événements acoustiques

Il est également possible de sélectionner les événements se produisant dans la zone utile de l'éprouvette en définissant les paramètres Event Definition Value et Event Lockout Value. Ces derniers paramètres fixent la distance à laquelle les événements sont localisés.

Le dernier réglage à effectuer est la détermination de la vitesse des ondes. Celle-ci s'effectue à l'aide de sources d'EA simulées par des ruptures de mines de crayons à la surface du composite. Cette technique a été développée par Hsu-Nielsen ^[119] pour créer une source étalon artificielle d'ondes élastique. La rupture de mines est réalisée avec un embout approprié recommandé par le groupe européen d'émission acoustique (Figure 38). La vitesse est calculée grâce au rapport entre la distance source d'émission-captteur et le temps auquel l'évènement est détecté.

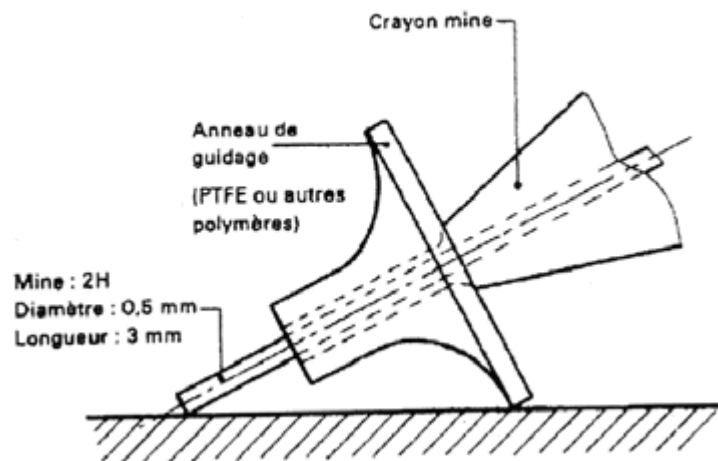


Figure 38 : Dispositif expérimental développé par Hsu-Nielsen pour la génération de source étalon artificiel d'ondes vibratoires élastiques

PARTIE III : Démarche scientifique

Chapitre I : Etude du comportement vierge des matériaux étudiés

L'objectif de ce chapitre est de déterminer les propriétés mécaniques initiales des deux matériaux étudiés et d'obtenir les coefficients de la loi de comportement. Il s'agit également de mettre en évidence les limites d'élasticité et le caractère anisotrope de ceux-ci.

Le comportement macroscopique du composite dépend étroitement des propriétés de ses constituants. L'intérêt a donc été porté dans un premier temps sur la caractérisation des matériaux constitutifs à savoir les fibres de carbone et les matrices.

Les matériaux se présentent initialement sous la forme de fibres de carbone pré-imprégnées de résine thermoplastique. Il a donc été nécessaire, ensuite, de développer un procédé de mise en œuvre par thermo-compression des échantillons destinés à la caractérisation du pli unidirectionnel. Ce développement a été précédé d'analyses thermiques et rhéologiques complémentaires de la matrice. La « santé matière » des échantillons fabriqués a été contrôlée par des mesures de densité, fraction volumique de fibres, taux de porosité ouverte et taux de cristallinité.

Une fois la mise en œuvre des échantillons effectuée, les efforts se sont concentrés sur l'étude du comportement mécanique du pli unidirectionnel. Pour cela des essais de traction sont conduits sur différentes séquences ($[0^\circ]_4$, $[90^\circ]_8$, $[\pm 45]_s$). Ces essais conduisent à la détermination des grandeurs physiques (module d'Young, module de cisaillement, coefficient de Poisson...) intervenant dans le calcul des coefficients de la matrice de rigidité.

1. Caractérisation des constituants

L'étude des propriétés des constituants est une étape très importante dans la compréhension du comportement mécanique du composite unidirectionnel. En effet, suivant l'axe de sollicitation du matériau (défini par rapport à l'orientation des renforts), la contribution des constituants n'est pas la même.

1.1. Etude des propriétés mécaniques de la fibre de Carbone T 700

Les essais menés sur la fibre de carbone de type T700 visent à déterminer les caractéristiques mécaniques moyennes. Il s'agit d'essais de traction réalisés sur des rubans de fibres de carbone T700 comprenant 24 000 filaments de diamètre 7 μm non imprégnées (ce qui équivaut à une section de 0,92 mm^2). Ces rubans mouillés avec de l'alcool, pour les adhérer les uns aux autres, sont mis sous tension à leurs deux extrémités par des systèmes de rouleaux. Des talons en composite fibres de verre / résine époxy sont alors collés dessus à l'aide d'une colle cyanoacrylate de type LoctiteTM 401. Ces talons ont pour but de maintenir les échantillons dans les mors pneumatiques tout en protégeant les fibres et d'assurer un transfert de charge optimum. Ces

essais de traction sont des essais quasi statiques avec une vitesse de déplacement imposée fixée à 0,5 mm/min en utilisant une cellule de force 2,5 kN.

La déformation ne pouvait être suivie de manière précise à l'aide de l'extensomètre numérique présenté dans la partie « Matériaux et Procédures Expérimentales ». Celui-ci présente un système de serrage à l'aide de ressort et le déplacement est suivi grâce à un système de rouleau qui suit la déformation de l'échantillon. D'autre part, il présente une longueur de mesure de 50 mm et ne peut être disposé au niveau des talons. Cependant des valeurs ont été estimées à l'aide du déplacement de la traverse mobile de la machine d'essai :

$$\varepsilon_{mach} = \frac{\Delta L_{mach}}{L_{0mach}} \quad \text{Eq I-1}$$

La contrainte à rupture est quant à elle calculée à l'aide du rapport de la force appliquée à rupture par la section totale des fibres préalablement définie. En revanche, étant donné l'imprécision de la mesure de la déformation, aucune valeur de module d'Young n'est calculée.

Sur la Figure 39 sont représentées les courbes contrainte-déformation obtenues pour cinq nappes différentes.

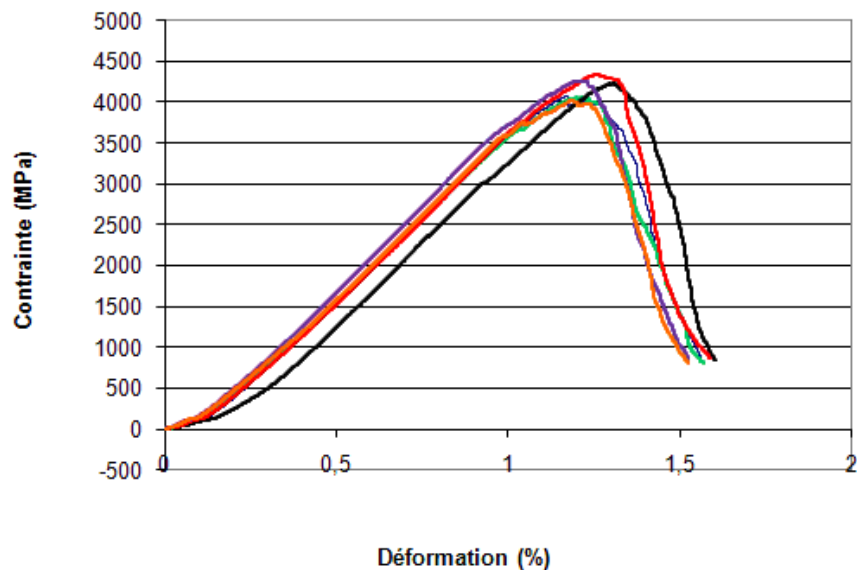


Figure 39 : Courbes contrainte-déformation obtenues avec les rubans de fibres de carbone

Les fibres de carbone présentent un comportement linéaire élastique. La non-linéarité observée sur les courbes présentées ci-dessus peut être liée à la diminution au cours de l'essai de la section réelle du ruban par rupture progressive des fibres. A la suite de la rupture d'un grand nombre de fibres, la contrainte mesurée diminue brutalement.

Les caractéristiques mécaniques mesurées sont récapitulées dans le Tableau 10 et comparées aux valeurs fournisseurs sur le lot de fibres testées.

	Nombre d'échantillons testés	Valeurs mesurées	Valeurs fournisseurs (lot T700 24 K F3107M2)
Contrainte maximale (MPa)	32	4124 ± 142	4961 ± 218
Déformation maximale (%)	32	$1,51 \pm 0,17$	1,8

Tableau 10 : Caractéristiques mécaniques des rubans de fibres de carbone

Il apparaît un écart important entre les valeurs expérimentales et les données fournisseurs. Des écarts similaires avaient été observés par Bertin ^[87] qui avait effectué des essais identiques, ou bien encore par Blassiau ^[8], qui avait réalisé quant à lui des essais de traction sur fibre unitaire. Cet écart se justifie en différents points. Tout d'abord, l'écart entre les deux valeurs de déformation maximale montre que toutes les fibres ne sont pas sollicitées jusqu'à leur résistance maximale. En effet, d'une part toutes les fibres ne sont pas obligatoirement bien tendues lors de la préparation des échantillons et d'autre part, des glissements au niveau des talons ou bien des frottements peuvent être à l'origine de désorientation des filaments. Ensuite, en l'absence de matrice, il n'y a aucun report de charge. Les fibres rompues ne contribuent plus à la reprise des efforts. A ce sujet, il est important de préciser que le fournisseur, SOFICAR, détermine les caractéristiques communiquées à partir d'essais de traction réalisés sur des mèches imprégnées de résine et dont la fraction volumique est parfaitement contrôlée. Enfin, l'observation des échantillons à la fin de l'essai montre que toutes les fibres n'ont pas été rompues. Les deux hypothèses proposées ci-dessus pourraient expliciter ce comportement (Figure 40).



Figure 40 : Ruban de fibre de carbone après essai

1.2. Etude des propriétés thermiques et mécaniques des matrices polyamide

Les essais menés sur les matrices visent à déterminer les propriétés thermiques et mécaniques de celles-ci. La connaissance des températures caractéristiques des matrices est nécessaire pour la mise en œuvre des échantillons composites. La connaissance du comportement mécanique est quant à elle utile pour une meilleure compréhension du comportement mécanique du composite unidirectionnel.

1.2.1. Propriétés thermiques des matrices polyamide

Les matrices (PA 6 et PA 12) de cette étude présentent la particularité d'être semi cristallines. Lors de la mise en œuvre des pré-impregnés, il est donc nécessaire de les fondre. Des analyses enthalpiques différentielles (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ont été conduites pour déterminer la température de fusion de chaque matrice. Ces analyses permettent également d'accéder au taux de cristallinité. Ce dernier est une donnée importante car il peut avoir une influence sur les propriétés mécaniques et physiques du matériau composite ^[120]. Il est important de noter que les valeurs affichées dans ce paragraphe sont celles mesurées pour la matrice brute (sous forme de granulés et avant transformation) et que le taux de cristallinité peut être influencé par la présence des fibres de carbone dans le cas du matériau composite ou par le procédé de transformation par thermo-compression.

La Figure 41 présente les courbes de flux thermiques en fonction de la température obtenues pour chaque matériau. Le Tableau 11 résume les caractéristiques thermiques et microstructurales issues de l'analyse de ces courbes.

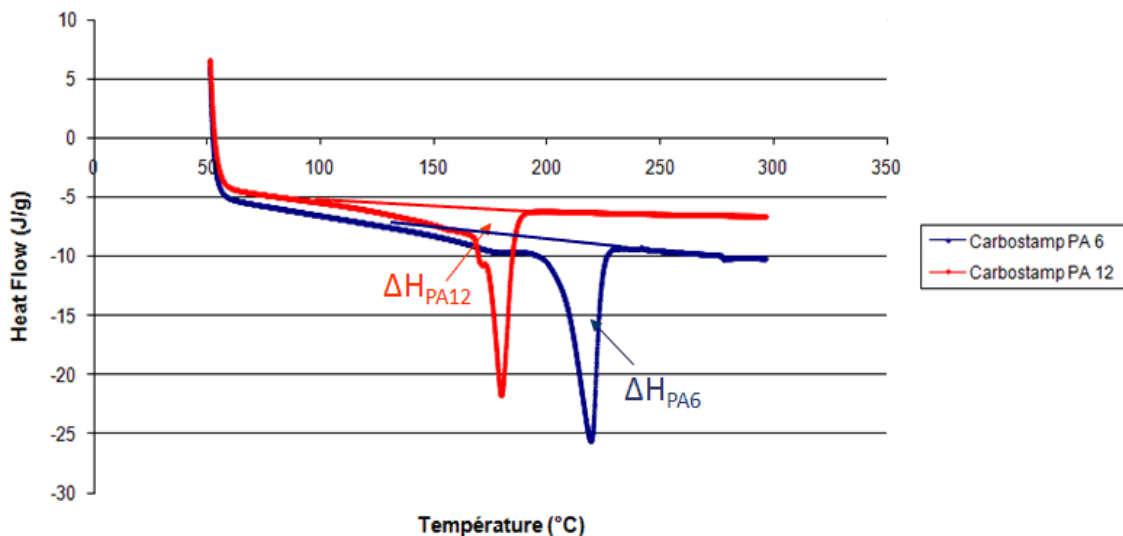


Figure 41 : Détermination des températures de fusion et taux de cristallinité par DSC (rampe de 50 à 300°C à 10°C/min)

	Température de fusion (°C)	Température de fin du pic de fusion (°C)	Taux de cristallinité X_c (%)
PA 12	175,5 ± 0,5	195°C	73,5 ± 3 %
PA 6	216,5 ± 0,4	230°C	35,5 ± 3 %

Tableau 11 : Températures de fusion, températures de fin des pics de fusion et taux de cristallinité des matrices polyamide

Les températures de fusion mesurées sont en accord avec les valeurs trouvées dans les tables ^[122] (175-180°C pour le PA 12 et 220°C pour le PA 6). En revanche, les valeurs de taux de cristallinité sont relativement éloignées des valeurs communiquées dans le Polymer Data Handbook ^[115] (30-40% pour le PA 12 et 50% pour le PA 6). Le fait que la ligne de base soit inclinée peut fausser la mesure de l'aire des pics et donc du taux de cristallinité.

Lors de la mise en œuvre des pré-impregnés, il faut également prendre soin de ne pas dégrader les matrices. En effet, les polyamides peuvent se décomposer lors d'une exposition à des températures élevées ^[121]. Les produits de dégradation sont dans un premier temps des monomères cycliques, puis des gaz volatiles (CO₂, CO, NH₃, H₂O...).

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées afin de suivre la dégradation thermique sous air. La Figure 42 présente les thermogrammes des deux matériaux, c'est-à-dire l'évolution de la masse relative des échantillons en fonction de la température alors que le Tableau 12 présente les températures pour lesquelles la perte de masse relative s'élève à 5% ($T_{5\%wt}$).

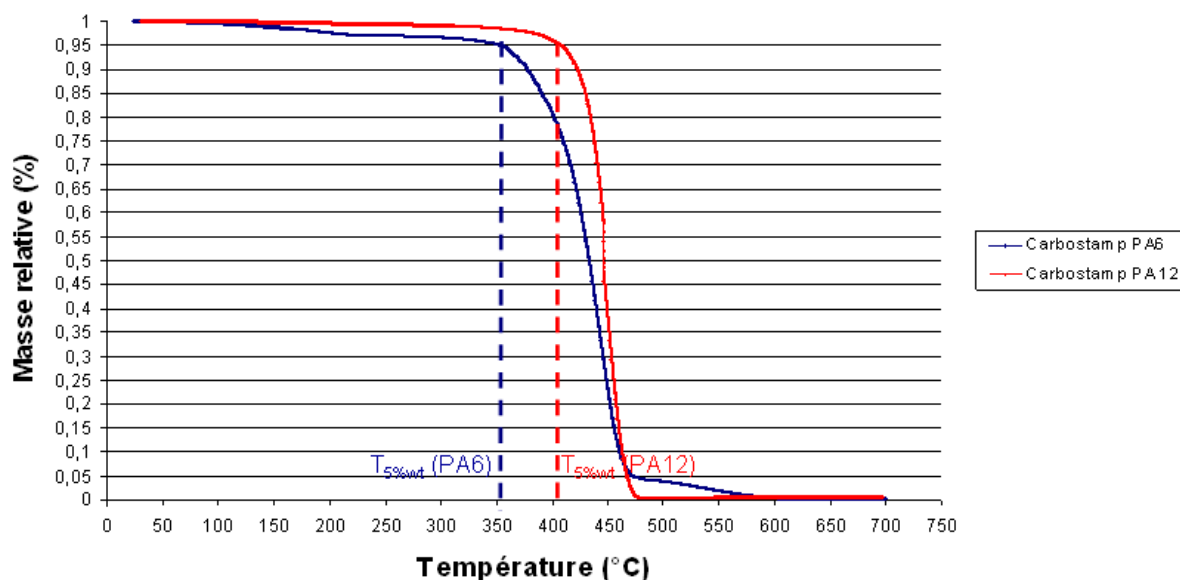


Figure 42 : Thermogrammes des matrices polyamide (ATG : rampe de 25 à 700°C à 10°C/min)

	Température à 5% de dégradation (°C)
PA 12	407
PA 6	357

Tableau 12 : Températures à 5% de dégradation

La dégradation du PA 12 débute à une température supérieure à 350°C et la perte de masse est totale pour une température comprise entre 450 et 400°C. Cette dégradation ne présente qu'une seule étape.

Le PA 6 présente quant à lui une cinétique de dégradation plus lente avec trois étapes distinctes. La première étape, entre 100 et 300°C correspond à une perte de masse de l'ordre de 5%. On peut associer cette perte de masse principalement à l'évaporation de l'eau piégée dans le polymère. En effet, il est important de préciser que les échantillons analysés n'avaient pas été préalablement étuvés. Cette première étape n'est pas visible pour le PA 12 qui présente un taux d'absorption d'eau beaucoup moins élevé que le PA 6 (1,4 % contre 9,5 % à 23°C et taux d'humidité relative de 50% ^[116]). La deuxième étape correspond à la perte de masse la plus importante (90% environ) et se produit entre 350 et 470°C. La dernière étape conduit à la décomposition totale du polymère pour une température supérieure à 600°C. Dabrowski ^[122] et al. avaient observé des évolutions de masse relative en fonction de la température similaires pour du PA 6. Ils attribuaient l'étape correspondant à la perte de masse la plus importante à la formation d'un composé carboné stable qui se décomposait pour une température supérieure à 600°C.

1.2.2. Caractéristiques mécaniques des matrices

La caractérisation du comportement élastique et la mise en évidence du comportement visco élastique des matrices polyamides ont été effectués à température ambiante (23°C). Il s'agit d'essais de traction pour définir les composantes élastiques et le comportement à rupture de la matrice. Les échantillons testés, éprouvettes de type H5A, ont été découpés avec un emporte-pièce dans des plaques mises en œuvre par thermo-compression.

Les essais de traction à rupture ont mis en évidence une différence de comportement entre les deux matériaux. Le PA 6 montre un comportement fragile avec une rupture soudaine et un faciès de rupture lisse (Figure 44). Le PA 12 présente quant à lui un comportement ductile. Il apparaît pour une valeur de déformation comprise entre 5 et 10% une striction avant rupture. Cela se traduit par l'apparition d'un plateau sur la courbe contrainte-déformation (Figure 43).

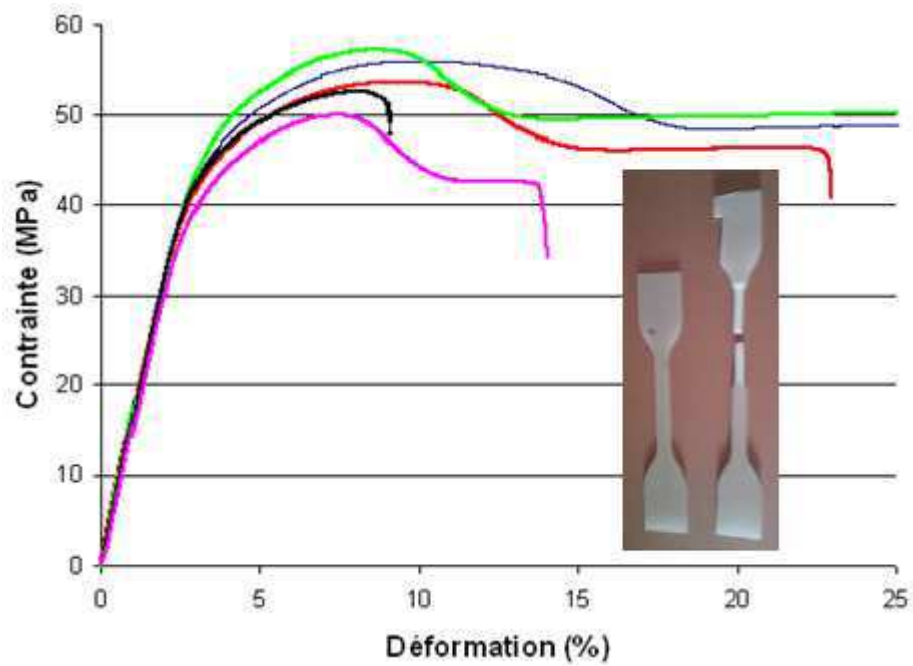


Figure 43 : Courbes de traction sur éprouvettes PA 12

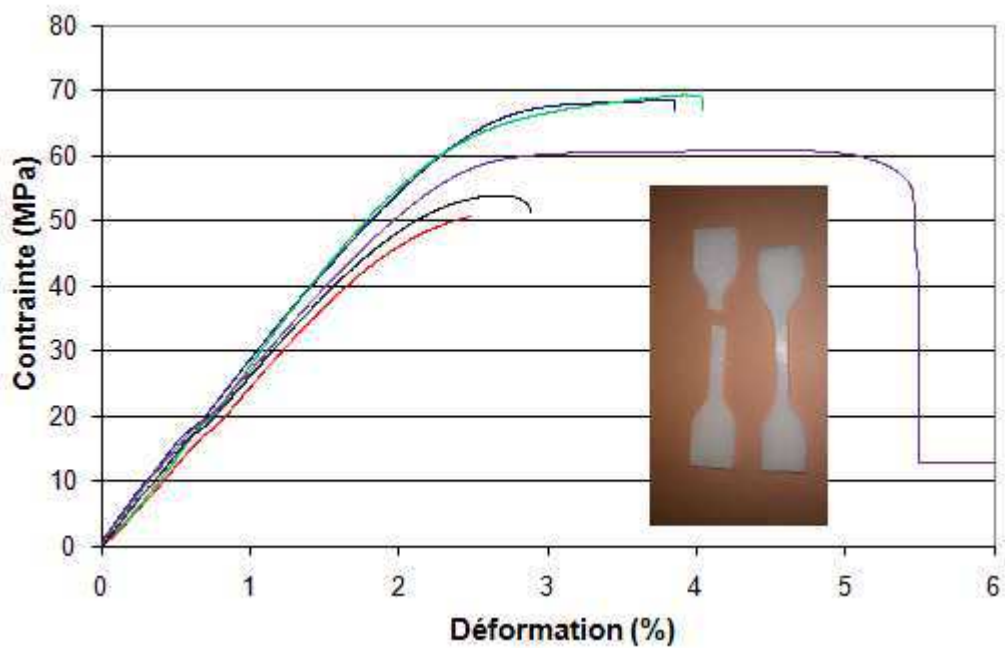


Figure 44 : Courbes de traction sur éprouvettes PA 6

Sur ces courbes, il apparaît également une dispersion non négligeable tant au niveau des contraintes à rupture que des déformations. Ce phénomène est probablement lié à la présence de défauts plus ou moins critiques sur les bords de l'éprouvette. Les valeurs des propriétés élastiques sont résumées dans le Tableau 13.

	Polyamide 12			Polyamide 6		
	Valeurs mesurées	Valeurs fournisseurs	Ecart (%)	Valeurs mesurées	Valeurs fournisseurs	Ecart (%)
Module (GPa)	1,77 ± 0,17	1,45	22,1	3,09 ± 0,09	3	3
Contrainte à rupture (MPa)	54,8 ± 2	55	0,4	65,6 ± 4	80	18
Déformation maximale (%)	11,5 ± 3	-	-	3,8 ± 0,8	-	-

Tableau 13 : Propriétés élastiques des matrices PA 12 et PA 6

Les propriétés déterminées présentent des écarts avec les valeurs fournisseurs. L'écart est notamment important pour le module du PA 12 et la contrainte à rupture du PA 6. L'erreur sur le module peut être liée au suivi de la déformation qui est effectué à l'aide du déplacement de la traverse et qui est par conséquent moins précis qu'un suivi avec un extensomètre. Par ailleurs, les données fournisseur ont pu être évaluées sur des échantillons mis en œuvre avec un autre procédé comme l'injection. Les plaques de PA 6, réalisées dans cette étude par thermo compression, peuvent présenter davantage de défauts, ce qui expliquerait les écarts observés au niveau des contraintes à rupture.

2. Développement d'un procédé de mise en œuvre par thermo compression pour l'élaboration des échantillons d'étude

Comme cela a été précisé précédemment, les matériaux se présentent à réception sous forme de nappes de fibres de carbone pré-imprégnées de résine polyamide 6 ou 12. Ces nappes peuvent avoir une largeur de 1/2 ou 2 pouces. Pour caractériser le matériau unidirectionnel suivant différentes directions, il a été nécessaire de réaliser des plaques. Le procédé choisi a été la thermo-compression. En effet, il s'agit de la technologie la plus répandue, susceptible de garantir une bonne qualité d'échantillons (faible taux de porosité notamment). Des essais de mise en œuvre par placement de fibre ont également été effectués chez un industriel mais ils ont conduit à l'obtention d'échantillons de mauvaise qualité.

2.1. Choix et justification des fenêtres des paramètres de mise en œuvre

La mise en œuvre par thermo-compression présente quatre paramètres clefs : la température de chauffage, la pression appliquée, la durée du palier et la vitesse de refroidissement.

Il est important de préciser en premier lieu que la mise en œuvre est réalisée dans un moule en acier fermé à chaque extrémité de dimension 400x400 mm². En effet, si le moule présentait des extrémités libres, la matière (fibres et matrice) pourrait sortir lors de la mise sous pression.

Les études d'antériorité réalisées dans la première partie, ont révélé qu'il n'était pas nécessaire d'appliquer une pression élevée ^[29, 57] et qu'il ne s'agissait pas du facteur le plus influent. Il a été choisi d'appliquer une pression de 10 bars environ pour les deux matériaux.

En ce qui concerne la température de chauffage, le choix a été dans un premier temps conditionné par les analyses thermiques présentées au paragraphe précédent. La température de chauffage doit bien entendu être supérieure à la température de fusion de la matrice et inférieure à leur température de dégradation. Pour avoir la certitude d'avoir fait fondre la totalité des cristallites de la matrice, la température de chauffage doit être supérieure à la température du pied de pic de fusion c'est-à-dire 195°C pour le PA 12 et 230°C pour le PA 6 (cf Tableau 11). Le choix de la température est également lié à celui de la durée du palier.

Afin d'évaluer ce dernier, mais aussi de voir l'influence de celui-ci et de la température sur les matrices, des analyses rhéologiques ont été effectuées. Il s'agit de suivre l'évolution de la viscosité des matrices sollicitées en cisaillement (cisaillement plan/plan) lors d'un balayage en temps (ou isotherme) à une température donnée ainsi qu'à une fréquence et une déformation fixées (1 rad/s et 5%). Le temps de séjour (équivalent à la durée de palier) est évalué lorsque la température de consigne est atteinte. Des analyses similaires avaient été effectuées par Bessard ^[56] afin de déterminer l'influence de la température sur le comportement du PEEK et définir une fenêtre de processabilité destinée à la mise en œuvre de composites à matrice PEEK par thermo-compression.

La Figure 45 présente l'évolution de la viscosité obtenue lors d'isotherme à 190, 210 et 230 °C pour le PA 12.

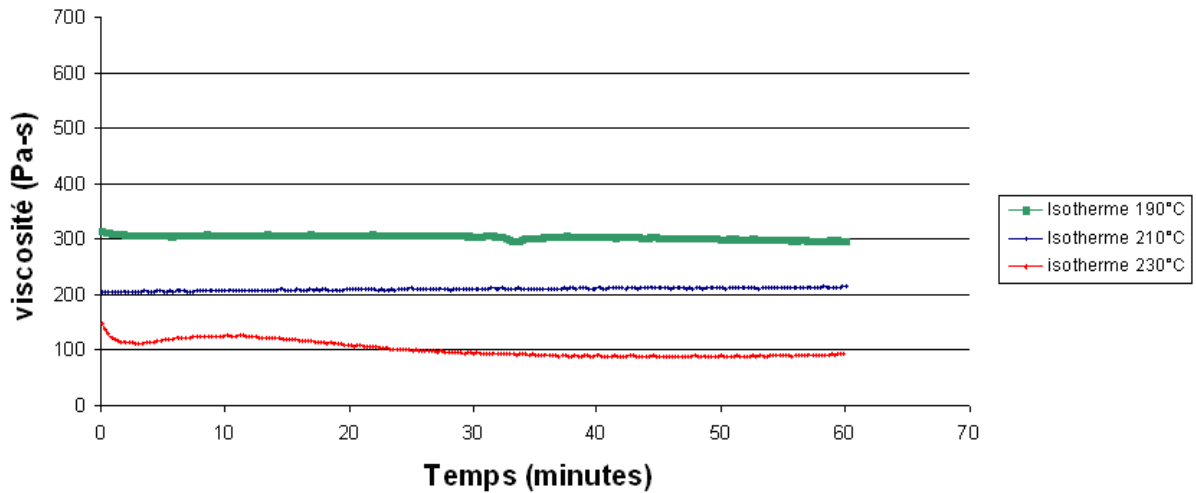


Figure 45 : Influence de la température sur le comportement rhéologique du PA12

Quelle que soit la température, la viscosité est constante. A ces températures, et pour la durée considérée (une heure), le PA 12 ne subit pas de dégradation. Il est donc possible de travailler à ces températures. Pour minimiser la diminution de viscosité et être sûr de fondre tous les cristallites, le choix s'orientera par la suite pour la température de 210°C.

La Figure 46 présente l'évolution de la viscosité du PA 6 lors d'isothermes à 225, 230 et 250°C.

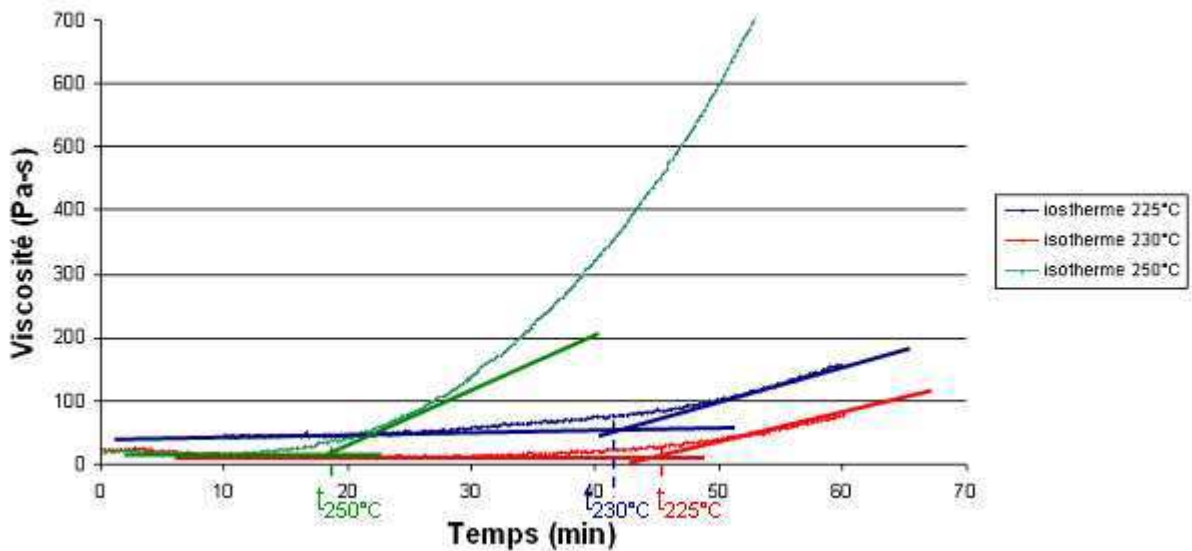


Figure 46 : Influence de la température sur le comportement rhéologique du PA 6

A la différence du PA 12, les courbes présentent deux zones : une première zone correspond à la durée d'exposition pour laquelle la viscosité reste constante, la seconde zone correspond à une augmentation de la viscosité. Cette deuxième phase correspond à une dégradation du polymère. Plus la température est élevée, plus la dégradation s'initie rapidement. De manière générale la dégradation des polymères implique des scissions de chaînes principales et/ou des

réactions de réticulation. Le cas le plus fréquent pour le PA 6 est la scission de chaînes qui est à l'origine de diminution de la masse moléculaire moyenne ^[123]. Cependant certains auteurs comme Lozano-Gonzales^[124] et al. ont montré grâce à la mise en évidence d'une augmentation de la masse moléculaire moyenne et de la viscosité, que la dégradation par recombinaison des chaînes cassées peut être prépondérante. Le temps de séjour maximum du PA6 à une température donnée peut être déterminé à l'aide de l'intersection des deux asymptotes tracées à t_0 et au niveau du changement de pente. Le temps de séjour limite est de 42 et 45 minutes à 225 et 230°C et de 18 minutes à 250°C. Pour pouvoir appliquer un palier en température et sous pression, suffisamment long, tout en s'assurant de fondre tous les cristallites, il apparaît nécessaire de travailler à une température de 230°C pour le PA 6. Pour prévenir l'inertie du refroidissement, la durée du palier sera par la suite fixée à 20 minutes.

Sur la base de ces résultats, la température de chauffage est choisie à 210°C pour le PA 12 et à 230°C pour le PA 6. Pour les deux matrices, la durée du palier est de 20 minutes.

Le dernier paramètre clef du procédé est la vitesse de refroidissement. Cette dernière peut avoir une influence sur le taux de cristallinité de la matrice et par conséquent sur les propriétés mécaniques. L'influence de la vitesse de refroidissement sur le taux de cristallinité a été étudiée par analyse enthalpique différentielle. Des échantillons de PA 12 et PA 6 subissent une montée en température à 10°C/min suivie d'un refroidissement à vitesse variable (de 1 à 20°C/min). Une nouvelle montée en température est effectuée pour mesurer le taux de cristallinité.

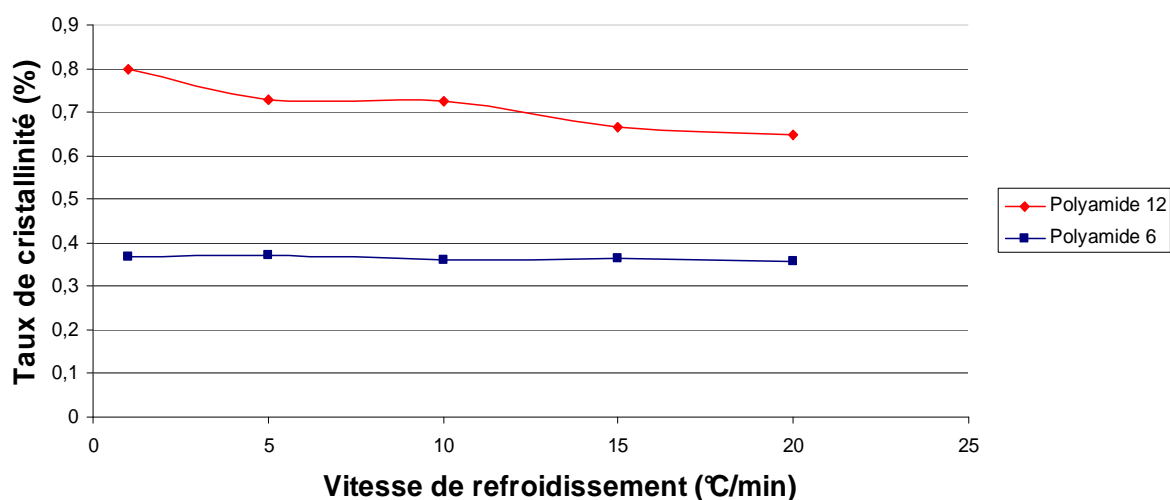


Figure 47 : Influence de la vitesse de refroidissement sur le taux de cristallinité des matrices

La Figure 47, ci-dessus, montre l'évolution de ces taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement. Pour le PA 6, aux vitesses de refroidissement considérées, il n'apparaît

aucune influence importante sur le taux de cristallinité. En revanche, pour le PA 12, le taux de cristallinité diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Ce dernier comportement est logique. Si la vitesse de cristallisation est importante, les chaînes de polymères ont moins de temps pour s'orienter et donc cristalliser. Pour le PA 6, il se peut que la vitesse de cristallisation limite soit plus élevée que la plage étudiée ici (1-20°C/min), ce qui expliquerait la faible évolution observée.

La presse LESCUYER utilisée pour la mise en œuvre d'échantillon présente un système de refroidissement sous air comprimé à une vitesse de 1,5°C/min. A cette vitesse, le taux de cristallinité des matrices est susceptible d'être proche de leur maximum.

2.2. Description du procédé d'élaboration des échantillons

Une fois le choix des paramètres effectués, le cycle de mise en œuvre se déroule de la manière suivante.

Dans un premier temps, des portions de nappes de longueur 400 mm et de largeur 12.7 mm (1/2 pouce) sont découpées et placées côte à côte dans le moule, de manière à occuper toute la largeur. Une fois celle-ci recouverte, une nouvelle couche est déposée par-dessus la première et ainsi de suite, jusqu'à atteindre le nombre de plis requis. Une attention particulière est apportée en décalant le départ de la nouvelle couche par rapport à la précédente, pour ne pas superposer les jonctions entre deux nappes côte à côte et ne pas créer ainsi de faiblesse. Une fois les couches superposées, le moule est fermé et placé entre les deux plateaux de la presse chauffante.

Les plateaux sont ensuite montés à leur température de consigne c'est-à-dire 210-215°C pour le Carbostamp™ PA 12 et 225-230°C pour le Carbostamp™ PA 6. La vitesse de chauffe est de 6, 5°C/min. La température est contrôlée à l'intérieur du moule par un thermocouple.

Une fois la température atteinte, une pression de 10 bars est appliquée sur le moule. Le moule est alors maintenu sous température et pression pendant vingt minutes. Au bout de cette durée, le refroidissement est lancé tout en maintenant la pression. Il s'effectue sous air comprimé à une vitesse voisine de 1,5 °C/min.

Lorsque la température atteint une valeur inférieure à la température de transition vitreuse de la matrice, la pression est enlevée. En attendant d'atteindre une température inférieure à la température de transition vitreuse, on minimise les mouvements de la phase amorphe, garantissant ainsi une certaine planéité de la plaque. Le moule est sorti et la plaque composite extraite.

La Figure 48 présente de manière schématique le cycle de mise en œuvre.

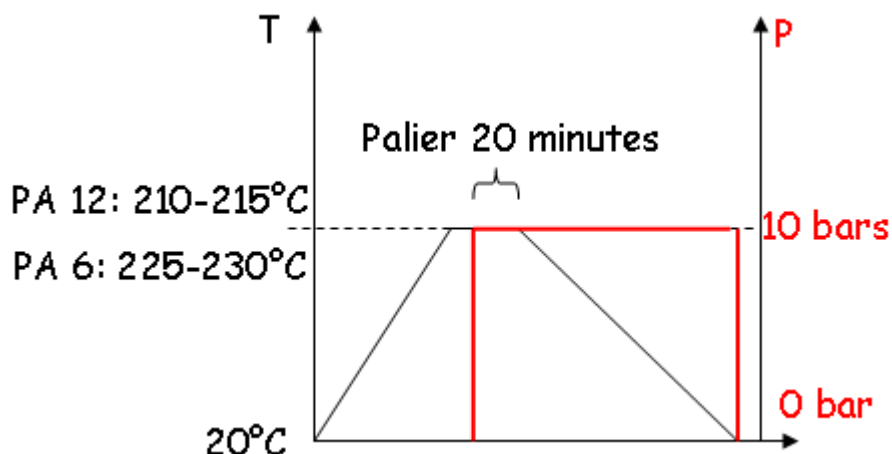


Figure 48 : Cycle en température et pression pour la mise en œuvre des échantillons par thermo-compression

Ce procédé de mise en œuvre a été utilisé aussi bien pour la fabrication des échantillons dédiés à la caractérisation du comportement mécanique du pli unidirectionnel que pour ceux dédiés à l'étude des mécanismes d'endommagement.

2.3. Contrôle des échantillons après mise en œuvre

Après leur mise en œuvre, les échantillons ont été soumis à un certain nombre d'analyses. Des observations microscopiques sont réalisées sur des coupes d'échantillons polies pour étudier la microstructure. La Figure 49 montre certains des clichés obtenus pour les deux matériaux mis en œuvre selon le cycle décrit dans le paragraphe précédent.

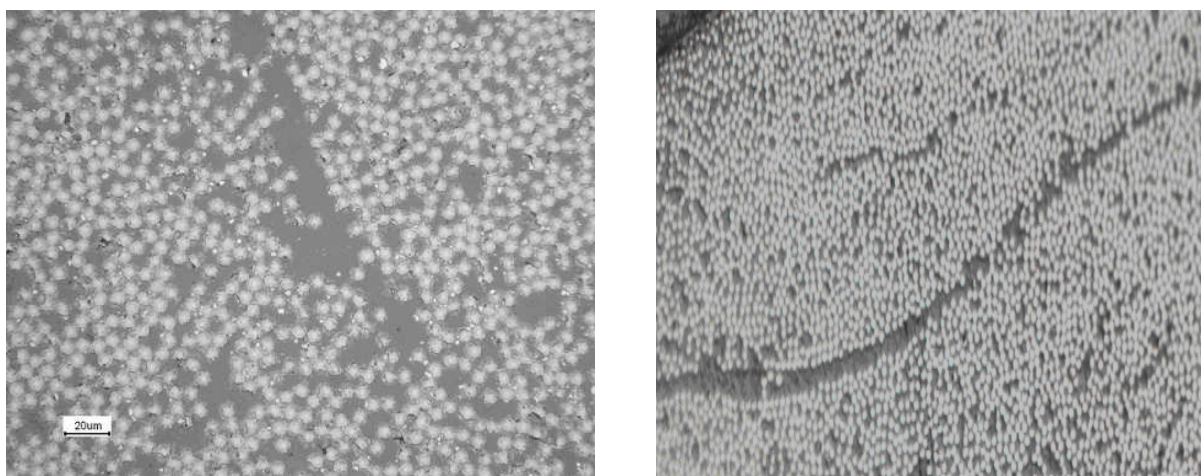


Figure 49 : Observations en microscopie optique de la section polie des matériaux après élaboration : Carbestamp™ PA 12 à gauche (x50) Carbestamp™ PA 6 à droite (x20)

Les matériaux élaborés présentent peu de défauts après élaboration (absence de porosité et de fissures). Il apparaît également une répartition relativement homogène des fibres.

Pour compléter ces observations microscopiques, des mesures de densité et de taux de porosité ouverte par pesée hydrostatique ont été effectuées. Le Tableau 14 résume les valeurs obtenues pour une plaque donnée pour chacun des matériaux.

	Nombre d'échantillons testés par plaque	Densité	Taux de porosité ouverte (%)
Carbostamp™ PA 6	10	1,48 ± 0.01	0,76 ± 0,3
Carbostamp™ PA 12	10	1,41 ± 0.01	0,25 ± 0,28

Tableau 14 : Mesure de densité et de taux de porosité ouverte sur les plaques mises en œuvre

Les mesures de taux porosité ouverte sont en parfait accord avec les observations microscopiques.

La fraction volumique de fibres (notée TVF par la suite) a été évaluée par pyrolyse (cf description du protocole Partie II, paragraphe 3.3.1) pour chaque plaque mise en œuvre en divers endroits de prélèvement. Afin de vérifier que le procédé de mise en œuvre ne provoquait pas de dégradation de la matrice ou « d'essorage » du composite (fluage de la matrice), les valeurs obtenues sont comparées à celles mesurées sur les pré-imprégnés de départ.

Le Tableau 15 présente les valeurs obtenues.

	Nombre d'échantillons testés par plaque	TVF plaque (%)	TVF pré-imprégné (%)
Carbostamp™ PA 6	10	53,2 ± 2	54,6 ± 1.4
Carbostamp™ PA 12	10	51,1 ± 0,7	51,2 ± 0,3

Tableau 15 : Evolution de la fraction volumique de fibres lors de la mise en œuvre par thermo-compression

Les mesures réalisées mettent en évidence une bonne conservation de la fraction volumique de fibres par rapport aux pré-imprégnés de départ. Le Carbostamp™ PA 6 présente une fraction volumique de fibres plus élevée et une plus grande dispersion des valeurs. Cependant, cette dispersion reste faible, ce qui est en accord avec les observations faites par microscopie. La pyrolyse est une technique pouvant provoquer la formation d'oxydes à la surface de la fibre de carbone lors de la dégradation de la matrice. Pour valider la pertinence des valeurs déterminées, des mesures ont été effectuées par attaque chimique, plus précisément attaque acide (cf description du protocole Partie II, paragraphe 3.3.1). Cinq échantillons ont été analysés pour

chaque matériau. Les valeurs mesurées ($51,3 \pm 1,7\%$ pour le Carbostamp™ PA 6 et $51,4 \pm 1,2\%$ pour le Carbostamp™ PA 12) mettent bien en évidence la cohérence des mesures par pyrolyse.

Pour finaliser le contrôle des échantillons mis en œuvre, des mesures de taux de cristallinité des matrices ont été réalisées par analyse enthalpique différentielle. Les valeurs obtenues ont également été comparées à celles mesurées sur les pré-imprégnés de départ. L'objectif était de voir l'influence du procédé de mise en œuvre, notamment la vitesse de refroidissement, sur le taux de cristallinité de la matrice. Le Tableau 16 présente les valeurs obtenues (moyenne sur dix échantillons).

	Taux de cristallinité dans la plaque (%)	Taux de cristallinité dans le pré-imprégné (%)	Taux de cristallinité matrice pure (%)
Carbostamp™ PA 12	71 ± 3	71 ± 3	73 ± 3
Carbostamp™ PA 6	35 ± 3	35 ± 2	35 ± 3

Tableau 16 : Influence de la mise en œuvre par thermo-compression sur le taux de cristallinité des matrices

Au regard des résultats, la microstructure de la matrice, plus spécifiquement son taux de cristallinité n'est pas influencée par le procédé de mise en œuvre.

3. Etude du comportement mécanique initial du pli unidirectionnel

A présent, le procédé de fabrication des échantillons de l'étude a été verrouillé. La prochaine étape consiste donc à étudier le comportement mécanique initial des deux matériaux. La détermination s'effectue à l'aide d'essais de traction sur des éprouvettes unidirectionnelles avec des orientations différentes des renforts (0° , 90° et 45°). Ces éprouvettes sont prélevées dans les plaques mise en œuvre précédemment.

3.1. Description et préparation des éprouvettes

Pour les essais de traction, des éprouvettes rectangulaires sont découpées dans les plaques suivant différentes directions par rapport aux fibres de façon à caractériser le comportement anisotrope. Cette découpe est réalisée en respectant des géométries données (Figure 50 et Tableau 17) à l'aide d'un disque diamanté sous arrosage. L'arrosage est nécessaire pour éviter tout échauffement de matière et la création de poussière, ainsi que pour lubrifier la coupe. Le principal inconvénient est qu'il est nécessaire d'étuver les échantillons après usinage, pour faire évaporer l'eau qui se serait introduite à l'intérieur.

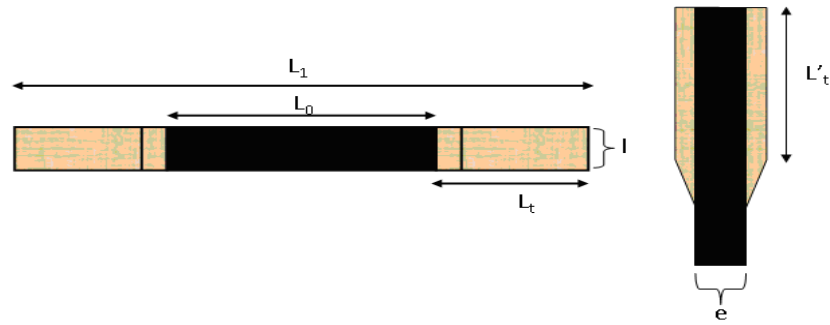


Figure 50 : Géométrie des éprouvettes

	Eprouvette à 0° (mm)	Eprouvette à 90° et ± 45° (mm)
L_1	270	270
L_0	150	150
L'_t	50	50
L_t	60	60
L	15	20
E	1	2

Tableau 17 : Dimensions des éprouvettes

Pour éviter tout endommagement dans les mors et répartir de manière homogène la charge, des talons en composite fibres de verre / résine composite sont collés sur les extrémités des éprouvettes. Ces talons sont biseautés pour éviter des sauts des contraintes à leurs extrémités et une rupture localisée à cet endroit. Pour améliorer la qualité du collage et s'assurer que celui-ci ne cédera pas avant la rupture de l'éprouvette, un traitement de surface est opéré.

La surface du composite subit successivement un dégraissage à l'acétone, suivi d'une abrasion et d'un nouveau dégraissage. Un primaire d'adhésion, Loctite 770TM (Henkel), est ensuite appliqué. Les talons fibres de verre / résine époxy sont quant à eux soumis à un dégraissage suivi d'une abrasion et d'un nouveau dégraissage.

La colle utilisée est une colle de type cyanoacrylate, la Loctite 406TM (Henkel).

La préparation des éprouvettes est une étape clef dans la réalisation des essais, plus particulièrement pour les essais de rupture dans le sens des fibres. La procédure décrite ci-dessus est la solution considérée comme optimale. D'autres colles comme l'Araldite 2011TM (colle époxy bicomposant) ont été testées sans succès, puisque l'interface talon/éprouvette cédait avant la rupture de cette dernière.

Le type de colle utilisé est relativement rigide et semble à proscrire pour des essais de fatigue.

3.2. Etude du comportement mécanique des plis unidirectionnels

Le comportement macroscopique du matériau non endommagé est supposé être de type élastique linéaire, isotrope transverse suivant l'axe des fibres. Les coefficients des tenseurs de rigidité et de souplesse dépendent alors des trois modules d'élasticité (E_1 , E_2 et E_3), des trois coefficients de Poisson (ν_{12} , ν_{13} et ν_{23}) et des trois modules de cisaillement (G_{12} , G_{13} et G_{23}). Dans le cas d'un matériau isotrope transverse, il existe des relations entre les grandeurs mécaniques :

- E_2 et E_3 égaux au module d'élasticité transverse E_t et E_1 égal est au module d'élasticité dans la direction des fibres E_l ,
- G_{12} et G_{13} égaux au module de cisaillement G_{lt} entre la direction principale et le plan transverse alors que G_{23} est égal au module de cisaillement dans le plan transverse G_{tt}
- ν_{12} et ν_{13} sont égaux au coefficient de Poisson ν_{lt} entre la direction principale et le plan transverse, alors que ν_{23} est égal au coefficient de Poisson dans le plan transverse ν_{tt} .

Afin de déterminer toutes ces grandeurs et identifier ainsi tous les termes des tenseurs de rigidité et souplesse, des essais de traction sont réalisés sur différentes séquences $[0^\circ]_4$, $[90^\circ]_8$ et $[\pm 45^\circ]_8$.

3.2.1. Essais de traction uniaxiale dans l'axe des fibres (séquence $[0]_4$)

Les essais de traction sur séquences $[0^\circ]_4$ permettent de mesurer le module d'Young dans le sens des fibres ou module longitudinal E_1 ainsi que la contrainte et la déformation à rupture.

Les Figure 51 et Figure 52 représentent les courbes contrainte-déformation obtenues respectivement pour le CarbostampTM PA 12 et le CarbostampTM PA 6.

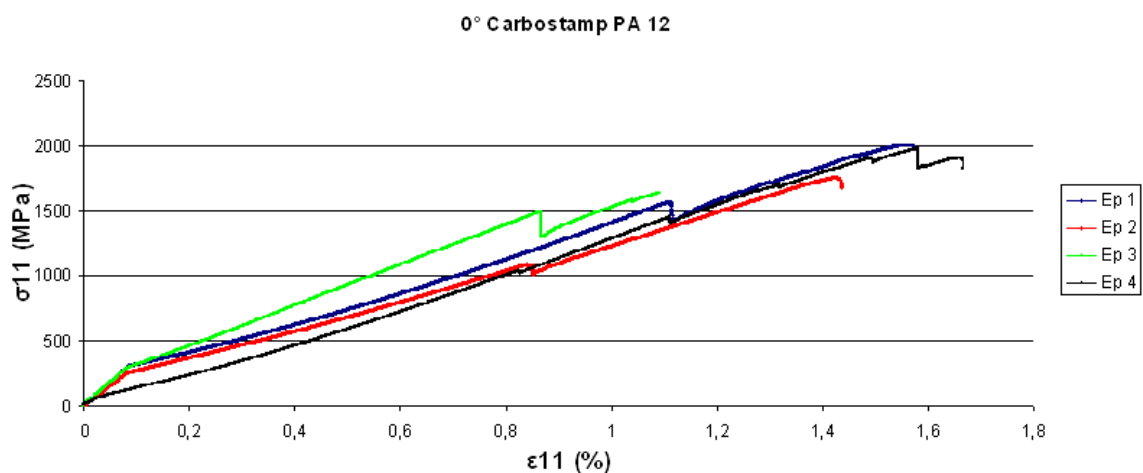


Figure 51 : Courbe d'essais de traction à rupture sur séquences $[0^\circ]_4$ pour le CarbostampTM PA 12 (Cellule de force 250 kN, vitesse de déformation 2 mm/min, suivi de l'allongement par extensomètre numérique de longueur de jauge 50 mm puis par déplacement de la traverse)

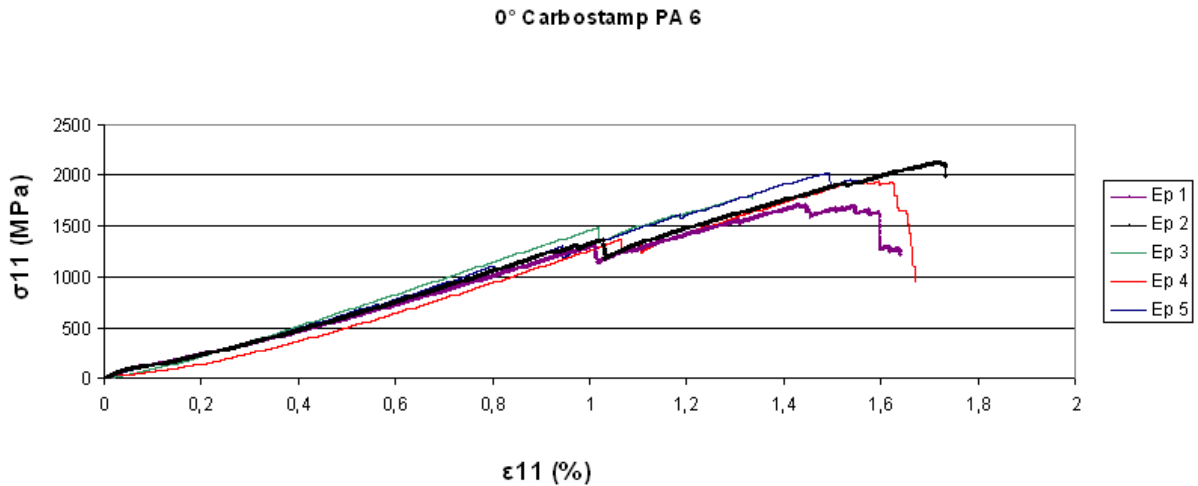


Figure 52 : Courbe d'essais de traction à rupture sur séquences $[0^\circ]_4$ pour le CarbostampTM PA 6 (Cellule de force 250 kN, vitesse de déformation 2 mm/min, suivi de l'allongement par extensomètre numérique de longueur de jauge 50 mm puis par déplacement de la traverse)

Les Tableau 18 et Tableau 19 résument les valeurs obtenues pour les propriétés élastiques respectivement pour le CarbostampTM PA 12 et le CarbostampTM PA 6 moyennées sur cinq essais.

	Valeurs mesurées	Valeurs fournisseurs	Ecart (%)
σ_{11} (MPa)	1870 ± 145	2100	10,9
E_{11} (GPa)	$113,3 \pm 4,8$	115	1,5
ϵ_{11} (%)	$1,43 \pm 0,25$	1,8	20,5

Tableau 18 : Récapitulatif des propriétés du CarbostampTM PA 12 dans la direction des fibres

	Valeurs mesurées	Valeurs fournisseurs	Ecart (%)
σ_{11} (MPa)	1939 ± 141	2200	11,9
E_{11} (GPa)	$116,6 \pm 3,5$	117	0,3
ϵ_{11} (%)	$1,59 \pm 0,15$	1,8	11,7

Tableau 19 : Récapitulatif des propriétés du CarbostampTM PA 6 dans la direction des fibres

Pour les deux matériaux le comportement est élastique quasi linéaire jusqu'à rupture. Les artefacts observés sur les courbes correspondent à des chutes momentanées de contraintes liées à des ruptures de fibres. Les ruptures de pente observées aux environs de 300 MPa correspondent au changement du moyen de suivi de la déformation. En effet, pour éviter tout endommagement de l'extensomètre numérique, celui-ci est ôté de l'éprouvette après la détermination du module et la déformation est ensuite mesurée à l'aide du déplacement de la traverse.

En ce qui concerne le module, les écarts par rapport aux données fournisseurs sont relativement faibles. Ce n'est pas le cas pour les deux autres paramètres, à savoir la contrainte et

la déformation à rupture. Pour expliquer, cet écart trois hypothèses sont avancées. La première hypothèse correspond à une désorientation des fibres, qui pourrait se produire lors de la mise en œuvre des échantillons à cause du fluage matriciel sous presse. La seconde hypothèse concerne la préparation des éprouvettes. En effet un collage de mauvaise qualité peut céder, l'éprouvette n'est alors plus seulement sollicitée en traction mais subit également d'autres chargements plus complexes, entraînant une rupture droite (de type compression) à la place d'une rupture conventionnelle en faisceau de fibres (Figure 53). La dernière hypothèse consiste à incriminer les moyens de caractérisation, plus précisément l'alignement de l'éprouvette. En effet, un mauvais alignement de l'éprouvette peut provoquer, à l'image d'un glissement au niveau des talons, une rupture non conforme.

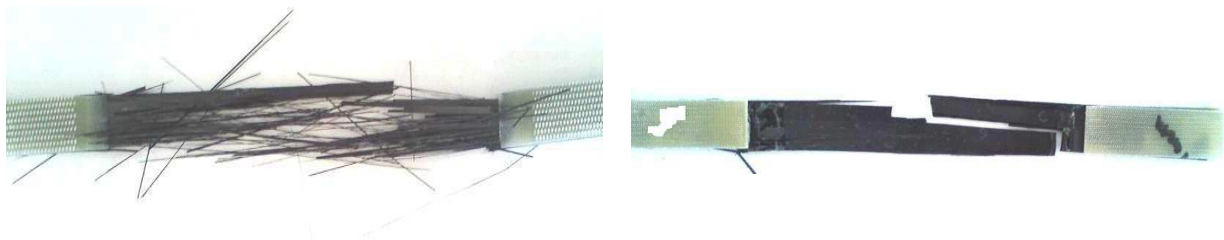


Figure 53 : Différents types de ruptures rencontrées pour les séquences $[0^0]_4$;

Rupture en faisceau (conforme) rupture droite (non conforme)

Afin de vérifier ces hypothèses, des essais croisés ont été effectués avec le fabricant du matériau (SOFICAR). L'objectif était de comparer les différentes étapes évoquées ci-dessus (mise en œuvre, préparation des éprouvettes, caractérisation) et d'évaluer leurs influences respectives. Les échanges ont montré que les procédés de mise en œuvre étaient identiques en ce qui concerne les paramètres choisis (température, pression et durée de palier). La principale différence se situe au niveau de la taille des plaques réalisées. Le fournisseur fabrique des plaques de dimensions $300 \times 150 \times 0,75 \text{ mm}^3$ (longueur x largeur x épaisseur) alors que les échantillons de cette étude ont pour dimensions $400 \times 400 \times 1 \text{ mm}^3$. En tenant compte de cela, il apparaît évident qu'en réalisant des plaques de dimensions plus importantes, la probabilité de créer des défauts, comme les désorientations de fibres, est plus importante au cours du procédé de thermo-compression. Il s'agit d'une première explication possible.

La comparaison des modes de préparation des éprouvettes, ont montré des différences au niveau du choix de la colle et de la forme de talons. La colle utilisée par le fabricant est un film adhésif époxy Redux 312TM et les talons fibres de verre/ résine époxy sont droits. Cette colle n'a pu être utilisée dans cette étude pour des raisons de sécurité (produit cancérigène).

Enfin, la comparaison des protocoles de caractérisation n'a montré aucune différence.

Le Tableau 20 résume les valeurs de contraintes (moyenne sur cinq à sept échantillons) obtenues lors de ces essais croisés.

Matrice	Mise en œuvre	Collage des talons	Usinage des éprouvettes	Essais de traction	Contrainte mesurée (MPa)
PA 12	CEA	CEA	SOFICAR	SOFICAR	1650 ± 43
PA 12	CEA	SOFICAR	SOFICAR	SOFICAR	1507 ± 137
PA 12	SOFICAR	SOFICAR	CEA	CEA	2130 ± 57
PA 12	SOFICAR	CEA	CEA	CEA	1725 ± 134
PA 6	CEA	CEA	SOFICAR	SOFICAR	1712 ± 39
PA 6	CEA	SOFICAR	SOFICAR	SOFICAR	2060 ± 185
PA 6	SOFICAR	SOFICAR	CEA	CEA	2286 ± 48
PA 6	SOFICAR	CEA	CEA	CEA	1855 ± 130

Tableau 20 : Tableau récapitulatif des essais croisés fournisseurs / CEA

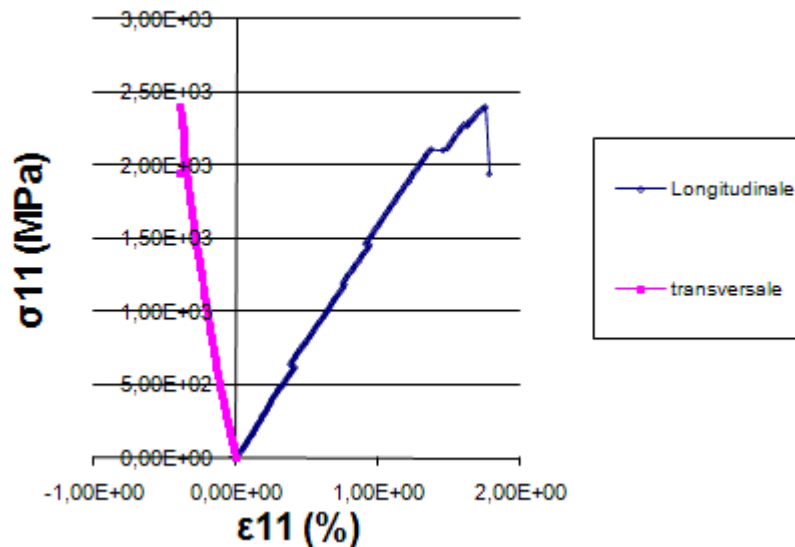
Ces résultats montrent qu'il y a bien une influence de la mise en œuvre. L'hypothèse de désorientations des fibres semble tout à fait justifiée de même que l'augmentation de la probabilité de présence de défauts avec l'augmentation de la taille des échantillons fabriqués. La préparation des échantillons, en particulier le choix et le collage des talons a également une influence très importante. Il est probable que les talons biseautés n'assurent pas un transfert de charge aussi efficace. L'étape de caractérisation ne semble pas devoir être remise en doute.

La dernière grandeur présente dans les coefficients de la matrice de rigidité et pouvant être déterminée lors d'essais sur les séquences $[0^\circ]_4$ est le coefficient de Poisson. Il est évalué lors d'essais de traction au cours desquels la déformation longitudinale et la déformation transverse sont mesurées. Le suivi de la première est effectué à l'aide d'un extensomètre (longueur de jauge 25 mm) alors que la seconde est mesurée à l'aide d'une jauge de déformation collée perpendiculairement aux fibres. La Figure 54 présente une courbe type d'essai de traction jusqu'à rupture avec mesure des déformations suivant les deux directions.

Les valeurs mesurées sont présentées avec leurs écarts types dans le Tableau 21.

Matériau	Nombre d'échantillons testés	Valeurs mesurées	Valeurs fournisseurs
Carbostamp™ PA 12	5	0,326 ± 0,005	0,32
Carbostamp™ PA 6	5	0,314 ± 0,04	0.32

Tableau 21 : Coefficients de Poisson du Carbostamp™ PA 12 et du Carbostamp™ PA 6

Figure 54 : Essais de traction sur séquence $[0^\circ]_4$ avec mesure des déformations longitudinale et transverse (exemple d'une éprouvette de Carbostamp™ PA 6)

3.2.2. Essais de traction uniaxiale perpendiculairement aux fibres (séquence $[90^\circ]_8$)

Les essais de traction sur séquences $[90^\circ]_8$ permettent de mesurer le module d'Young dans le sens perpendiculaire aux fibres ou module transverse E_2 ainsi que la contrainte et la déformation à rupture.

Les Figure 55 et Figure 56 présentent les courbes contrainte-déformation obtenues respectivement pour le Carbostamp™ PA 12 et le Carbostamp™ PA 6.

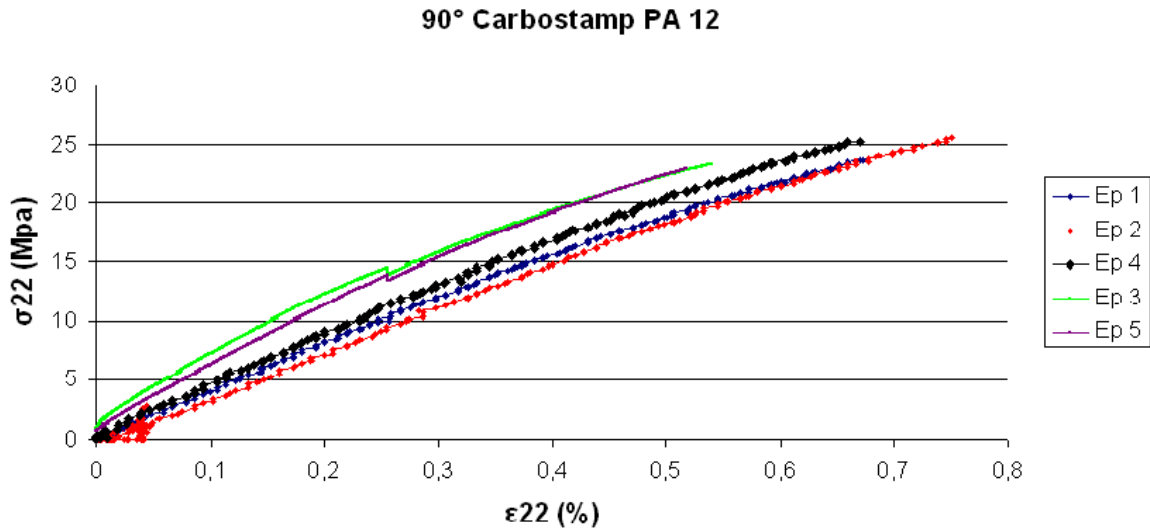


Figure 55 : Courbes d'essais de traction à rupture sur séquences $[90^\circ]_8$ pour le Carbostamp™ PA 12 (Cellule de force 250 kN, vitesse de déformation 1 mm/min, suivi de l'allongement par extensomètre numérique de longueur de jauge 50 mm puis par déplacement de la traverse)

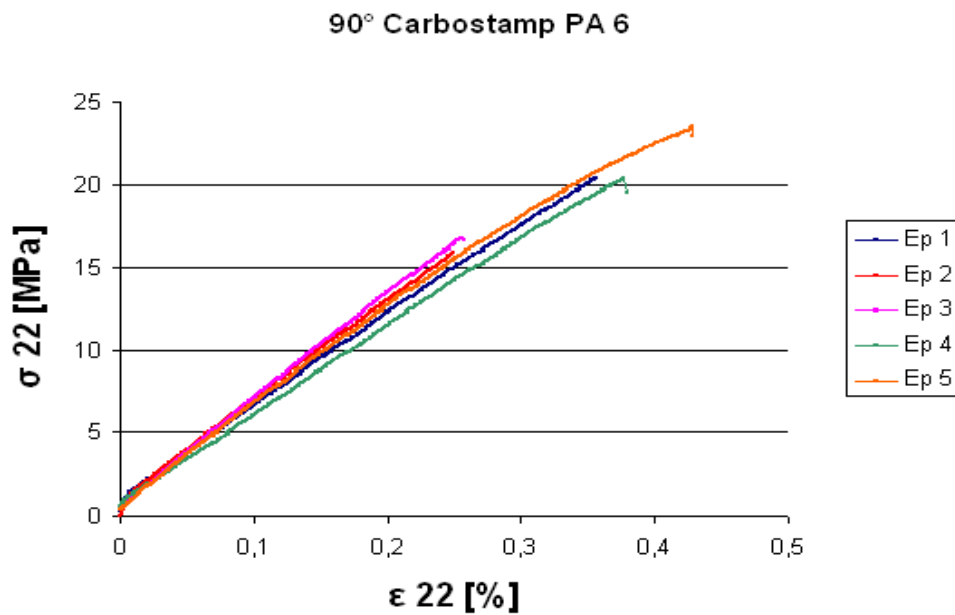


Figure 56 : Courbes d'essais de traction à rupture sur séquence $[90^\circ]_8$ pour le Carbostamp™ PA 6 (Cellule de force 250 kN, vitesse de déformation 1 mm/min, suivi de l'allongement par extensomètre numérique de longueur de jauge 50 mm puis par déplacement de la traverse)

Au regard de ces courbes, les séquences de type $[90^\circ]_8$ présentent comme les séquences $[0^\circ]_4$ un comportement élastique quasi-linéaire. Elles montrent une légère perte de linéarité, lorsque la fissure à l'origine de la rupture de l'éprouvette s'initie.

Les Tableau 22 et Tableau 23 regroupent l'ensemble des paramètres élastiques et des valeurs à rupture déterminés à partir des essais de traction sur ces séquences.

	Nombre d'échantillons testés	Valeurs mesurées	Valeurs fournisseurs
σ_{22} (MPa)	5	$24,7 \pm 0,9$	36
E_{22} (GPa)	5	$3,73 \pm 0,15$	5,4
ε_{22} (%)	5	$0,70 \pm 0,04$	-
$\nu_{21} = \nu_{12} \frac{E_2}{E_1}$	5	$0,0107 \pm 0,004$	-

Tableau 22 : Récapitulatif des propriétés du Carbostamp™ PA 12 dans le sens perpendiculaire aux fibres

	Nombre d'échantillons testés	Valeurs mesurées	Valeurs fournisseurs
σ_{22} (MPa)	5	$21,4 \pm 1,8$	-
E_{22} (GPa)	5	$5,80 \pm 0,09$	-
ε_{22} (%)	5	$0,32 \pm 0,08$	-
$\nu_{21} = \nu_{12} \frac{E_2}{E_1}$	5	$0,0156 \pm 0,018$	-

Tableau 23 : Récapitulatif des propriétés du Carbostamp™ PA6 dans le sens perpendiculaire aux fibres

Au regard de ces résultats, il apparaît une dispersion relativement importante des contraintes à rupture, qui est relativement classique avec des ruptures fragiles comme c'est le cas pour ce type de séquences. En effet, la rupture est une rupture brutale parallèle aux fibres (Figure 57), de la matrice ou de l'interface fibres/matrice.

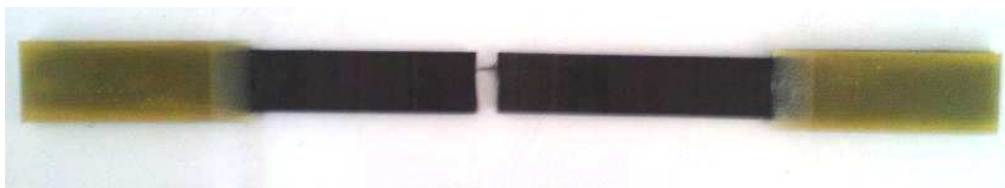


Figure 57 : type de rupture rencontrée pour une séquence de type [90°]₈

Les faibles valeurs de contraintes à rupture et leurs rapports respectifs par la contrainte à rupture de la matrice (0,45 pour le Carbostamp™ PA 12 et 0,32 pour le Carbostamp™ PA 6) et la linéarité des courbes montrent qu'il s'agit de l'interface fibre-matrice qui est sollicitée. En effet, les deux matrices montrent un comportement non linéaire en traction. Pour les deux matériaux, cette interface a un faible niveau de résistance. A titre de comparaison, des composites à matrice époxy présentent des résistances en traction transverse de l'ordre de 50 MPa. Il s'agit d'un aspect

important dont il faudra tenir compte pour la suite de l'étude, notamment l'étude des mécanismes d'endommagement, en particulier lors de la fissuration matricielle. L'apparition d'une nouvelle fissure sera liée à la résistance de l'interface et non à celle de la matrice.

Les observations des faciès de rupture en microscopie à balayage électronique montrent la présence de résidus matriciels à la surface des fibres prouvant ainsi que l'adhésion fibre matrice est faible mais pas nulle.

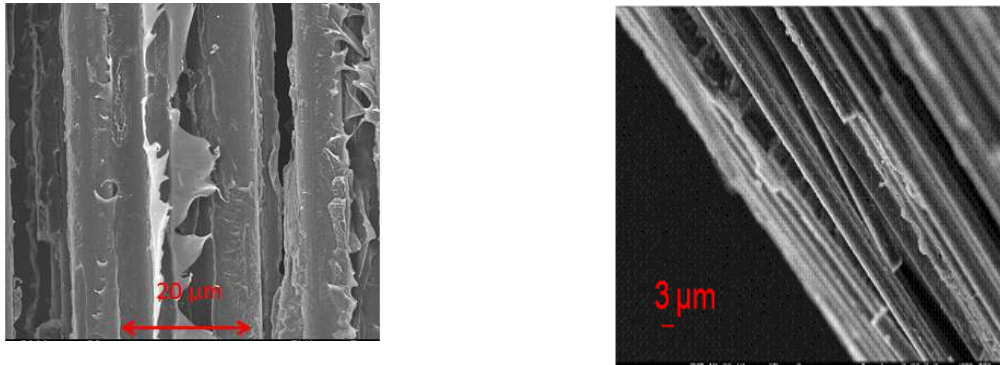


Figure 58 : Observation au microscope à balayage électronique du faciès de rupture d'une séquence $[90^\circ]_8$ de Carbostamp™ PA 12 (photo de gauche) et de Carbostamp™ PA 6 photo de droite)

3.2.3. Essais de traction uniaxiale hors axe à 45° (séquence $[\pm 45^\circ]_s$)

Les essais de traction sur séquences $[\pm 45^\circ]_s$ permettent de mesurer le module de cisaillement G_{12} .

Les Figure 59 et Figure 60 présentent les courbes contrainte-déformation obtenues respectivement pour le Carbostamp™ PA 12 et le Carbostamp™ PA 6.

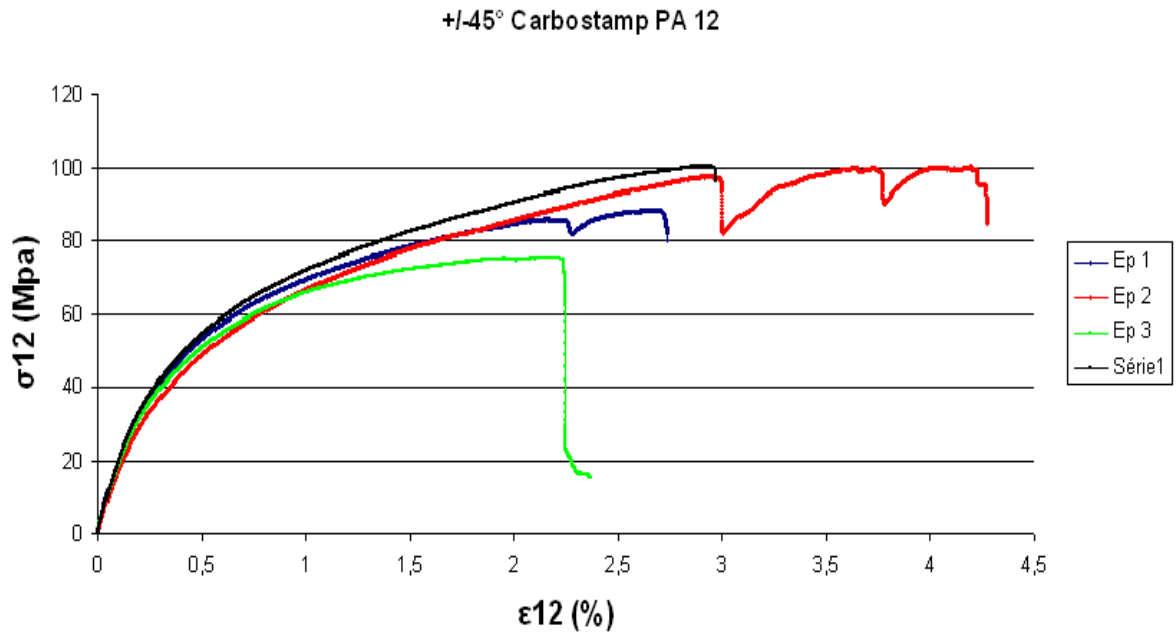


Figure 59 : Courbes d'essais de traction à rupture sur des séquences $[\pm 45^\circ]_s$ de Carbestamp™ PA 12 (Cellule de force 250 kN, vitesse de déformation 1 mm/min, suivi de l'allongement par extensomètre numérique de longueur de jauge 50 mm puis par déplacement de la traverse)

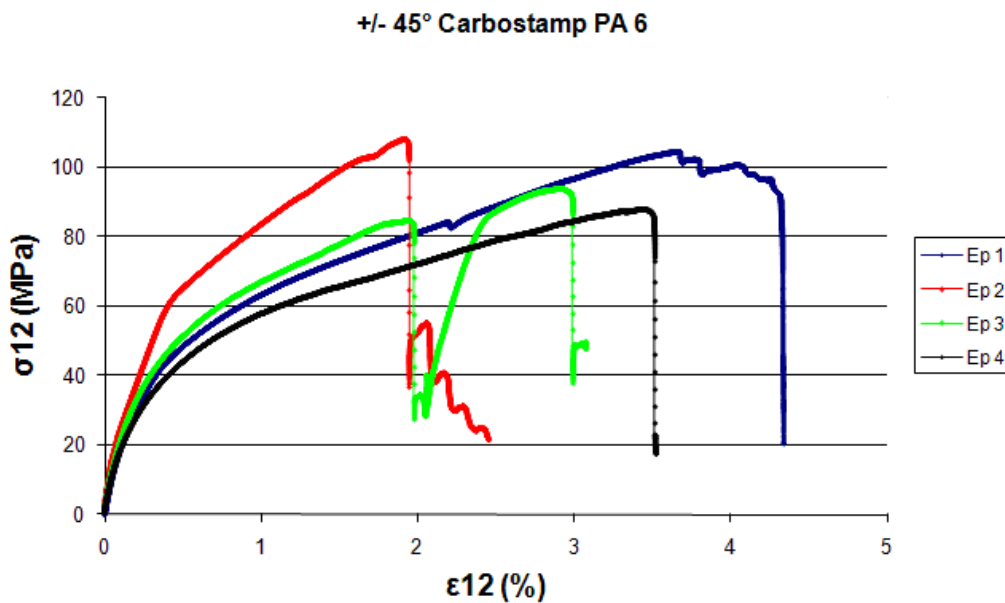


Figure 60 : Courbes des essais des traction à rupture sur séquences $[\pm 45^\circ]_s$ de Carbestamp™ PA 6 (Cellule de force 250 kN, vitesse de déformation 1 mm/min, suivi de l'allongement par extensomètre numérique de longueur de jauge 50 mm puis par déplacement de la traverse)

Pour ce type de séquences, le comportement apparaît linéaire pour les faibles déformations (permettant ainsi la mesure d'un module) puis dans un second temps non linéaire jusqu'à rupture.

Pour certaines éprouvettes, il s'est produit des glissements de talons à l'origine de chutes temporaires de contraintes.

La rupture des éprouvettes est une rupture par cisaillement inter et intra laminaire. Dans ce cas, la sollicitation s'applique à l'interface entre deux plis. Il apparaît, par rapport aux autres séquences testées, une déformation importante qui va conduire à un réalignement des fibres dans le sens de l'effort. Les valeurs de contraintes et déformation à rupture obtenues ne sont pas, dans ce cas, des valeurs « matériau » mais plutôt des valeurs structures.



Figure 61 : Type de rupture d'une séquence $[\pm 45^\circ]_s$

Les Tableau 24 et Tableau 25 résument les propriétés de ces séquences pour les deux matériaux.

	Nombre d'échantillons testés	Valeurs mesurées
σ_{12} (MPa)	4	$90,1 \pm 12$
G_{12} (GPa)	4	$6,3 \pm 0,41$
ε_{12} (%)	4	$3,08 \pm 0,83$

Tableau 24 : Récapitulatif des résultats des essais de traction sur séquences $[\pm 45^\circ]_s$ pour le Carbostamp™ PA 12

	Nombre d'échantillons testés	Valeurs mesurées
σ_{12} (MPa)	4	$98,2 \pm 9,3$
G_{12} (GPa)	4	$6,8 \pm 0,41$
ε_{12} (%)	4	$3,34 \pm 0,79$

Tableau 25 : Récapitulatif des résultats des essais de traction sur séquences $[\pm 45^\circ]_s$ pour le Carbostamp™ PA 6

En parallèle des essais de traction à rupture, des essais de charge-décharge sont réalisés sur ces séquences. Ils consistent à imposer une succession de cycles par incrément de 10 MPa jusqu'à rupture. Entre chaque cycle, un temps de maintien à contrainte nulle est observé pour permettre au matériau de relaxer les contraintes (15 minutes sur cette courbe). La Figure 62 montre la courbe contrainte-déformation obtenue au cours de cet essai.

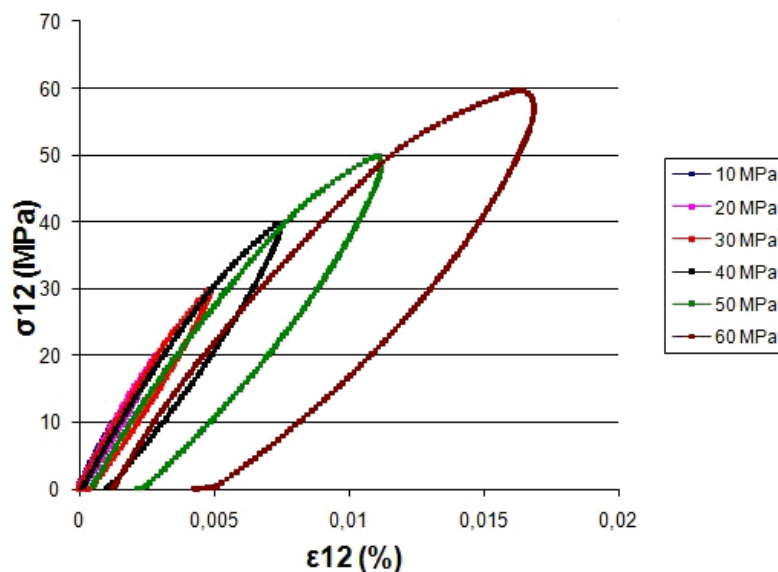


Figure 62 : Chargement répétitif progressif d'une éprouvette $[\pm 45]_s$ (exemple d'une éprouvette de Carbostamp™ PA 12)

Avec l'augmentation de la contrainte maximale imposée, il apparaît la formation d'une boucle d'hystérésis de plus en plus ouverte. En parallèle, le matériau présente une déformation résiduelle de plus en plus importante, qui ne s'atténue pas complètement avec le temps de maintien à contrainte nulle. Ces observations sont imputables dans un premier temps au caractère viscoplastique de la matrice. En effet, il se produit une plastification de la matrice. A l'approche de la rupture de l'échantillon, elles peuvent être liées à l'apparition d'endommagements. L'étude de Petitpas ^[125] avait mis en évidence des résultats similaires pour des composites fibres de carbone / résine époxy. L'étude de ces endommagements et de l'évolution des déformations résiduelle sera abordée dans le chapitre suivant.

3.2.4. Essais de torsion en rhéologie dynamique (séquence [0]₄)

Des essais de torsion en rhéologie dynamique sont réalisés sur des éprouvettes parallélépipédiques ($50 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$) avec orientation longitudinales des fibres. Ces essais sont réalisés à l'aide du Rhéomètre ARES (TA instrument). Ces essais permettent d'évaluer le module de cisaillement G_{23} mais aussi de visualiser la température de transition vitreuse de la phase amorphe de la matrice.

Deux types d'essais sont réalisés. Dans un premier temps, un balayage en déformation est effectué. L'échantillon est soumis à une plage de déformation (de 0.001 à 2%) à température et fréquence fixées (25°C et 1 rad/s). Cet essai permet de déterminer d'une part le module de cisaillement G_{23} et d'autre part de déterminer la plage de déformation pour laquelle, le matériau est considéré en régime linéaire.

La Figure 63 présente les courbes montrant l'évolution du module élastique G'_{23} en fonction de la déformation imposée pour les deux matériaux. A cette température (température inférieure à la température de transition vitreuse de la matrice), le caractère élastique est dominant. Par ailleurs, l'essai est réalisé sur un domaine de faibles déformations. La reprise des efforts est donc assurée par la partie élastique. Il apparaît logique de considérer que le module de cisaillement est équivalent au module élastique. Ceci est confirmé par le fait que le module complexe G^* se superpose parfaitement au module élastique.

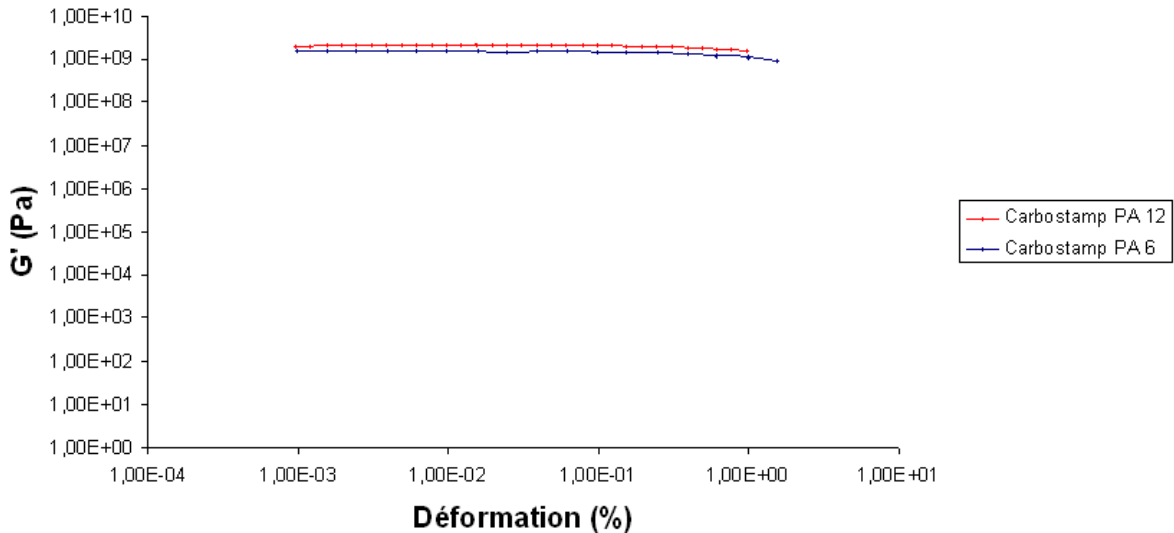


Figure 63 : Evolution des modules d'élasticité des matériaux d'étude (essais de torsion en rhéologie dynamique, $f=1$ rad/s, $T=25^{\circ}\text{C}$, balayage en déformation de 0,001 à 2%)

D'après cette courbe, il est possible de déterminer les valeurs du module de cisaillement G_{23} pour les deux matériaux. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 26.

Matériau	G_{23} (GPa)
Carbostamp TM PA 12	1,96
Carbostamp TM PA 6	1,95

Tableau 26 : Modules de cisaillement dans le plan 1-3

Cette courbe met également en évidence le domaine de déformation pour lequel le module est constant. Il est alors possible de soumettre ce matériau à un balayage en température à une fréquence fixée (1 rad/s) en lui imposant une déformation appartenant à ce domaine. Il s'agit du deuxième essai réalisé. La déformation choisie est 0,1%. Les Figure 64 et Figure 65 montrent les évolutions obtenues pour les modules de conservation et de perte en fonction de la température respectivement pour le CarbostampTM PA 12 et le CarbostampTM PA 6.

Sur ces courbes, pour les deux matériaux, il est possible d'observer une chute brutale des modules de conservation et de perte à partir d'une certaine température (supérieure à 170°C pour

le Carbostamp™ PA 12 et supérieure à 210°C Carbostamp™ PA 6). Cette chute est liée à une perte de cohésion associée à la fusion de la matrice. La visualisation des températures de fusion des matrices est rendue possible grâce à la présence des fibres.

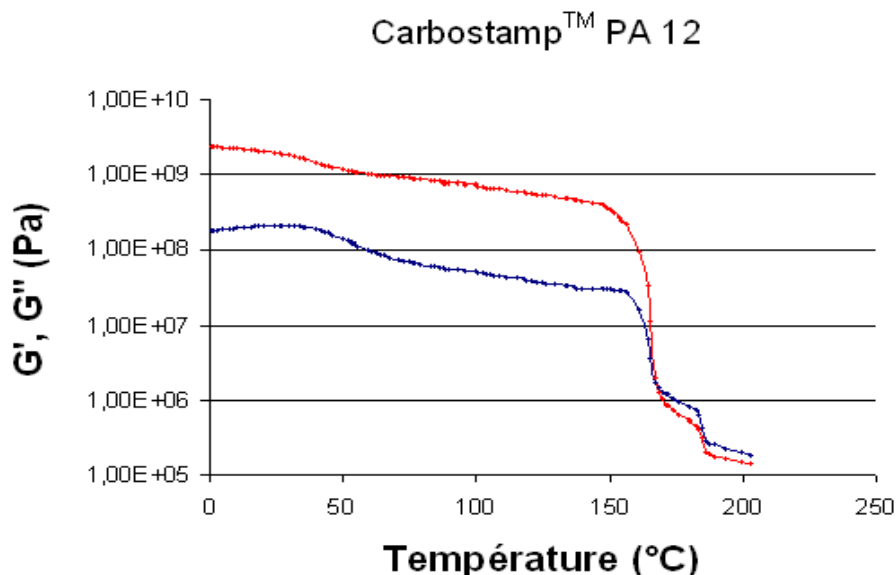


Figure 64 : Evolution des modules de conservation et de perte lors d'un balayage en température pour le Carbostamp™ PA 12

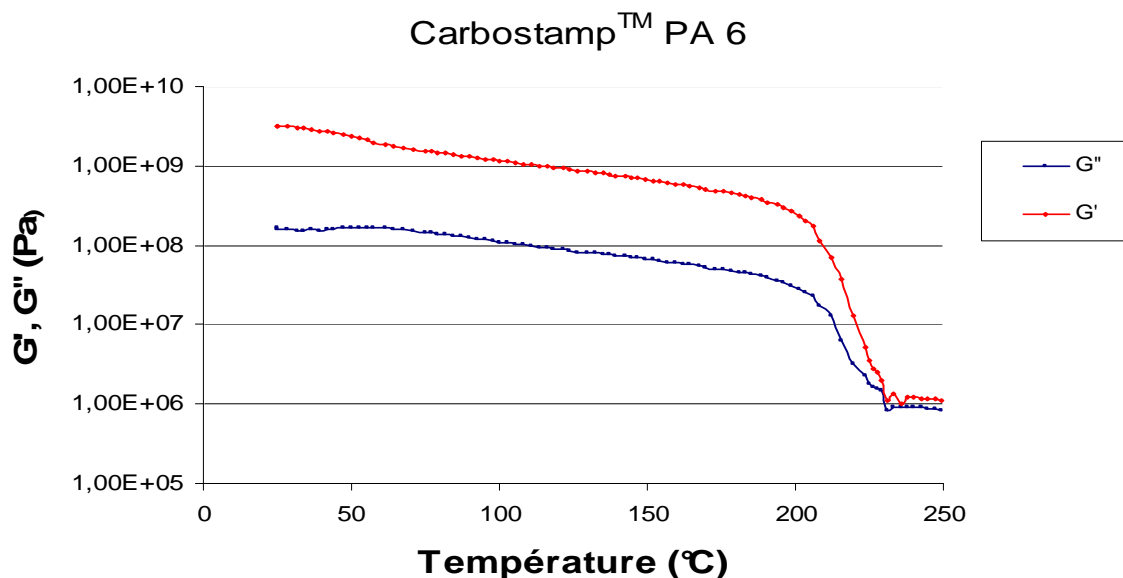


Figure 65 : Evolution des modules de conservation et de perte lors d'un balayage en température pour le Carbostamp™ PA 6

Par ailleurs, il apparaît un autre point particulier, pour lequel les modules de conservation et de perte présentent respectivement un point d'inflexion et un maximum. Cette singularité peut être assimilée au passage de la température de transition vitreuse. Cette température était difficile

à déterminer par analyse enthalpique différentielle en raison du caractère fortement semi-cristallin des matrices et du fort taux de renforts fibres de carbone. Le Tableau 27 résume les valeurs mesurées sur ces courbes.

Matériau	Nombre d'échantillons testés	Valeurs mesurées en torsion (°C)	Valeurs fournisseurs (°C)
Carbostamp™ PA 12	5	30,3 ± 1,4	37°C
Carbostamp™ PA 6	5	51,4 ± 2	50°C

Tableau 27 : Valeurs de température de transition vitreuse mesurées en rhéologie dynamique par torsion

La valeur mesurée pour le Carbostamp™ PA 12 présente un écart par rapport aux données fournisseurs contrairement à celle obtenue pour le Carbostamp™ PA 6, qui est conforme aux attentes. Pour les deux matériaux, ces températures sont basses et on peut se demander si cela peut être pénalisant pour les applications souhaitées.

Dans son étude de fatigue thermomécanique sur des multicouches polymère/composite (polyuréthane/composite fibres de carbone matrice époxy) pour des applications réservoir de stockage d'hydrogène de type IV, Bertin^[127] avait mis en évidence que lorsque la surface du liner polymère était exposé à un gaz à une température de 150°C la coque composite « voyait » une température comprise entre 35 et 45°C. Des études similaires n'ont pas été réalisées en considérant le polyamide 6 comme matériau constitutif du liner. Si les propriétés barrières thermique d'un liner polyamide 6 sont similaires à celles d'un liner polyuréthane, la probabilité pour le composite d'atteindre une température supérieure à la température de transition vitreuse de la matrice est réduite.

D'autre part, il faut également tenir compte du caractère semi-cristallin des matrices, en particulier celui du polyamide 12 qui est fortement marqué. Les zones cristallines ont une contribution importante dans les propriétés mécaniques de la matrice et elles assurent cette fonction jusqu'à la température de fusion. Un dépassement de la température de transition vitreuse de la matrice ne devrait pas avoir des conséquences importantes sur les propriétés mécaniques du composite.

3.2.5. Exploitation des résultats et définition des comportements des matériaux

Le comportement du matériau non endommagé a été supposé élastique linéaire isotrope transverse.

$$\{\sigma\} = [C]\{\varepsilon\} \Leftrightarrow \{\varepsilon\} = [S]\{\sigma\} \quad \text{Eq I-2}$$

Avec [C], le tenseur des rigidités et [S] le tenseur de souplesse.

En notation de Voigt, le tenseur des souplesses s'écrit :

$$[S] = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2(1+\nu_{23})}{E_2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \quad \text{Eq I-3}$$

Toutes les grandeurs nécessaires à la détermination de ce tenseur ont été déterminées à l'aide des essais décrits précédemment excepté le coefficient de Poisson ν_{23} . Ce dernier sera par la suite pris égal 0.38 (valeur pour une matrice epoxy). Il est par conséquent aisé de calculer le tenseur des souplesses. Le tenseur des rigidités correspond à la matrice inverse du tenseur des souplesses. Pour les deux matériaux de l'étude, les tenseurs des rigidités sont donc les suivants.

Pour le Carbostamp™ PA 12	Pour le Carbostamp™ PA 6
$[C] = \begin{bmatrix} 1142351930 & 1930 & 0 & 0 & 0 \\ 1930 & 4357 & 1676 & 0 & 0 & 0 \\ 1930 & 1676 & 4357 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2000 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6300 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6300 \end{bmatrix}$	$[C] = \begin{bmatrix} 1177392898 & 2898 & 0 & 0 & 0 \\ 2898 & 6967 & 2692 & 0 & 0 & 0 \\ 2898 & 2692 & 6967 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2000 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6800 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6800 \end{bmatrix}$

Dans ce premier chapitre, les propriétés mécaniques des constituants ont été déterminées. Les fibres présentent un comportement linéaire élastique, alors que les matrices ont un comportement plastique non linéaire. Pour la suite de l'étude, il apparaît important de préciser le caractère ductile de la matrice PA 12 et le caractère fragile de la matrice PA 6.

Dans un second temps, un procédé de mise en œuvre par thermo-compression a été mis au point en se basant sur de nombreuses analyses préalables. Ce procédé permet de fabriquer les échantillons nécessaires à la caractérisation mécanique du pli unidirectionnel.

Cette caractérisation est réalisée à l'aide d'essais de traction sur différentes séquences ($[0^\circ]_4$, $[90^\circ]_8$, $[\pm 45]_s$). Les deux premières séquences présentent un comportement élastique quasi linéaire, alors que la troisième présente un comportement non linéaire. L'essai sur la séquence $[90^\circ]_8$ a mis en évidence la faiblesse de l'interface fibre/matrice pour les deux matériaux.

Ces trois essais ont en outre permis de construire le tenseur des rigidités. Pour les deux composites, nous supposons à l'état initial que le comportement est élastique linéaire isotrope transverse. Les coefficients du tenseur dépendent ainsi des modules d'Young dans les trois directions, des modules de cisaillement dans chaque plan et des coefficients de Poisson dans ces plans.

Les efforts vont être à présent focalisés sur l'étude des mécanismes d'endommagement de ces structures.

**Chapitre II : Etude des mécanismes
d'endommagement des composites
fibres de carbone / matrice polyamide**

L'objectif de cette seconde partie est d'étudier les mécanismes d'endommagement des matériaux composites à matrice polyamide, c'est-à-dire d'en déterminer les principales caractéristiques (évolution, cinétique, seuil...) et de quantifier leur impact sur les propriétés mécaniques des structures.

Les trois principaux modes d'endommagement des composites sont envisagés et étudiés successivement. Il s'agit de la fissuration matricielle, du délaminage inter-ply et de la rupture des fibres.

Pour chaque mécanisme, des choix concernant la séquence étudiée, le mode de sollicitation imposé et le moyen de suivi de l'endommagement sont effectués. Ensuite, les cinétiques et les caractéristiques de l'endommagement sont déterminées. Enfin, les conséquences sur les propriétés mécaniques sont évaluées et analysées en lien avec les objectifs de l'étude.

1. Etude de l'endommagement par fissuration matricielle transverse en traction pure (mode I)

Le premier mode d'endommagement étudié dans cette partie est l'endommagement par fissuration transverse sous sollicitation en traction pure ou mode I.

1.1. Protocole de suivi expérimental de la fissuration transverse en traction pure

Pour suivre l'évolution de l'endommagement par fissuration intralaminare, des essais de traction ont été réalisés à l'aide d'une machine Instron munie d'une cellule de force de 100 kN sur des stratifiés de séquence $[0^{\circ}_2, 90^{\circ}_2]_s$. En effet, comme cela a été évoqué dans l'étude bibliographique, ce type de séquence est connu pour développer majoritairement de l'endommagement par fissuration intralaminare localisée dans les plis orientés à 90° . C'est pour cette raison, qu'ils sont couramment employés.

Les éprouvettes choisies sont de géométrie rectangulaire (dimensions $270 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$). Elles sont découpées dans des plaques mises en œuvre par thermo-compression conformément au procédé présenté dans le chapitre précédent. La préparation des éprouvettes, c'est-à-dire le collage des talons et la préparation préalable des surfaces, est également identique à celle présentée dans ce même chapitre.

La sollicitation imposée est de type chargement/déchargement répétés avec incrément de charge de 50 MPa. Pour chaque niveau de chargement, le cycle présente deux étapes. La première étape permet l'enregistrement du comportement du matériau et la création de fissures. La seconde étape, un palier à une charge inférieure à celle appliquée pour ne pas créer de

nouvelles fissures, permet de rouvrir les fissures facilitant leur observation (Figure 66). La durée du palier correspond à la durée d'observation des fissures.

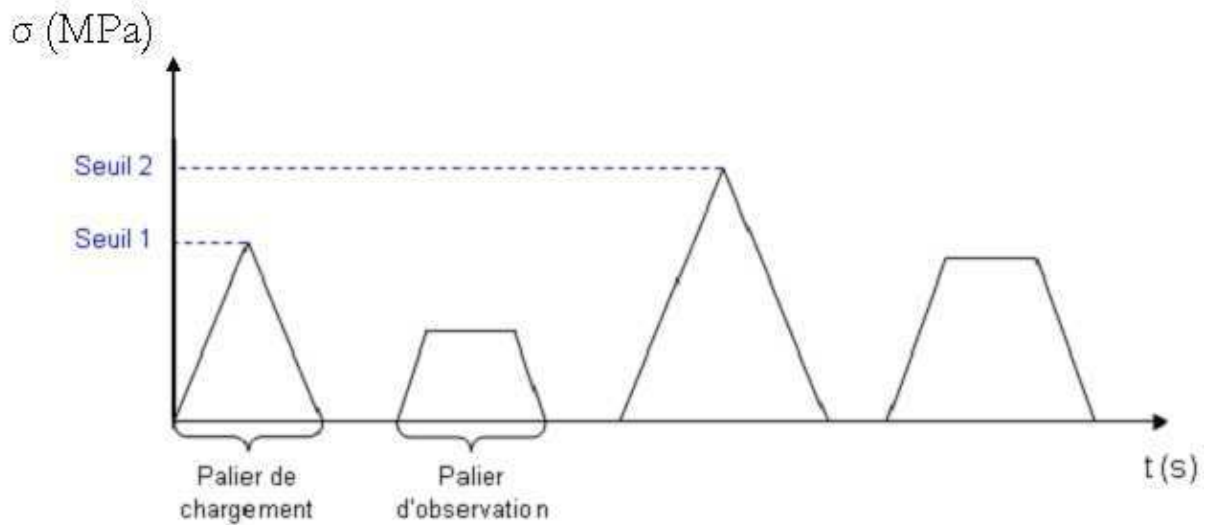


Figure 66 : Schéma de chargement imposé pour le suivi de l'endommagement par fissuration transverse

Le pilotage est effectué en force. La vitesse de chargement est égale à 3,5 MPa/s.

Un extensomètre avec une longueur de jauge de 25 mm a été utilisé pour mesurer l'allongement longitudinal alors qu'une jauge de déformation a été employée pour mesurer la déformation transverse (Figure 67). Ainsi, les évolutions de la contrainte en fonction de la déformation longitudinale et de la déformation transverse ont été suivies et enregistrées en fonction du temps.

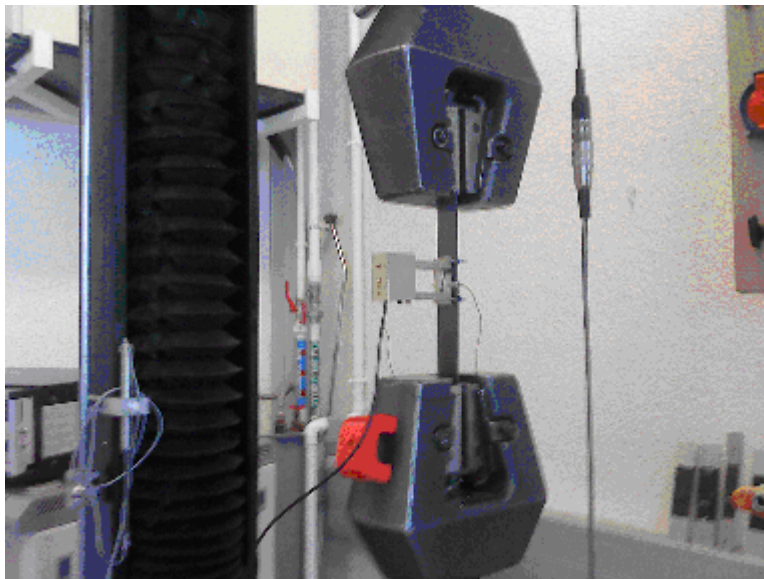


Figure 67 : Vue générale du dispositif expérimental de traction avec positionnement de l'extensomètre

L'observation des fissures transverses est suivie en cours d'essais (in situ), plus précisément lors des paliers, à l'aide d'une caméra munie d'un grossissement optique. L'observation a lieu sur un bord libre de l'éprouvette qui a été préalablement poli. L'ensemble du dispositif caméra-grossissement optique est monté sur une colonne permettant des déplacements dans les trois directions et ainsi de visualiser l'ensemble du champ de l'éprouvette. La Figure 68 présente un schéma et une photographie de ce montage.

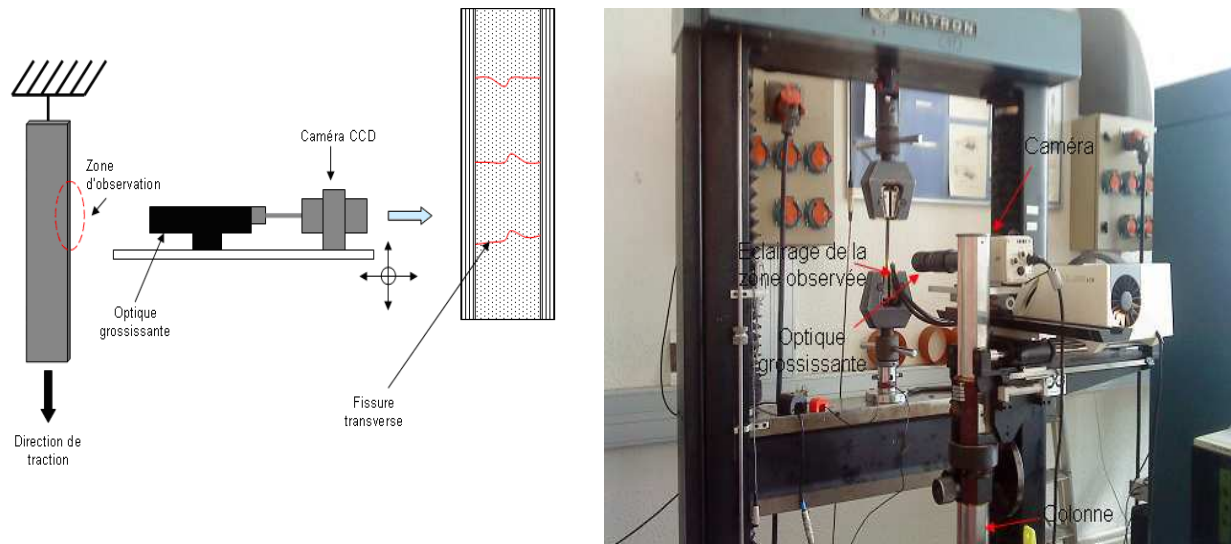


Figure 68 : Schéma et photographie du montage pour l'observation des fissures intralaminaires sur une séquence de $[0^\circ, 90^\circ]_s$

Les fissures sont observées et comptabilisées sur une zone de longueur environ égale à 70mm. Le relevé du nombre de fissures pour chaque palier de chargement permettra d'établir la cinétique d'endommagement par fissuration transverse.

Cette méthode permet seulement une identification de l'endommagement au niveau des bords libres de l'échantillon.

1.2. Caractéristique et cinétique de la fissuration transverse en traction pure

Les caractéristiques propres à ce mode d'endommagement sont mises en évidence pour les matériaux de l'étude. Son développement se traduit par l'apparition, dans les plis orientés à 90° , d'un réseau de fissures parallèles aux fibres et perpendiculaires à la direction de sollicitation. Aucune fissure n'est observée dans les plis à 0° . Les fissures sont majoritairement traversantes sur toute la largeur du pli (Figure 69). Néanmoins, la direction de ces fissures peut être déviée par des porosités ou des zones pauvres en matrice initialement présentes dans le pli (Figure 69). Ces défauts ne semblent pas jouer le rôle de sources préférentielles d'initiation, c'est-à-dire qu'il n'a été observé aucune fissure ayant pour origine un de ces types de défauts.

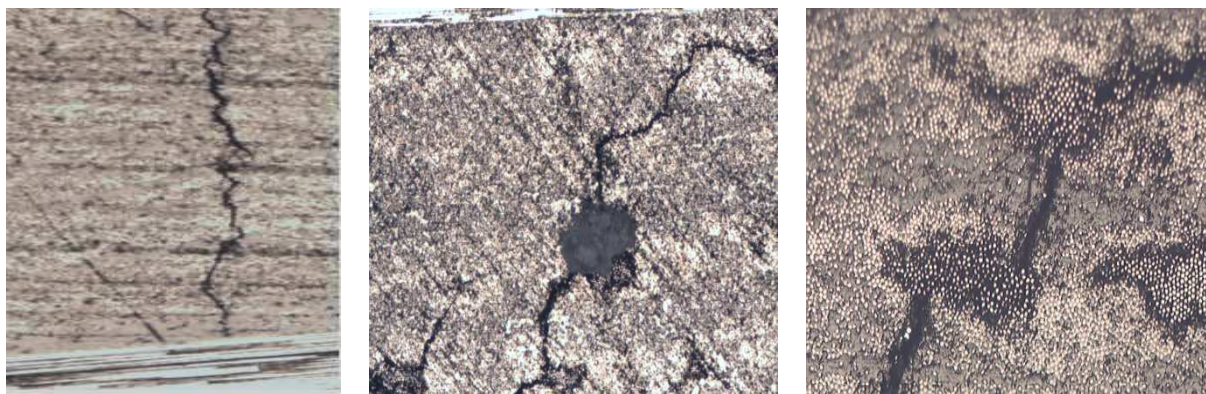


Figure 69 : Orientation d'une fissure dans les plis à 90° sans obstacle (x10, photo de gauche), en présence d'une porosité (x10 photo du centre), en présence d'une zone pauvre en matrice (x10, photo de droite)

La densité de fissures dans les plis est mesurée en comptabilisant les fissures sur une longueur donnée, c'est-à-dire qu'elle est calculée en divisant le nombre de fissures observées par la distance d'observation. Elle s'exprime donc en mm^{-1} .

Cette densité est évaluée à chaque palier de chargement. Le tracé de l'évolution de la densité de fissures d (nombre de fissures / mm) en fonction de la contrainte appliquée représente la cinétique d'endommagement par fissuration intralaminare. Les courbes des essais réalisés et les courbes moyennes associées sont représentées sur la Figure 70 et la Figure 71 respectivement pour le Carbostamp™ PA 12 et le Carbostamp™ PA6.

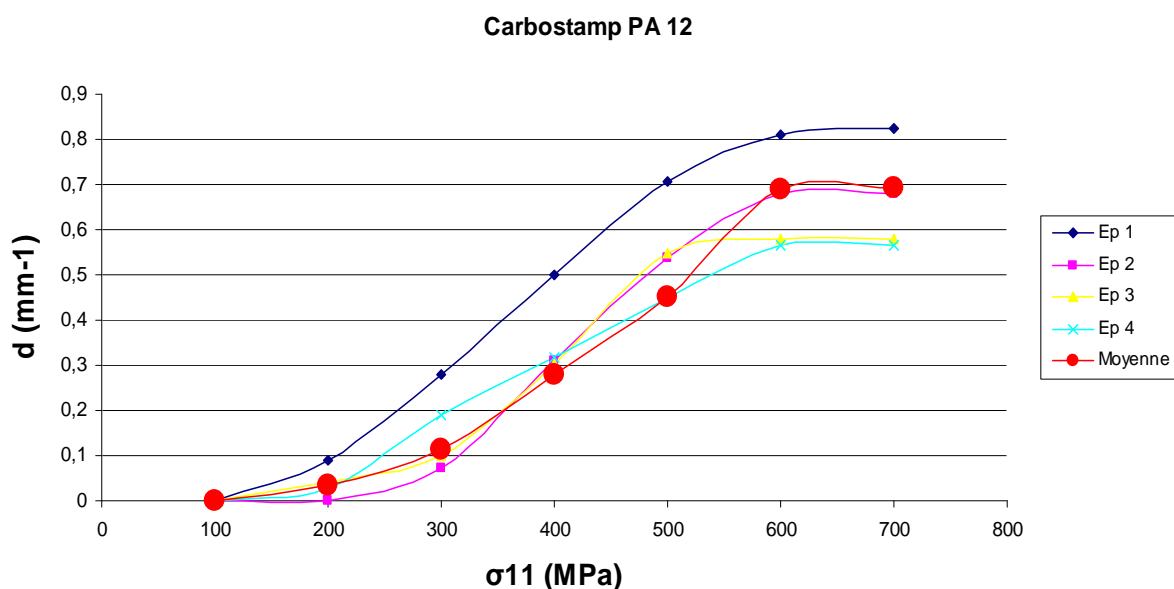


Figure 70 : Courbes expérimentales d'évolution de la densité de fissures, d , au cours du chargement imposé pour un stratifié $[0^\circ_2, 90^\circ_2]_s$ de Carbostamp™ PA 12

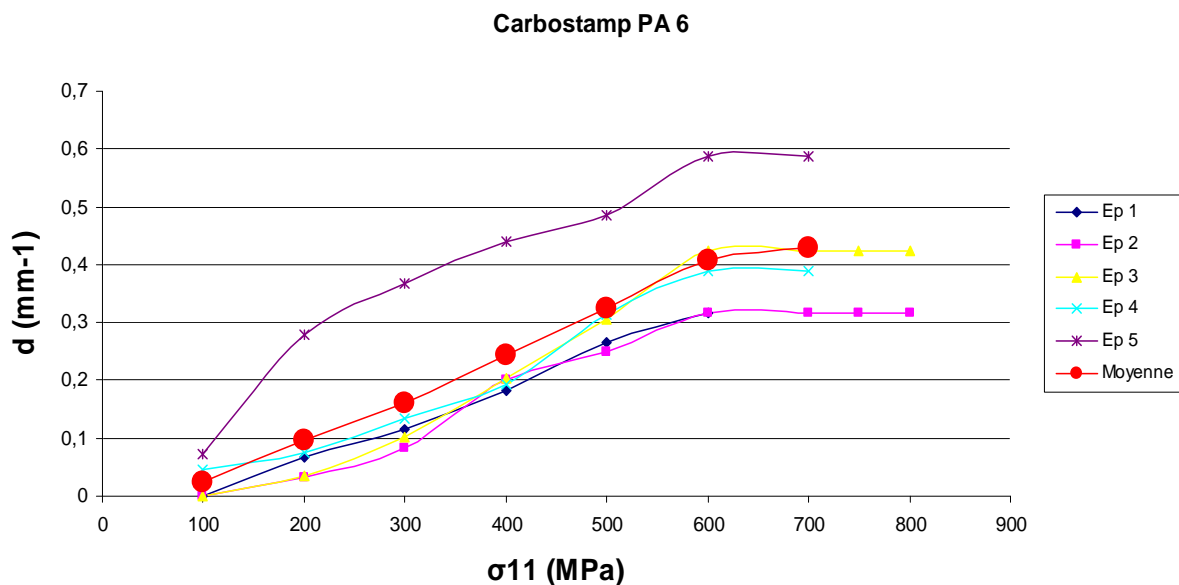


Figure 71 : Courbes expérimentales de l'évolution de la densité de fissures d au cours du chargement imposé pour un stratifié $[0^\circ_2, 90^\circ_2]_s$ de CarbostampTM PA 6

A l'observation des courbes, il apparaît que cet endommagement est bien progressif. Il existe une dispersion relativement importante des courbes de densité entre différents essais. Ces écarts peuvent être liés à la présence de défauts précédemment évoqués ou à la présence initiale de fissures. Ces fissures ont pu apparaître lors de l'étape de mise en œuvre ou lors de la découpe des éprouvettes. Elles sont observées et décomptées avant tout chargement.

La forme générale de la courbe cinétique est identique pour les deux matériaux étudiés (courbe de type sigmoïde). Elle peut être découpée en trois étapes :

- une première étape, au-delà d'un seuil de chargement compris entre 150 et 200 MPa, au cours de laquelle commencent à apparaître les fissures,
- une seconde étape correspondant à une augmentation rapide et continue de la densité de fissures,
- et enfin, une dernière étape correspondant à une stabilisation de l'état de fissuration à partir de 600 MPa (seuils communs aux deux matériaux).

Ces cinétiques sont en accord avec des observations qui avait été faite précédemment sur des structures composites fibres de carbone / matrice époxy ^[126]. En effet, pour les matériaux à matrice époxy, les courbes cinétiques présentent également une forme de sigmoïde. Les seuils d'amorçage sont plus élevés. Ceci paraît logique si l'on considère que la résistance de l'interface fibre / matrice est plus élevée que celle des matériaux de l'étude. Les densités de fissures à saturation sont quant à elles du même ordre de grandeur (entre 0,6 et 1 pour les composites à matrice époxy).

L'état de saturation atteint lors de la dernière étape se maintient jusqu'à la rupture du composite. La ruine du matériau est atteinte avec l'apparition d'autres modes d'endommagement. En effet, pour un chargement supérieur à 700 MPa, des fissures longitudinales et des délaminages en pointe des fissures transverses initiées lors des chargements inférieurs apparaissent (Figure 72). Ces endommagements croissent et la rupture finale du stratifié a lieu lorsque les fibres des raidisseurs (plis à 0°), rompent.

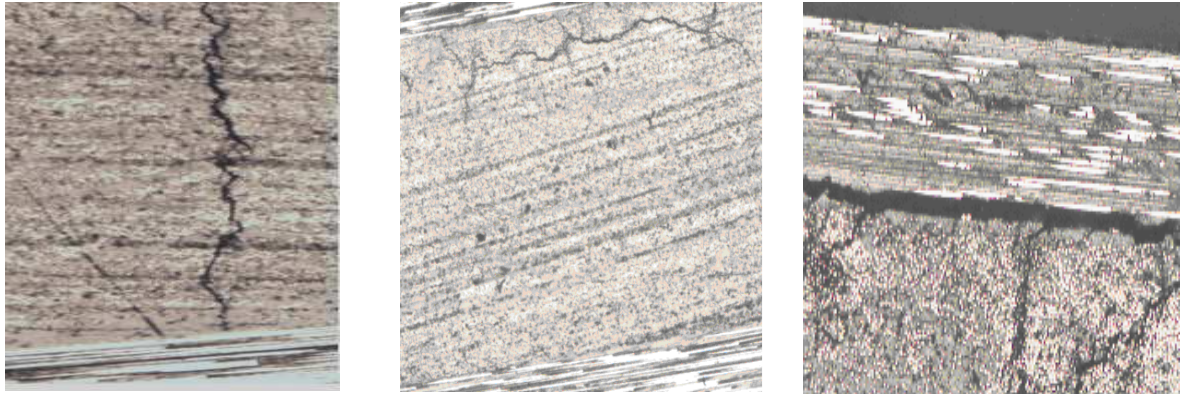


Figure 72 : Développement des endommagements lors d'un chargement/déchargement répété progressif d'une séquence $[0^{\circ}_2, 90^{\circ}_2]_s$ -apparition de fissures transverses ($150 \text{ MPa} < \sigma < 600 \text{ MPa}$), apparition de fissures longitudinales et de délaminage ($\sigma > 700 \text{ MPa}$)

La comparaison entre les deux matériaux montre des similitudes et des différences (Figure 73).

Les seuils d'initiation sont du même ordre. La cinétique d'amorçage semble être plus rapide pour le CarbestampTM PA 6 et l'évolution suit ensuite un régime linéaire. L'évolution de la densité de fissures pour le CarbestampTM PA 12 suit quant à elle un régime exponentiel. Enfin, le CarbestampTM PA 12 présente une densité de fissures à saturation plus élevée que son homologue.

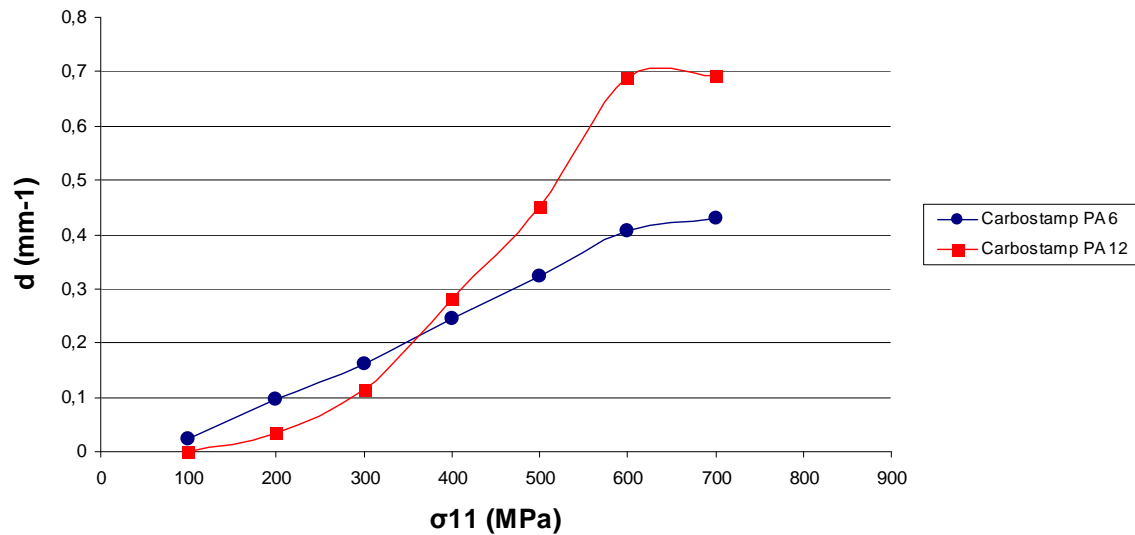


Figure 73 : Comparaison des courbes d'évolution de la densité de fissure au cours du chargement imposé du Carbostamp™ PA 12 et du Carbostamp™ PA 6

Pour expliquer cette différence, des simulations numériques ont été réalisées. Elles visent à déterminer l'état de contrainte au centre du pli à 90°.

Le principe de ce calcul se base sur le mécanisme de fissuration multiple tel qu'il a été décrit par Garret ^[106] ou Peters et Chou ^[127]. Lorsqu'une fissure intralaminare est créée, la force de traction imposée au pli fissuré n'est plus transmise à travers la fissure. La Figure 74 représente les courbes de traction théoriques notées σ_{xx} au niveau des plis à 90° suivant la direction x (direction des fibres dans les plis « raidisseurs » à 0°).

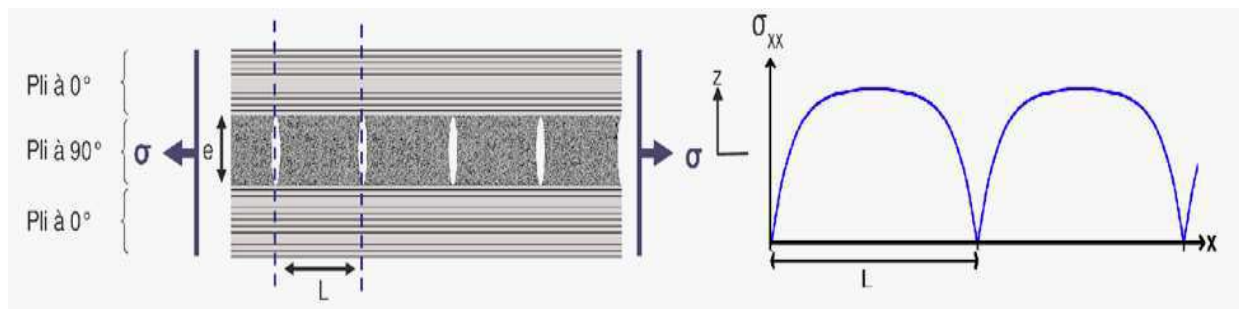


Figure 74 : Schéma de tracé de la courbe de contrainte de traction théorique le long de l'axe x, au niveau du pli à 90°; zones de transfert de charges

Ces contraintes de traction sont nulles aux niveaux des fissures. Cependant les efforts sont localement repris par les raidisseurs. En s'éloignant de la fissure suivant l'axe x, un mécanisme de transfert de charge essentiellement localisé aux interfaces permet au pli à 90° de reprendre peu à peu les efforts. La contrainte suivant l'axe x augmente jusqu'à atteindre un maximum à une certaine distance de la fissure. Une nouvelle fissure peut alors apparaître de manière aléatoire, dans la zone où la contrainte est maximale.

Les simulations numériques visant à déterminer l'état de contrainte dans le pli à 90° pour les deux matériaux d'étude sont réalisées à l'échelle mésoscopique (c'est-à-dire l'échelle distinguant les couches de différentes orientations) sur un volume élémentaire représentatif (VER) présentant une fissure en son centre (Figure 75), en utilisant le logiciel ZeBuLoN. Ce type de VER a été utilisé à de nombreuses reprises par Renard ^[105, 128, 129] et al. pour la modélisation de l'endommagement par fissuration transverse et l'influence sur les propriétés mécaniques du pli. Le modèle développé, notamment l'approche méso-macro, sera décrit en détail dans le chapitre IV.

Le type d'éléments finis utilisé est c3d8 (Figure 75). Le comportement des matériaux est considéré comme élastique linéaire isotrope transverse et les matrices de rigidité sont celles qui ont été déterminées dans le chapitre I. La matrice de rigidité dans le pli à 90° est calculée à l'aide des formules de changement de base.

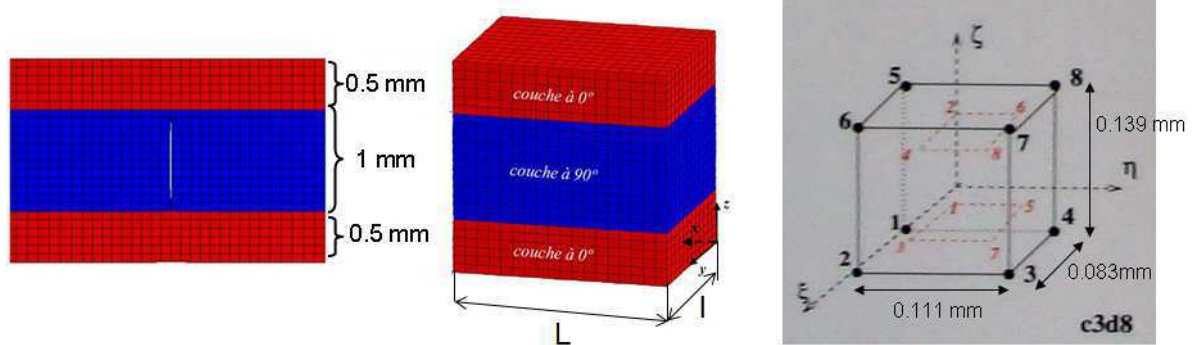


Figure 75 : Description du Volume élémentaire représentatif du matériau endommagé et des dimensions de l'élément fini utilisé

Ce VER possède une microstructure périodique dans deux directions de l'espace (x et y). Il subit un déplacement imposé égal à 1%. Les conditions aux limites sont telles que :

- les nœuds du plan $x=0$ et $x=L$ ont le même déplacement,
- les nœuds du plan $y=0$ et $y=l$ ont le même déplacement
- les nœuds des plans $z=cste$ ont un déplacement libre

Les courbes des contraintes suivant la direction x , obtenues pour chacun des matériaux avec un élément de longueur $L=20$ mm sont présentés sur la Figure 76.

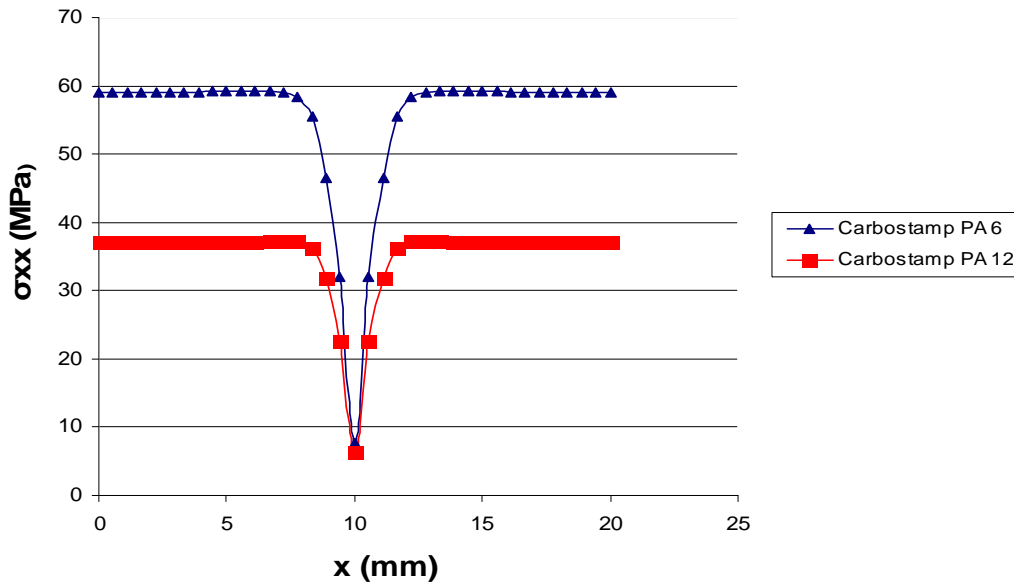


Figure 76 : Evolution de la contrainte théorique suivant l'axe x dans les plis à 90° pour le Carbostamp™ PA 12 et PA 6

La Figure 77 présente quant à elle la courbe d'évolution des contraintes normalisées par la valeur maximale.

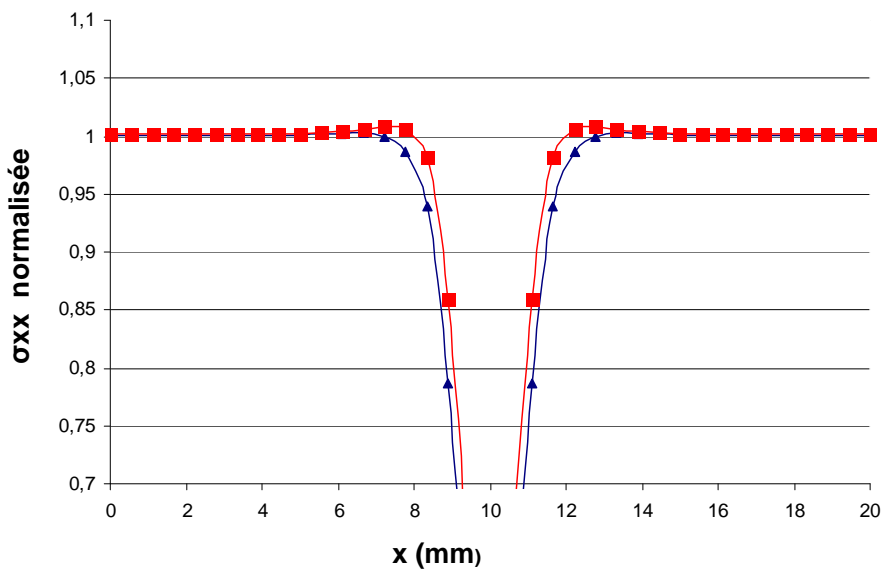


Figure 77 : Evolution de la contrainte théorique normalisée suivant l'axe x dans les plis à 90° pour le Carbostamp™ PA 12 et PA 6

L'observation des valeurs de contraintes montre que la valeur de contrainte à atteindre pour provoquer l'apparition d'une nouvelle fissure est supérieure dans le cas du Carbostamp™ PA 6. Par ailleurs, l'observation des courbes normalisées, montre que la valeur de contrainte seuil est atteinte à plus courte distance dans le cas du Carbostamp™ PA 12. Ces deux observations sont

en parfait accord avec les observations expérimentales. La contrainte seuil, pour laquelle l'apparition d'une nouvelle fissure peut être observée est inférieure et atteinte plus rapidement dans le pli à 90° du Carbostamp™ PA 12. Il a donc une aptitude à fissurer plus rapidement et davantage, ce qui justifie parfaitement la densité de fissures à saturation plus élevée.

D'autres simulations peuvent être réalisées sur ZeBuLoN. Elles consistent à utiliser le même VER mais à en faisant varier la longueur L de l'élément. Ainsi, nous faisons varier la densité de fissures 1/L en supposant que la densité inter fissures est une grandeur homogène (Tableau 28). Cette hypothèse est vérifiée lorsque le nombre de fissures est important mais mise à défaut lorsque peu de fissures sont présentes. L'évolution des contraintes dans les plis à 90° suivant la direction x est alors observée.

L (mm)	20	13	10	5	2	1
d = 1/L (mm ⁻¹)	0,05	0,08	0,1	0,25	0,5	1

Tableau 28 : Equivalence entre la longueur du VER et la variable d'endommagement (densité de fissures)

Les Figure 78 et Figure 79 représentent l'évolution des contraintes dans le pli à 90° pour les différentes tailles de VER considérées respectivement pour le Carbostamp™ PA 12 et le Carbostamp™ PA 6.

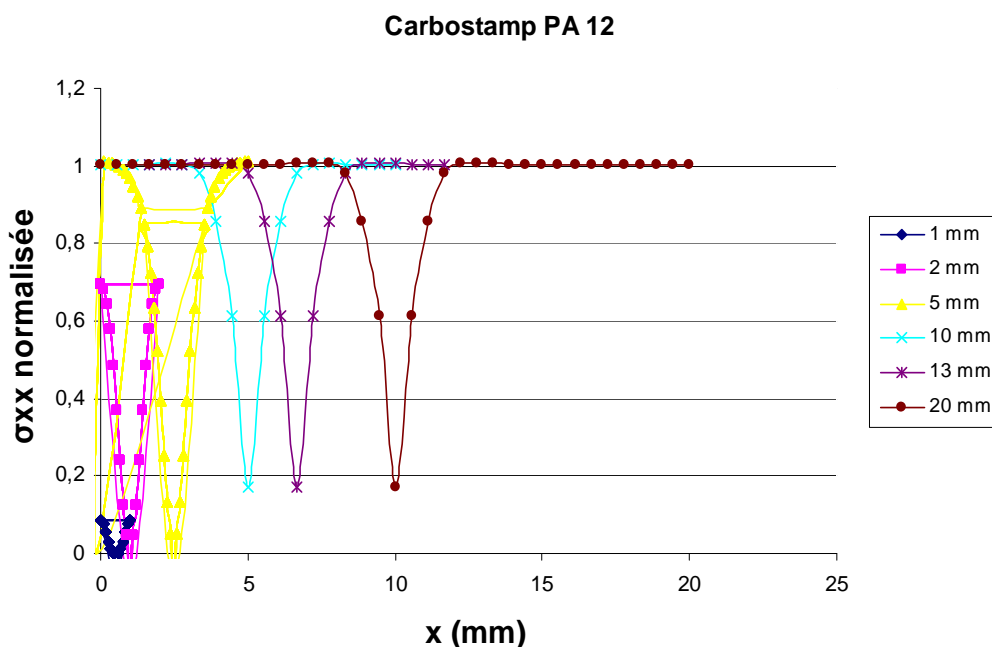


Figure 78 : Evolution de la contrainte dans le pli à 90° pour différentes longueurs de VER, cas du Carbostamp™ PA 12

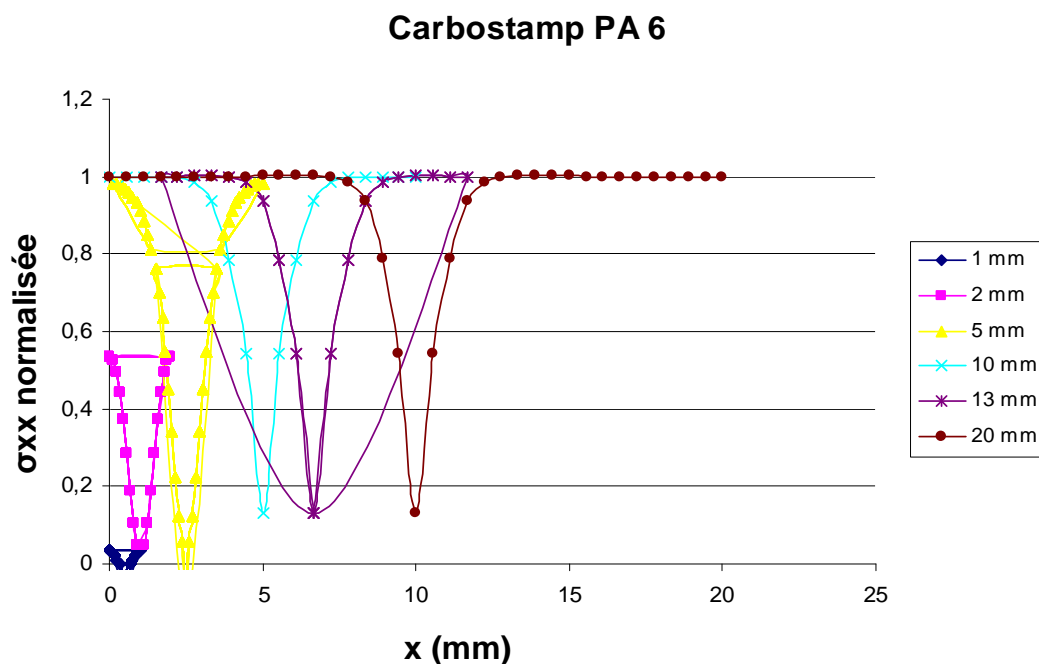


Figure 79 : Evolution de la contrainte dans le pli à 90° pour différentes longueurs de VER, cas du Carbostamp™ PA 6

Pour le Carbostamp™ PA 12, la contrainte seuil, pour laquelle une nouvelle fissure apparaît est atteinte pour des longueurs de VER supérieures ou égales à 5 mm, mais ne l'est pas pour des longueurs inférieures. Pour le Carbostamp™ PA 6, cette contrainte n'est atteinte que dans les cas de longueur de VER supérieure ou égale à 10 mm. Numériquement, nous devrions nous attendre à une densité de fissure à saturation comprise entre 0,2 et 0,5 pour le Carbostamp™ PA 12 et entre 0,1 et 0,2 pour le Carbostamp™ PA 6.

Les simulations numériques sont en accord avec les résultats expérimentaux en ce qui concerne l'observation d'une densité de fissures à saturation plus élevée pour le Carbostamp™ PA 12. En revanche, les valeurs de densité de fissures à saturation obtenues numériquement sont sous estimées (0,69 pour le Carbostamp™ PA 12 et 0,43 pour le Carbostamp™ PA 6). Cela met bien en évidence la faiblesse de l'hypothèse qui suppose une répartition homogène des fissures dans la longueur et ne tient pas compte de la présence de défauts initiaux (porosités, zones pauvres en matrice ou fissures) dans le pli.

Des mesures des distances entre deux fissures consécutives ont été réalisées expérimentalement, lors du suivi en cours d'essai par caméra et microscopie optique. Des statistiques ont été établies (Figure 80).

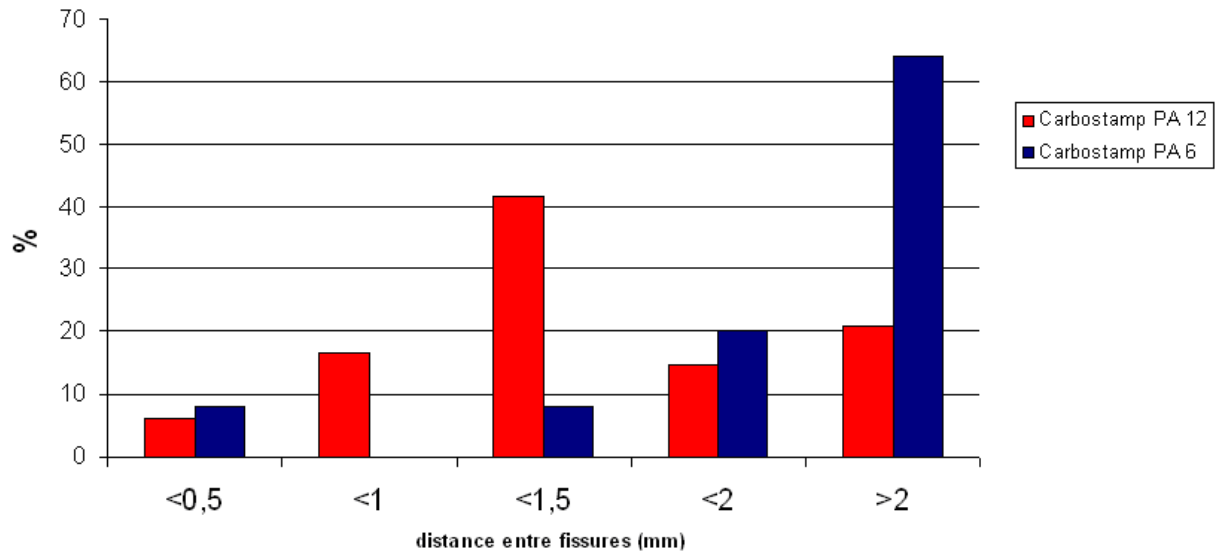


Figure 80 : Histogramme des distances entre deux fissures consécutives pour les deux matériaux étudiés

Celles-ci montrent que la population de distances est relativement dispersée, rendant logiquement perfectible l'hypothèse d'une répartition homogène prise en compte dans la simulation numérique. D'autre part, la population de distances la plus importante correspond à l'intervalle 1-1,5 mm (densité de fissures comprise entre 0,67-1) pour le CarbestampTM PA 12 et 2-4,5 mm pour le CarbestampTM PA 6 (densité de fissures comprise entre 0,22 et 0,5). Les simulations numériques semblent être davantage en accord avec les distances inter fissures expérimentales les plus élevées.

1.3. Influence de l'endommagement par fissuration transverse sur les propriétés mécaniques du stratifié

Parallèlement au suivi des densités de fissures, l'évolution de la rigidité en fonction du chargement imposé (contrainte en MPa) est caractérisée. Cette évolution est quantifiée en mesurant les variations du module du stratifié dans le sens longitudinal (i.e. dans le sens des fibres des plis « raidisseurs » à 0°) pour chaque cycle de charge/décharge imposé. Il s'agit d'un module global tenant compte de la contribution des plis à 0° et à 90°. Une autre représentation possible consiste à suivre l'évolution de ce module longitudinal en fonction de la variable d'endommagement considérée, c'est-à-dire la densité de fissures.

La Figure 81 présente l'évolution du rapport E/E_0 pour les deux matériaux étudiés en fonction de la contrainte imposée, alors que la Figure 82 représente l'évolution de ce même rapport en fonction de la densité de fissures. E représente le module dans le sens longitudinal à un chargement donné alors que E_0 représente le module pour le matériau non sollicité.

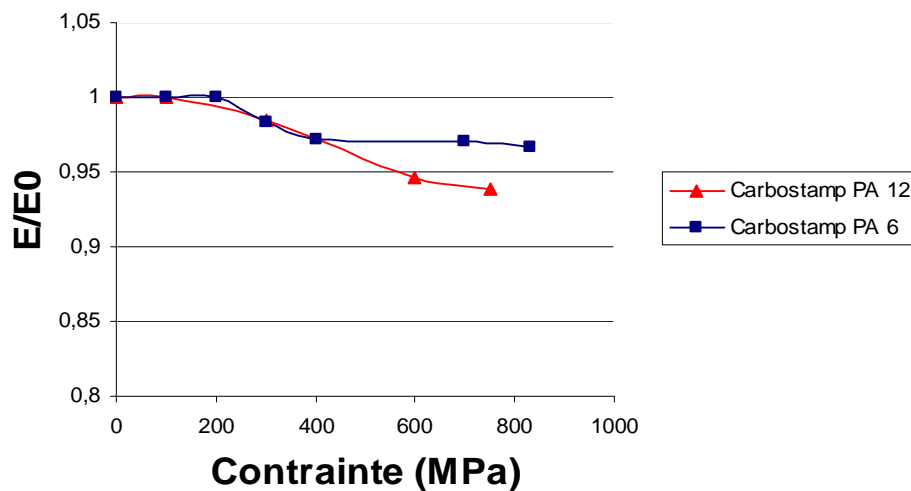


Figure 81 : Evolution de rigidité E/E_0 de stratifiés $[0^\circ_2, 90^\circ_2]_s$ de CarbostampTM PA 12 et CarbostampTM PA 6 en fonction de la contrainte appliquée

L'évolution du module longitudinal en fonction de la contrainte imposée est en bon accord avec l'évolution des densités de fissures expérimentales présentées au paragraphe précédent. La rigidité des deux matériaux commence à baisser lorsque les fissures apparaissent (pour une contrainte imposée de 150-200 MPa). Ensuite, la baisse se poursuit avec l'augmentation de la contrainte, qui coïncide également avec une augmentation de la densité de fissures (Figure 73). Les baisses de rigidité sont relativement proches pour les deux matériaux jusqu'à un chargement imposé égal à 400 MPa. Ceci est logique étant donné que les densités de fissures sont proches. Au-delà de cette valeur, la baisse de rigidité est plus significative pour le CarbostampTM PA 12, la densité de fissure augmentant de manière plus importante pour ce matériau.

La fissuration semble donc être à l'origine de chute de module longitudinal. Cette chute est non linéaire et plus marquée lorsque la densité de fissures augmente.

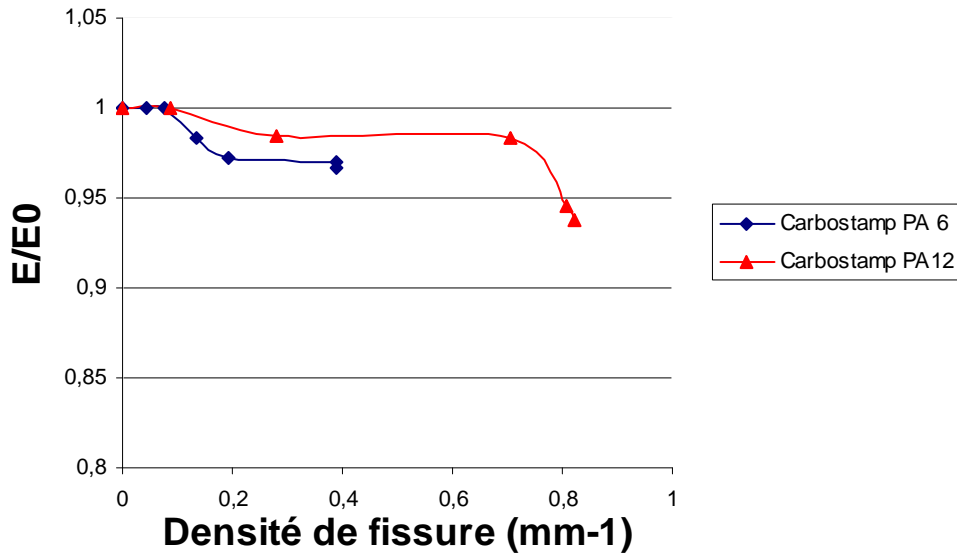


Figure 82 : Evolution de rigidité E/E_0 de stratifiés $[0^\circ_2, 90^\circ_2]_s$ de Carbostamp™ PA 12 et Carbostamp™ PA 6 en fonction de la densité de fissures d

La Figure 82 montre quant à elle que pour une valeur de densité de fissures donnée, la baisse de rigidité est plus importante pour le Carbostamp™ PA 6.

Des simulations numériques sont réalisées avec le logiciel ZeBuLoN pour comparer aux valeurs expérimentales. Numériquement, le module global E correspond au rapport entre la moyenne des contraintes dans le sens longitudinal et la moyenne des déformations dans cette même direction. Les calculs sont réalisés sur les VER présentant une fissure, qui ont été décrits dans le paragraphe précédent. Les six VER de longueur L différentes sont utilisés (Tableau 28). Ainsi, la variable d'endommagement varie.

Le calcul réalisé est identique à celui décrit précédemment. Il consiste à imposer une déformation de 1% à la cellule périodique. Une fois le calcul réalisé, les contraintes et déformations sont relevées en chaque nœud du plan $(0, x, z)$ de coordonnées $x=L$.

La Figure 83 présente les résultats des simulations numériques pour les deux matériaux, alors que la Figure 84 permet de comparer les simulations numériques et les essais expérimentaux pour chacun d'eux.

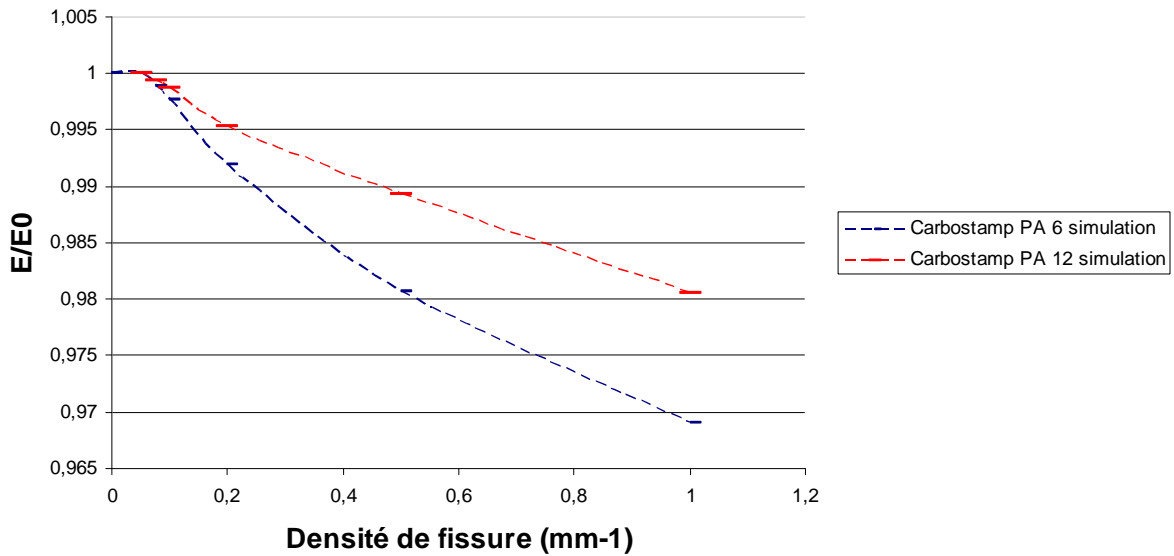


Figure 83 : Comparaison des évolutions de rigidité pour les deux matériaux de l'étude (Simulations numériques, code de calcul ZeBuLoN)

Ces courbes montrent une tendance qui avait déjà été remarquée lors des mesures expérimentales. Pour une densité de fissure donnée, le CarbostampTM PA 6 présente une perte de rigidité plus importante.

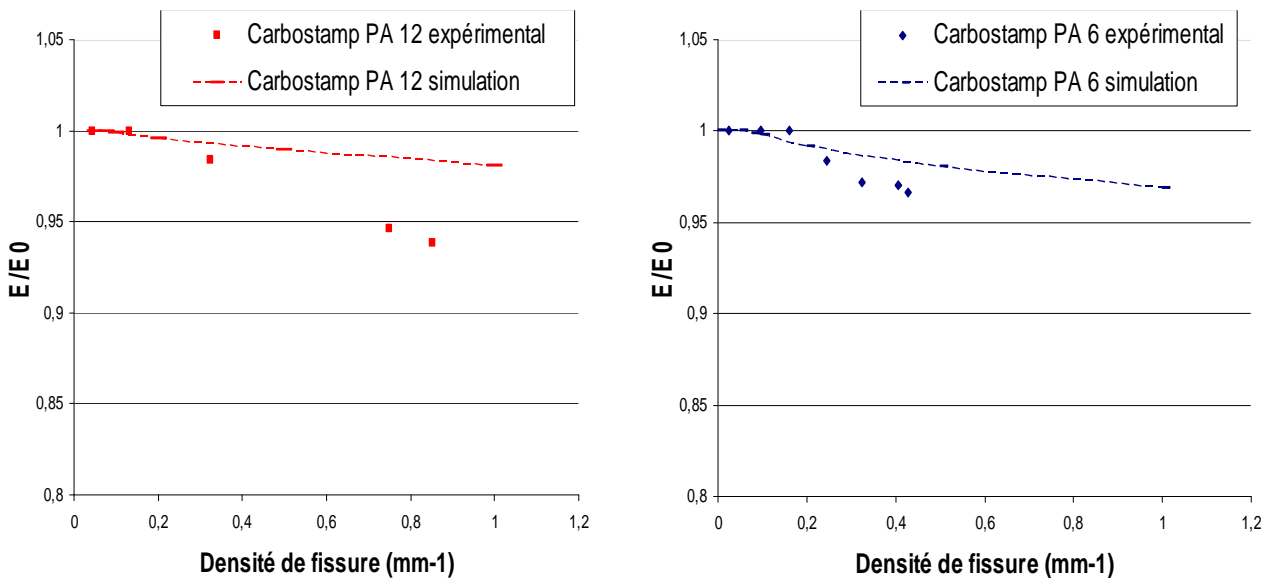


Figure 84 : Comparaison des évolutions de rigidités expérimentales et numériques pour le CarbostampTM PA 12 (courbes de gauche) et le CarbostampTM PA 6 (courbes de droite)

La comparaison entre les essais expérimentaux et les simulations numériques montrent une bonne corrélation pour les faibles valeurs de densité de fissures mais un écart notable pour les valeurs plus élevées. Pour expliquer cet écart, il faut se reporter au paragraphe précédent, plus précisément aux Figure 78 et Figure 79. Selon ces courbes, la contrainte dans le pli à 90° pour

laquelle il y a apparition d'une nouvelle fissure n'est pas atteinte pour une densité de fissures supérieure à 0,2 pour le Carbostamp™ PA6 et supérieure à 0,5 pour le Carbostamp™ PA 12. Au-delà de ces valeurs, les évolutions de rigidité déterminées numériquement peuvent être faussées. Par ailleurs, si on observe les valeurs des déformations en chaque nœud, on se rend compte que lorsque cette « contrainte seuil » n'est pas atteinte, les déformations au sein du pli à 90° ne sont plus homogènes et égales à la déformation imposée de 1 % (Figure 85). D'un point de vue numérique, il semblerait que les plis à 90° ne soit plus en mesure de reprendre les efforts. Cette reprise des efforts est assurée par les plis à 0°. Les plis à 90° ne fissurent plus, en revanche, comme cela a été mis en évidence expérimentalement, les endommagements peuvent se poursuivre avec l'apparition de délaminages et des ruptures de fibres dans les plis à 0°.

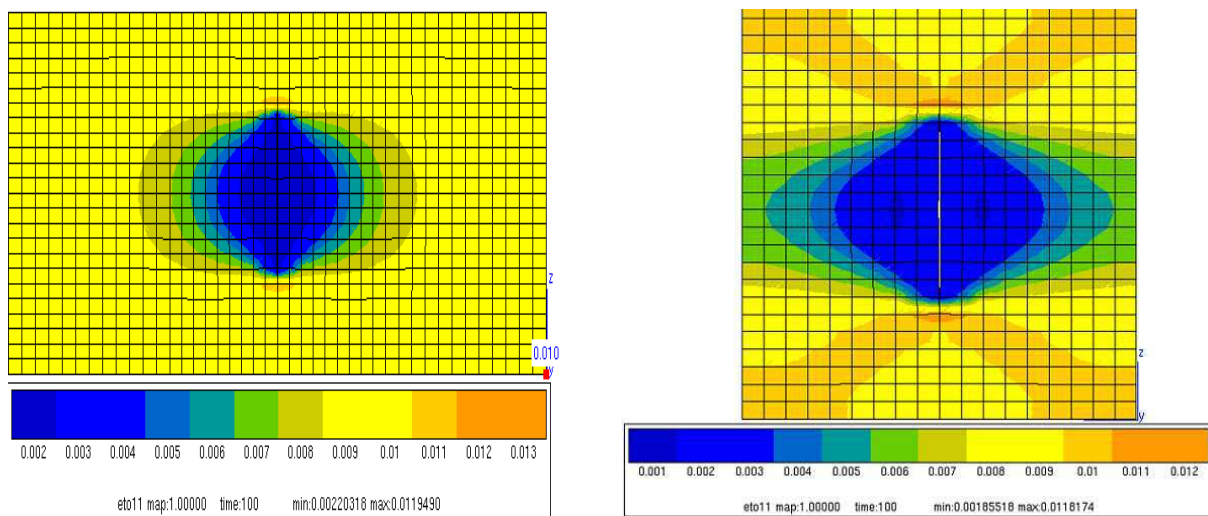


Figure 85 : Mise en évidence de l'hétérogénéité de la déformation aux limites du VER pour le Carbostamp™ PA 12 ; élément L= 5 mm (photo de gauche) et élément L= 2mm (photo de droite)

Au cours de ce paragraphe, il a donc été mis en évidence que la fissuration matricielle dans les plis à 90° d'un stratifié $[0^\circ_2, 90^\circ_2]_s$ est à l'origine d'une diminution du module longitudinal. Des simulations numériques ont permis de retrouver pour de faibles valeurs de densité de fissures les chutes de module mesurées expérimentalement. En revanche, il existe une divergence entre les simulations numériques et les mesures pour des valeurs de densité de fissures plus élevées.

2. Etude de l'endommagement par fissuration matricielle et délaminage sous sollicitation en cisaillement (mode II)

Le paragraphe précédent a présenté l'endommagement d'une couche soumise à un état de traction transversale pur. Le deuxième mécanisme d'endommagement évoqué dans ce chapitre

est la combinaison des fissures transverses en mode II et de délaminages induits par le cisaillement intra couche.

2.1. Protocole de suivi expérimental de la combinaison fissuration transverse/délaminage sous sollicitation en cisaillement (mode II)

Pour suivre l'évolution de l'endommagement par fissuration intralaminare et délaminage en mode II, des essais de traction ont été réalisés à l'aide d'une machine Zwick sur des stratifiés de séquence $[\pm 45^\circ]_s$. Cette séquence est bien adaptée et intéressante à double titre. D'une part, la couche est soumise à un état de contrainte de cisaillement presque pur en dehors de l'axe des fibres. D'autre part, la contrainte de cisaillement est directement reliée à la contrainte appliquée (l'état de contrainte de la couche est indépendant de la déformation).

Les éprouvettes choisies sont de géométrie rectangulaire (dimensions 270 x 20 x 2 mm³). Elles sont découpées dans des plaques mises en œuvre par thermo-compression conformément au procédé présenté dans le chapitre précédent. Les plaques sont des séquences de type $[0^\circ, 90^\circ]_s$ et la découpe est effectuée à 45° par rapport à l'orientation des renforts dans les plis extérieurs. La préparation des éprouvettes, c'est-à-dire le collage des talons et la préparation préalable des surfaces, est également identique à celle présentée dans ce même chapitre.

La sollicitation imposée est de type chargement/déchargement répétés avec incrément de charge de 5-10 MPa. A la fin de chaque chargement, l'éprouvette est démontée du dispositif et les endommagements (fissures transverses et délaminage) sont observés et comptabilisés sur une tranche préalablement polie de l'éprouvette. L'observation de ces endommagements peut également être effectuée en continu, au cours de l'essai à l'aide du dispositif utilisé précédemment pour le suivi de la fissuration transverse en mode I.

Le pilotage est effectué en contrainte à vitesse de sollicitation imposée (0,5 MPa/s) et un extensomètre numérique avec une longueur de jauge de 50 mm est utilisé pour mesurer la déformation longitudinale.

2.2. Caractéristiques et cinétique de l'endommagement par combinaison fissuration transverse / délaminage sous sollicitation en cisaillement

Les deux matériaux d'étude présentent des modes d'endommagement avec des caractéristiques proches. Le développement se traduit par l'apparition successive de fissures transverses et de délaminages. Les fissures transverses se développent indifféremment dans les plis extérieurs et dans les plis du centre du stratifié, parallèlement aux fibres. Ces fissures

semblent être cantonnées dans un pli et ne pas traverser la totalité de l'épaisseur (Figure 86). De la même manière que pour l'endommagement par fissuration transverse en traction pure, la trajectoire des fissures peut être modifiée par un défaut (porosité, zone pauvre en matrice). Cette fissuration semble être davantage liée à des décollements de l'interface fibre/matrice qu'à des ruptures de la matrice. Cette observation conforte l'interprétation des résultats des essais de traction transverse qui a été formulée dans le chapitre I. Les délaminages se développent quant à eux en pointe des fissures transverses (Figure 86).

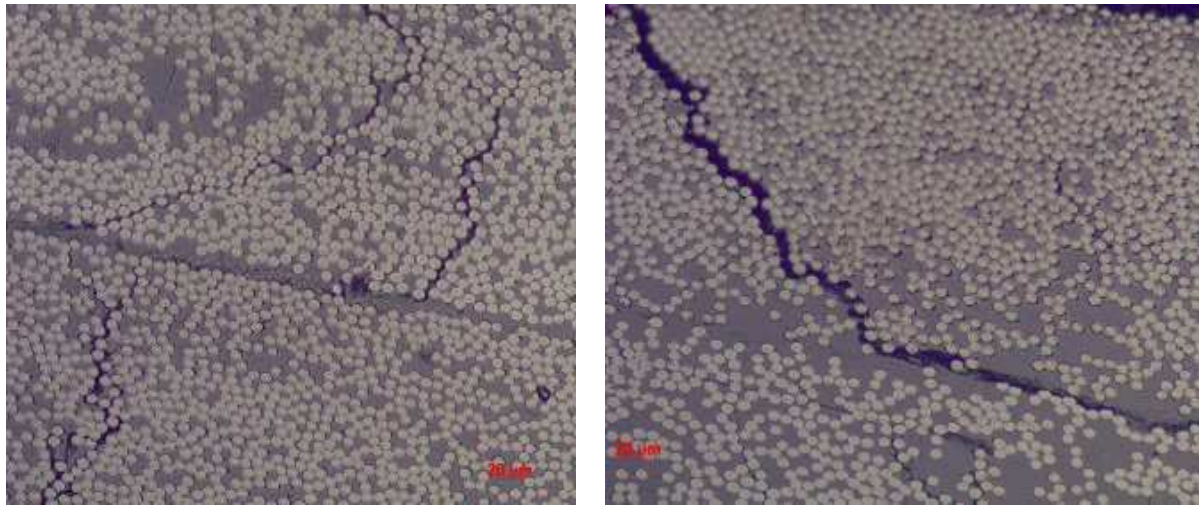


Figure 86 : Endommagements apparaissant dans une séquence $[\pm 45^\circ]_s$, fissures transverses localisées dans les plis (x20, photo de gauche), délaminage en pointe de fissure (x20, photo de droite)

Les densités de chaque endommagement sont mesurées en comptabilisant respectivement, les fissures et les délaminages sur une longueur donnée. Elles sont donc calculées en divisant le nombre d'endommagements d'un type donné par la distance d'observation et s'exprime donc en mm^{-1} . Ces densités sont évaluées à chaque palier de chargement.

La Figure 87 présente les évolutions de densités de fissures transverses et de délaminages en fonction de la contrainte appliquée pour les deux matériaux de l'étude.

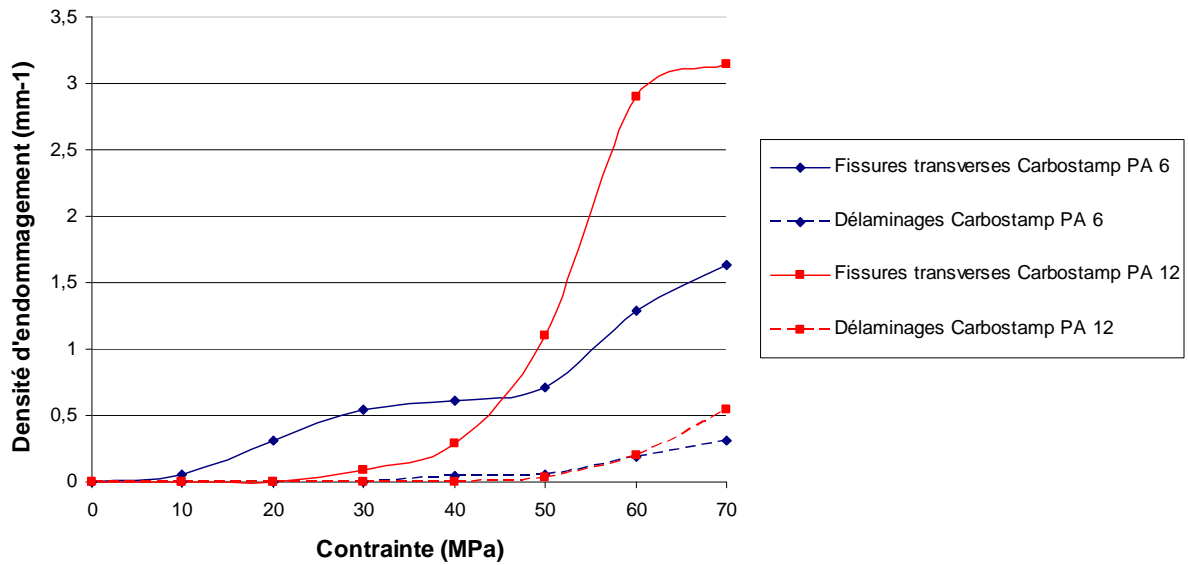


Figure 87 : Courbes expérimentales de densités de fissures transverses et de délaminages au cours du chargement imposé pour les séquences $[\pm 45^\circ]_s$ de Carbostamp™ PA 12 et Carbostamp™ PA 6

Pour les deux matériaux, l'endommagement est progressif. Il apparaît différents stades :

- une première étape, à partir d'un certain seuil de chargement, (10 MPa pour le Carbostamp™ PA 6 et 20 MPa pour le Carbostamp™ PA 12) correspondant à l'apparition de fissures transverses indifféremment dans chaque pli,
- une deuxième étape, se traduisant par l'augmentation de la densité de fissures transverses, avec l'augmentation de la contrainte imposée,
- une troisième étape, au cours de laquelle les délaminages apparaissent en pointe de fissures au-delà d'un seuil de chargement (40 MPa pour les deux matériaux),
- une quatrième et dernière étape, qui coïncide avec l'augmentation des densités des deux types d'endommagement, jusqu'à la rupture de l'échantillon.

La rupture de l'échantillon est liée à la coalescence des divers endommagements ou lorsque l'un d'entre eux atteint une taille critique (Figure 88).

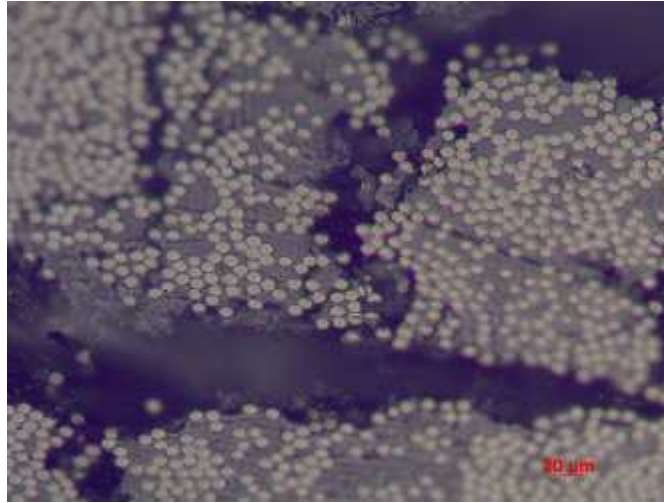


Figure 88 : Coalescence des défauts à l'origine de la rupture d'une séquence $[\pm 45^\circ]$

Contrairement à ce qui avait été observé lors de l'étude de la fissuration transverse en mode I, il n'apparaît aucun effet de saturation. Au niveau de chargement imposé, les densités d'endommagement continuent de croître. Des observations similaires ont été effectuées par Petitpas^[125] sur des matériaux fibres de carbone de type T 300 / matrice epoxy. Les courbes présentées ci-dessus montrent l'évolution des densités jusqu'à un certain seuil (70 MPa) et non jusqu'à la rupture.

La comparaison entre les deux matériaux montre des évolutions de densités de délaminages quasi identiques. En revanche, en ce qui concerne la densité de fissures transverses, il apparaît que celle-ci est supérieure pour le CarbostampTM PA 12, comme c'est le cas pour le même mode d'endommagement sous sollicitation en traction pure. L'explication pourrait être similaire à celle développée pour le mode d'endommagement précédent.

2.3. Influence de l'endommagement par fissuration transverse et délaminage en cisaillement sur les propriétés mécaniques des stratifiés

2.3.1. Cas de sollicitations quasi-statiques

En parallèle du suivi des densités d'endommagement, l'évolution de la rigidité du stratifié est observée en fonction du chargement imposé. Cette évolution est suivie en mesurant l'évolution du module de cisaillement G_{12} à chaque cycle de charge / décharge, qui correspond au module longitudinal de l'éprouvette. Ce module est déterminé en mesurant la pente à l'origine de la courbe de chargement. Il ne s'agit pas du module sécant.

Comme cela a été présenté dans le chapitre I, lors de ce type d'essais sur séquences $[\pm 45^\circ]_s$, la courbe contrainte-déformation laisse apparaître la formation de boucle d'hystérésis de plus en

plus ouverte lorsque la contrainte imposée augmente. Ajouté à cela, le matériau présente, à l'issue de la décharge, une déformation résiduelle irréversible. Outre le fait de mettre en évidence le caractère viscoplastique de la matrice, ces observations peuvent être liées aux endommagements irréversibles présentés au paragraphe précédent.

La Figure 89 présente l'évolution des modules de cisaillement en fonction de la contrainte imposée pour les deux matériaux. G représente le module de cisaillement à un chargement donné alors que G_0 représente le module du matériau non sollicité.

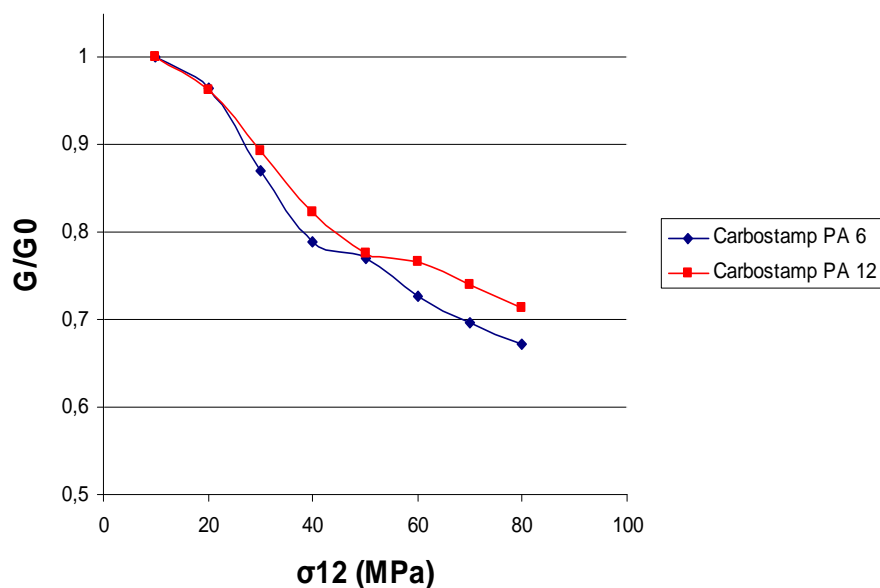


Figure 89 : Evolution de rigidité G/G_0 de stratifié $[\pm 45]_s$ de Carbostamp™ PA 12 et Carbostamp™ PA 6 en fonction de la contrainte imposée (vitesse de chargement 1 MPa/s, temps de relaxation 30 minutes)

Les endommagements sont donc à l'origine d'une chute du module de cisaillement. Cette diminution est plus marquée pour le Carbostamp™ PA 6 (33% contre 29% pour le Carbostamp™ PA 12) en dépit d'une densité d'endommagement plus faible. Ce comportement est identique à ce qui a été observé lors de l'endommagement par fissuration transverse en traction pure (mode I).

L'influence de deux paramètres sur ces évolutions de rigidité a été étudiée. Il s'agit de la vitesse de chargement (0.1, 1 et 5 MPa/s) et du temps de relaxation à contrainte nulle (2, 15 et 30 minutes). Les Figure 90 et Figure 91 présentent les évolutions des modules de cisaillement en fonction de la contrainte imposée, pour différentes vitesses de chargement et temps de relaxation pour les deux matériaux. Pour les essais à différents temps de relaxation, la vitesse de chargement est fixée à 1 MPa/s. Pour les essais à différentes vitesses de chargement, le temps de relaxation est fixé à 30 minutes.

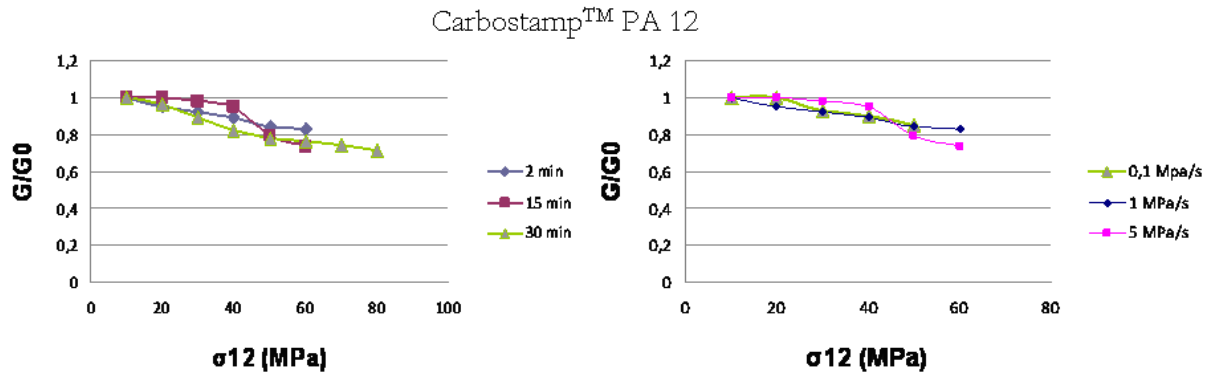


Figure 90 : Influence du temps de relaxation à contrainte nulle (graphique de gauche) et de la vitesse de chargement (graphique de droite) sur l'évolution du module de cisaillement en fonction du chargement imposé pour le Carbostamp™ PA 12

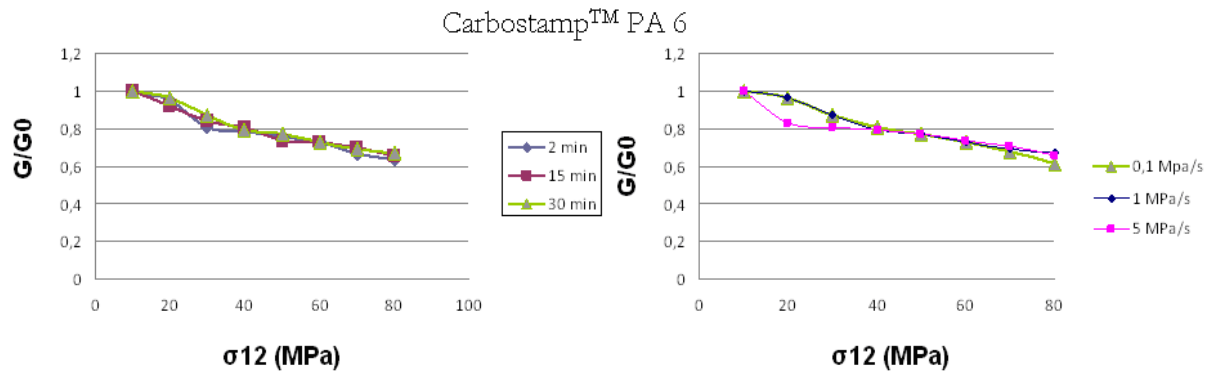


Figure 91 : Influence du temps de relaxation à contrainte nulle (graphique de gauche) et de la vitesse de chargement (graphique de droite) sur l'évolution du module de cisaillement en fonction du chargement imposé pour le Carbostamp™ PA 6

Les deux paramètres ne semblent pas avoir d'influence sur l'évolution des rigidités. L'absence d'influence de la vitesse de chargement montre que le mécanisme d'endommagement est indépendant du temps. L'augmentation de la vitesse de chargement entraîne une augmentation du module de cisaillement. Ceci est lié au fait que le comportement du composite sollicité en cisaillement est gouverné par le comportement visco-élastique de la matrice tant qu'il n'y a pas eu d'endommagement. De la même manière, l'absence de l'influence du temps de relaxation montre que les évolutions de rigidité observées sont principalement la conséquence d'endommagements irréversibles.

En revanche, ces deux paramètres ont une influence sur le comportement viscoélastique. Pour mettre en évidence cela, des mesures de déformations résiduelles ont été effectuées pour les deux matériaux lors des essais décrits précédemment. Cette déformation est mesurée à la fin de la période de relaxation. Les Figure 92 et Figure 93 présentent les évolutions des modules de

cisaillement en fonction de la contrainte imposée, pour différentes vitesses de chargement et temps de relaxation pour les deux matériaux.

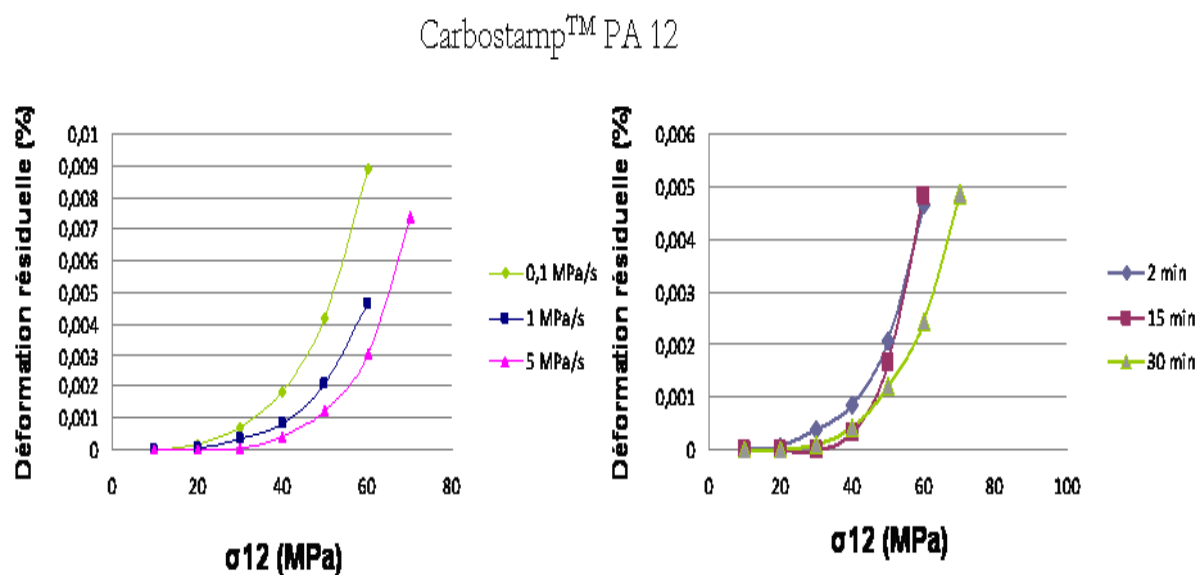


Figure 92 : Influence de la vitesse de sollicitation (graphique de gauche) et du temps de relaxation à contrainte nulle (graphique de droite) sur l'évolution de la déformation résiduelle en fonction du chargement imposé pour le Carbostamp™ PA 12

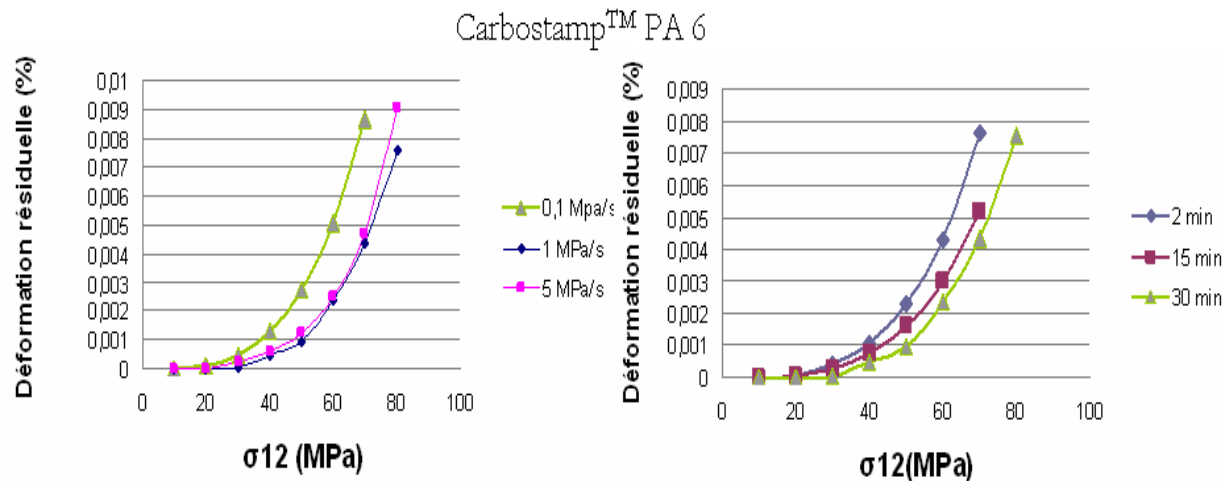


Figure 93 : Influence de la vitesse de sollicitation (graphique de gauche) et du temps de relaxation à contrainte nulle (graphique de droite) sur l'évolution de la déformation résiduelle en fonction du chargement imposé pour le Carbostamp™ PA 6

La tendance est similaire pour les deux matériaux. Lorsque la vitesse de chargement diminue, la déformation résiduelle augmente. Cette observation est justifiée par le fait qu'à basse vitesse de sollicitation, le fluage est favorisé. Lorsque le temps de relaxation augmente, la composante visqueuse de la matrice permet au matériau de relaxer davantage les contraintes. La déformation résiduelle diminue.

2.3.2. Cas de sollicitations cycliques

Des essais de sollicitation cyclique ont été également réalisés sur ces mêmes séquences pour les deux matériaux à une fréquence de 1 cycle par minute soit 0.017 Hz. Cette fréquence est identique à celle utilisée lors des essais de cyclage pour la qualification des réservoirs. Le rapport $R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max}$ est égal à 0.1 et les niveaux de contrainte maximale s'échelonnent de 40 à 70% de la contrainte à rupture du stratifié.

Au cours de ces essais, le module de cisaillement est mesuré tous les 50 cycles, grâce à la pente à l'origine de la courbe de chargement (sur une plage de chargement allant de 0 à 30 MPa). La Figure 94 présente l'évolution des modules des deux matériaux en fonction du nombre de cycle pour les différents niveaux de chargement étudiés.

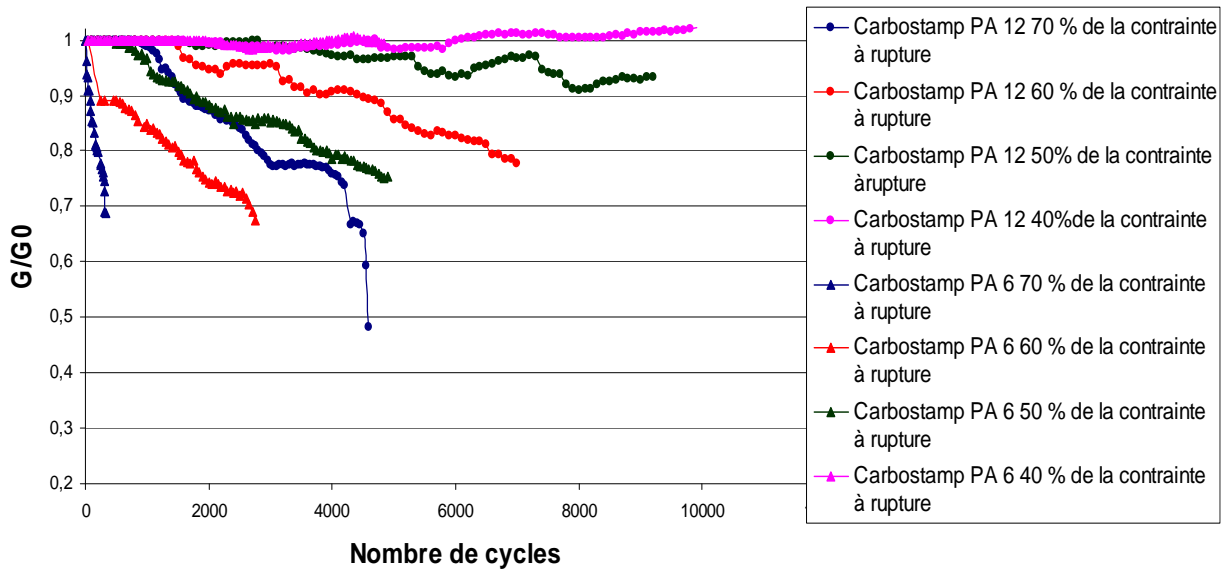


Figure 94 : Evolution des modules de cisaillement lors d'essais de fatigue sur stratifiés $[\pm 45^\circ]_s$ de Carbostamp™ PA 12 et Carbostamp™ PA 6

Chargement	$0.7 \sigma_{\text{rupt}}$	$0.6 \sigma_{\text{rupt}}$	$0.5 \sigma_{\text{rupt}}$	$0.4 \sigma_{\text{rupt}}$
Nombre de cycles à rupture Carbostamp™ PA 12	4600	7300	> 10 000	> 10 000
Nombre de cycles à rupture Carbostamp™ PA 6	460	2750	4900	> 10 000

Tableau 29 : Durée de vie des séquences $[\pm 45^\circ]_s$ de Carbostamp™ PA 12 et Carbostamp™ PA 6 en fatigue pour différents taux de chargement

Les deux matériaux subissent une chute du module de cisaillement, liée à des endommagements. Cette diminution est plus marquée lorsque la contrainte maximale imposée augmente. Les endommagements sont plus nombreux et apparaissent plus rapidement.

Le Carbostamp™ PA 6 présente une moins bonne tenue en fatigue que son homologue le Carbostamp™ PA 12. En effet, sa durée de vie, en nombre de cycles, est moins importante pour des chargements allant de 50 à 70% de la contrainte à rupture (Tableau 29). Par ailleurs, les chutes de rigidités sont plus importantes. Cela a été également remarqué en statique, en dépit d'une densité d'endommagement plus faible. Le Carbostamp™ PA 6 atteint plus rapidement la densité d'endommagements critique entraînant sa ruine. La meilleure résistance en fatigue du Carbostamp™ PA 12 peut être également expliquée par le caractère ductile de la matrice (chapitre I). Pour un chargement égal à 40% de la contrainte à rupture, les deux matériaux deviennent endurants.

3. Endommagement microscopique par rupture de fibres

Le dernier mode d'endommagement étudié est la rupture de fibres. Ce type d'endommagement est réputé comme le plus critique pour une structure composite. Il s'agit également du mécanisme majoritairement rencontré dans les structures bobinées comme les réservoirs de stockage de gaz sous haute pression. La position de la nappe après qu'elle est été déposée par enroulement filamentaire (suivant une courbe géodésique) est telle que les fibres sont orientées pour reprendre majoritairement les efforts suivant leur axe en traction.

3.1. Etude de la dispersion des contraintes à rupture des fibres de carbone de type T700™

L'endommagement par rupture de fibres est un processus qui est étroitement lié à la probabilité de rupture de ces fibres. Cette probabilité est contrôlée par la distribution des défauts à la surface ou dans le volume considéré et présente donc, par conséquent, un caractère aléatoire. La solution choisie pour déterminer la distribution des défauts consiste à utiliser la série d'essais de traction sur mèches de fibres sèches (24 000 filaments) présentés dans le premier chapitre. Il est important d'être conscient que cet essai ne donne qu'une distribution approximative de la distribution de défauts d'une fibre unitaire, dans la mesure où il est réalisé sur des mèches. La contrainte à rupture n'est pas liée à la rupture de la fibre la plus faible. En effet, certaines fibres rompent avant la chute brutale de contrainte observée. Même s'il est faible, un transfert de charge aux fibres non rompues est assuré par les talons fibres de verre / matrice époxy. Cependant, Xia^[130] et al. ont montré qu'il existait une bonne correspondance entre des essais sur fibre unitaire et

des essais sur mèches dans leur étude de l'influence de la vitesse de déformation sur la résistance des fibres de verre.

Chaque essai est mené jusqu'à la rupture avec les conditions d'essais présentés dans le chapitre I (vitesse d'essai 0.5 mm/min, longueur utile du ruban 150 mm assimilé ici à une longueur de jauge). Une série de 30 échantillons est testée pour approcher un échantillonnage représentatif de l'ensemble des défauts critiques.

La distribution de défauts est obtenue en représentant la probabilité de rupture de la mèche de fibres de carbone en fonction de la contrainte appliquée. Pour la construction de cette courbe, nous utilisons une loi statistique de Weibull ^[107], qui s'intègre dans la théorie du maillon le plus faible et rend bien compte de la distribution de ce type de défauts.

Pour chaque essai, les contraintes à rupture des mèches de fibres de carbone sont évaluées de manière identique à celle présentée dans le chapitre 1. Elles sont ensuite classées par ordre croissant et un rang i leur est attribué ($i=1, 2, \dots, N$). A chaque contrainte à rupture est associée une probabilité de rupture $Pr(i)$ qui dépend du rang i et du nombre total d'échantillon N .

$$P_r(i) = \frac{i}{N+1}$$

Dans la théorie de Weibull, le matériau est assimilé à une chaîne d'éléments de volume dont la rupture du plus faible conditionne la ruine de l'ensemble. Cette théorie se base sur différentes hypothèses :

- Le champ de contrainte est supposé uniforme dans chaque élément de volume,
- Les contraintes à rupture des éléments de volume sont des variables aléatoires indépendantes l'une de l'autre et il n'y a aucune interaction entre les défauts,
- Chaque élément de volume a la même probabilité de rupture sous une même contrainte de sollicitation c'est-à-dire que le matériau est supposé homogène et isotrope vis-à-vis des défauts qu'il contient,
- Le nombre de défauts est grand,
- La rupture au niveau du défaut le plus critique conduit à la rupture totale.

La probabilité de rupture du matériau dépend du champ de contrainte σ et du volume V de l'échantillon :

$$P_r(\sigma, V) = 1 - e^{-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma - \sigma_s}{\sigma_0} \right)^m}$$

Dans cette équation, σ_0 représente un facteur d'échelle, il est homogène à une contrainte. σ_s représente la contrainte appliquée pour laquelle la probabilité de rupture est nulle. Cette contrainte est prise égale à 0. m correspond au module de Weibull et est caractéristique de la

dispersion des contraintes à rupture. V_0 correspond au volume d'un élément du matériau. Cette expression peut également être écrite différemment :

$$P_r(\sigma, V) = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\alpha_{eff}}\right)^m}$$

Avec $\alpha_{eff} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1/m} \sigma_0$ représentant la contrainte pour laquelle la probabilité à rupture est égale à 63%.

Cette quantité n'est pas intrinsèque, elle dépend également du volume sollicité. Il en est de même de la distribution. L'influence du volume d'échantillon testé a été bien mis en évidence par les travaux de Blassiau^[8]. Ce dernier avait établi l'évolution des probabilités à rupture en fonction de la contrainte d'une fibre de carbone de type T600SCTM. Il avait utilisé quatre volumes d'échantillons différents (soit quatre longueurs de jauge différentes) et avait construit les courbes pour chacune d'entre elles. Le calcul des paramètres de la loi était effectué avec la prise en compte d'une longueur de référence L_0 (soit la prise en compte d'un volume V_0), qui correspondait à la plus petite longueur de jauge utilisée. Plus le volume de l'échantillon testé était important, plus la distribution de probabilité était décalée vers les faibles valeurs de contrainte. Ceci est logique étant donné qu'en maximisant le volume testé, la probabilité de rencontrer un défaut critique est plus grande.

Dans notre cas, l'identification physique de V_0 est très discutable. En effet, tous les échantillons testés correspondent au même volume (longueur utile 150 mm). Le rapport V/V_0 sera donc conventionnellement pris égal à 1 pour la suite de l'étude et par conséquent, α_{eff} sera équivalent à σ_0 .

La loi statistique utilisée dans cette étude comprend deux paramètres m et σ_0 . Pour déterminer ces deux paramètres, il suffit de faire passer par les points expérimentaux la droite d'équation suivante (droite obtenue par linéarisation de l'expression ci-dessous) :

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1 - P_r}\right)\right) = m \ln(\sigma) - m \ln(\sigma_0)$$

La courbe obtenue avec les deux paramètres déterminés ainsi est ensuite lissée à l'aide d'un algorithme de fit optimisé du logiciel Origin 7.

La Figure 95 présente la courbe statistique de Weibull donnant l'évolution de la probabilité à rupture en fonction de la contrainte à rupture pour les mèches de fibre de carbone de type T700TM. Le Tableau 30 présente quant à lui les valeurs obtenues pour les paramètres de la loi statistique avant et après lissage de la courbe.

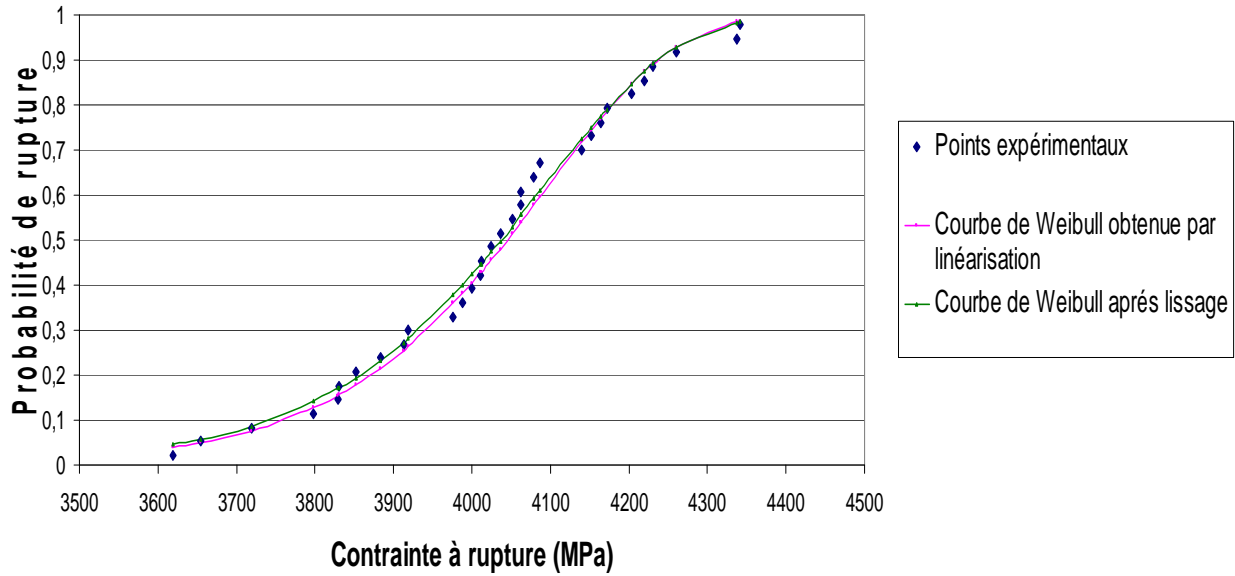


Figure 95 : Evolution de la probabilité à rupture de mèche de fibres de Carbone de type T700™ en fonction de la contrainte appliquée (loi statistique de type Weibull)

	M	α_{eff}	Coefficient de corrélation
Valeurs déterminées par linéarisation	24,5	4104,6	0,985
Valeurs après lissage sur Origin 7	24,1	4098,8	0,992

Tableau 30 : Valeurs numériques des paramètres de la loi statistique de Weibull

Il existe une bonne corrélation entre les points expérimentaux et la courbe statistique de Weibull. Cela conforte le choix de l'hypothèse de la mise en jeu des défauts les plus critiques. D'autres essais comme l'essai de multifragmentation utilisé par Baxevanakis ^[131] permettent d'accéder à des défauts moins critiques, mais dans le cadre de cette étude nous nous limiterons à la répartition des défauts les plus sévères.

La valeur du module de Weibull est relativement élevée (supérieur à 24). La fibre de carbone peut être qualifiée de matériau peu dispersif. En effet, le module est directement lié à la dispersion des contraintes à rupture. Plus celui-ci est élevé, plus la dispersion des contraintes à rupture est faible.

3.2. Suivi du processus d'endommagement

L'endommagement par rupture de fibres est étudié grâce à des essais de traction monotone réalisés dans le sens des fibres sur des stratifiés unidirectionnels. Le suivi de l'endommagement est obtenu par l'enregistrement de la réponse acoustique des éprouvettes testées associées notamment aux ruptures de fibres. Le suivi par l'émission acoustique a été corrélé à des observations par microscopie optique sur la tranche polie des éprouvettes à différents niveaux de contraintes.

L'analyse des résultats de suivi par émission acoustique est effectuée en comptant le nombre de coups (nombre de fois où l'amplitude du signal dépasse par valeur positive le seuil de référence fixé ici à 56 dB) au détriment du nombre d'évènements (succession de salves occasionnées par un micro déplacement au sein du matériau). En effet, tous les évènements acoustiques ne peuvent être systématiquement attribués aux ruptures de fibres.

Pour fixer le seuil d'amplitude à 56 dB, un suivi de la réponse acoustique a été effectué lors de trois essais de traction sur mèches de fibres de carbone présentés dans le chapitre I et le paragraphe précédent. Les signaux imputables aux ruptures de fibres ont en moyenne une amplitude supérieure à 56 dB.

Lors des essais sur stratifiés unidirectionnels, la zone de localisation, c'est-à-dire l'espacement entre capteurs a été fixé à 80 mm. Ce choix permet de se focaliser sur les émissions acoustiques se produisant dans la zone utile et de discriminer ainsi ceux induits dans les mors. Les Figure 96 et Figure 97 présentent l'évolution du nombre cumulé de coups en fonction de la contrainte à rupture respectivement pour le CarbostampTM PA 12 et le CarbostampTM PA 6.

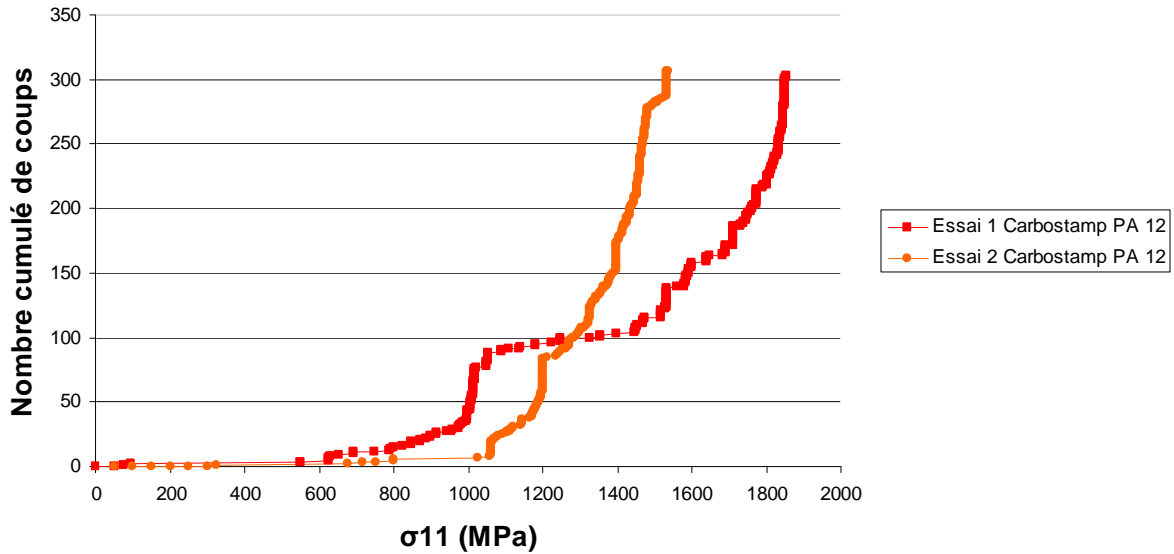


Figure 96 : Evolution de l'émission acoustique d'un stratifié unidirectionnel Carbostamp™ PA 12 sous traction longitudinale

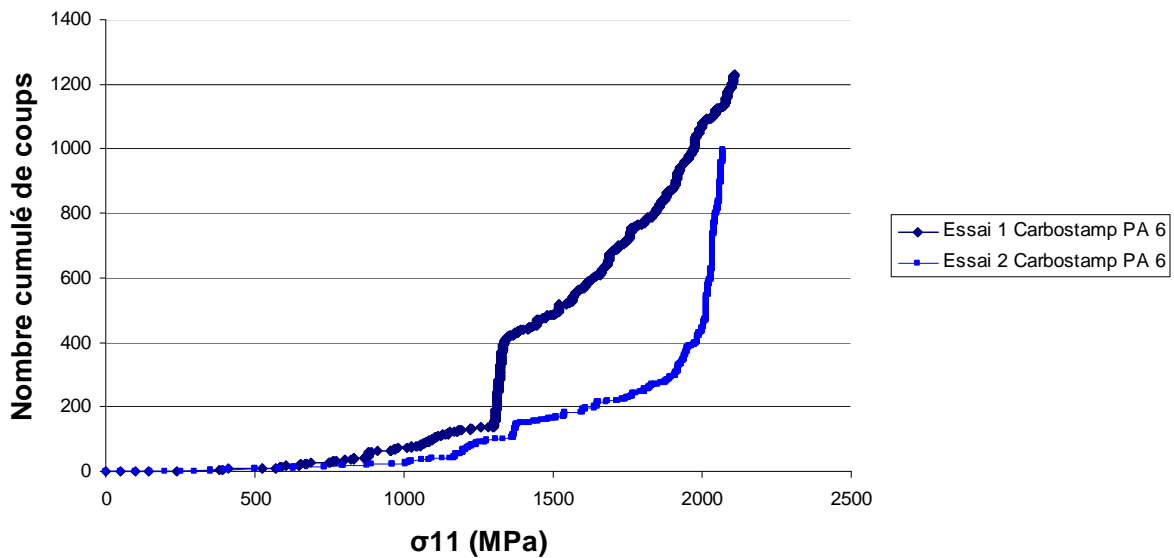


Figure 97 : Evolution de l'émission acoustique d'un stratifié unidirectionnel Carbostamp™ PA 6 sous traction longitudinale

Pour les deux matériaux le nombre de coups au cours du chargement évolue de manière exponentielle jusqu'à la rupture de l'éprouvette. L'activité acoustique n'est pas immédiate mais débute à partir d'un certain seuil qui se situe aux environs de 350 MPa pour le Carbostamp™ PA 6 et 500-600MPa pour le Carbostamp™ PA 12. Etant donné le faible niveau de contrainte, ces coups ne peuvent pas être attribués aux ruptures de fibres mais seraient davantage liés à des réarrangements au sein du matériau.

Dans un second temps, elle augmente de manière quasi linéaire jusqu'à une valeur de contrainte supérieure à 1000 MPa, pour laquelle un changement de pente s'opère. D'après les observations au microscope optique, ce seuil correspond à l'apparition des premières ruptures des fibres les plus faibles. Les coups s'accumulent ensuite sans adoucissement de pente jusqu'à la rupture de l'échantillon.

L'observation de ces courbes met en évidence un certain nombre de caractéristiques de l'endommagement par rupture de fibres. Tout d'abord, il dépend de la charge appliquée et ne débute qu'à un certain niveau de contrainte. Ensuite, il présente une grande dispersion en termes de nombre de coups cumulé.

Les observations au microscope optique apportent quelques compléments. L'endommagement semble diffus dans l'ensemble du matériau jusqu'à un certain niveau de contrainte avant de devenir local avant la rupture du composite. On peut d'ailleurs constater l'apparition d'une zone où l'activité acoustique s'intensifie (Figure 98).

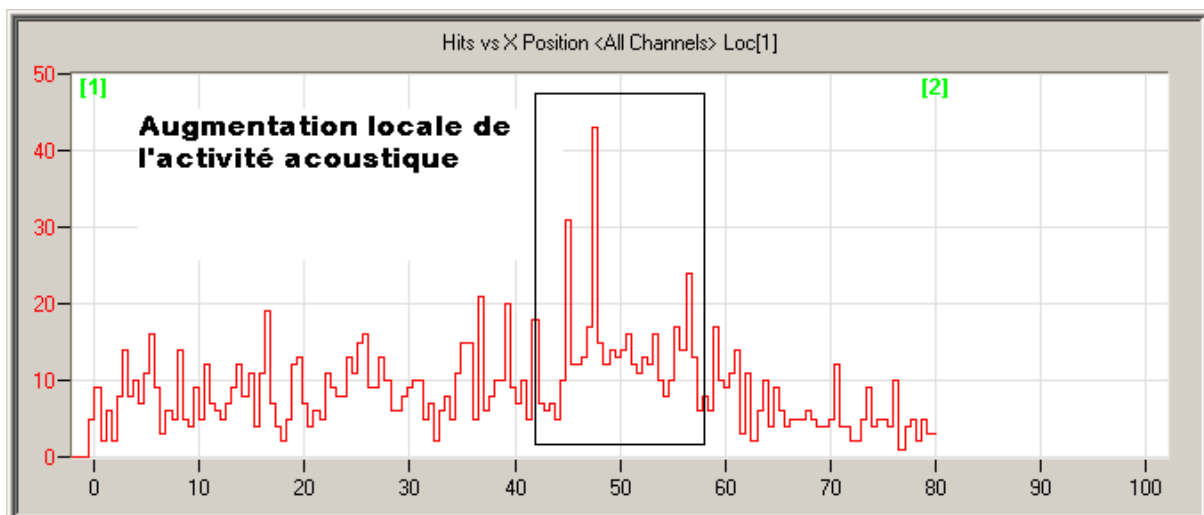


Figure 98 : Localisation des coups sur une éprouvette de Carbostamp™ PA6 unidirectionnelle soumise à un chargement monotone en traction longitudinale-mise en évidence d'une zone de forte activité acoustique

Ces mêmes observations ont permis de mettre en évidence le processus d'endommagement, celui-ci dépendant de la statistique de rupture de la fibre de carbone (Figure 99).

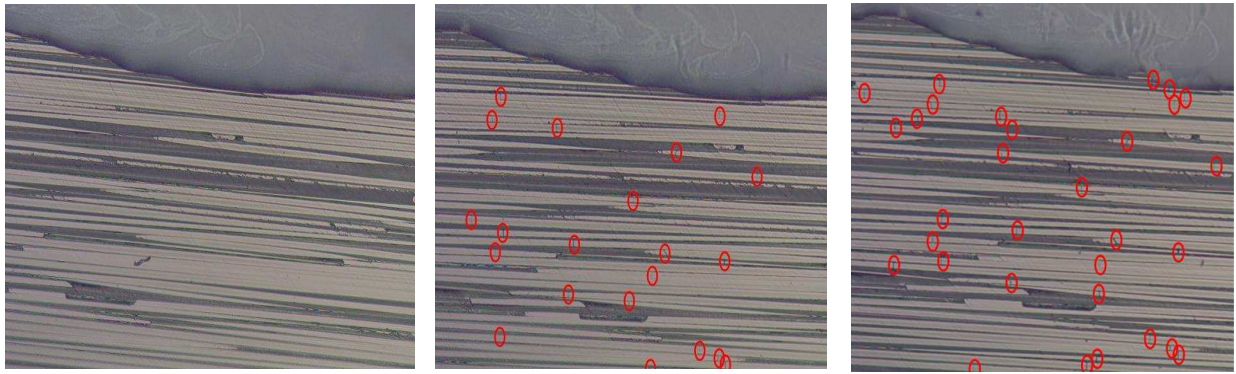


Figure 99 : Accumulation des ruptures de fibres (entourées en rouge) dans un stratifié unidirectionnel Carbostamp™ PA 12 soumis à un chargement monotone à 0 MPa (photo de gauche), 1600 MPa (photo du centre) et 2000 MPa (photo de droite)

Ce processus est initié par des ruptures isolées des fibres les plus faibles. Cela se traduit sur les courbes de réponse acoustique par la présence d'un seuil au-dessous duquel il n'y a pas d'émission.

Ensuite, il se poursuit par l'accumulation de ruptures aléatoires dans le stratifié ajoutée à la croissance de l'endommagement autour des fibres déjà rompues par rupture des fibres voisines sous l'effet du report de charge. La probabilité de rupture d'une fibre augmente avec la contrainte imposée, par conséquent le nombre de fibres rompues augmente. Ce mécanisme est à l'origine de l'évolution exponentielle de l'activité acoustique.

La dernière étape correspond à la rupture finale de la séquence par instabilité du processus. L'accumulation des ruptures de fibres préférentiellement autour des fibres rompues, conduit à la formation de clusters (Figure 100). La croissance d'un cluster jusqu'à l'atteinte d'une taille critique ou bien la coalescence de plusieurs clusters peut conduire à la ruine du stratifié. Cette croissance ou coalescence se traduit par une augmentation locale de l'émission acoustique. Ce processus d'endommagement est similaire à celui décrit et proposé pour des matériaux composite à matrice thermodurcissable^[111, 112, 113].

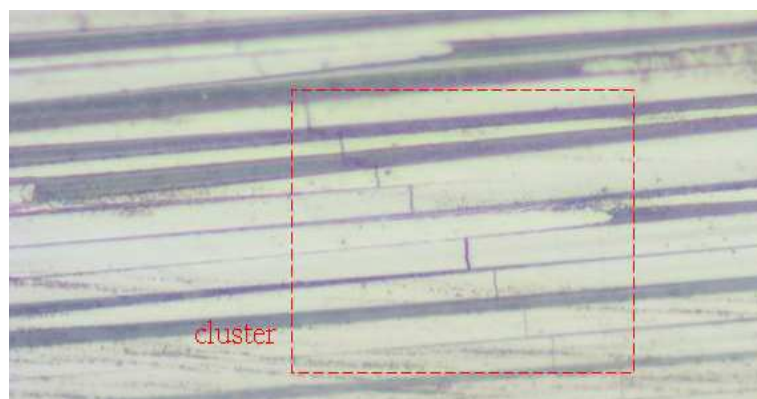


Figure 100 : Visualisation d'un cluster de fibres rompues sur une éprouvette de Carbostamp™ PA 6 soumise à un chargement de 2000 MPa

Au cours de ce chapitre, trois modes principaux d'endommagement des composites fibres de carbone / matrice polyamide ont été étudiés : la fissuration matricielle en mode I, la fissuration matricielle et le délaminage en mode II et enfin la rupture de fibres.

Pour le premier mécanisme étudié, la fissuration matricielle en mode I, les deux matériaux présentent une cinétique d'endommagement similaire. Une différence apparaît au niveau des seuils d'endommagement. Le CarbostampTM PA 12 présente une densité de fissures à saturation supérieure à son homologue. Un modèle numérique a permis d'accéder aux états de contrainte dans le pli à 90° et d'expliquer ainsi cette différence de seuil. Ceci met également en évidence, pour ce matériau, une reprise des efforts moins importante par les plis à 90° et donc un niveau de contrainte plus élevé au niveau des raidisseurs. Ce mode d'endommagement a des conséquences directes sur les propriétés mécaniques. Avec l'augmentation de la densité de fissures, une diminution du module longitudinal est constatée pour les deux matériaux..

Pour le second mécanisme d'endommagement étudié, la fissuration matricielle et le délaminage en mode II, les deux matériaux exhibent un processus similaire, notamment avec l'apparition des délaminages pour un même niveau de chargement. La principale différence se situe au niveau de la densité de fissures à saturation qui s'avère beaucoup plus élevée pour le CarbostampTM PA 12. Ce mode d'endommagement est également à l'origine de chute de module de cisaillement. Des essais de fatigue ont également été réalisés. Le CarbostampTM PA 12 a montré une meilleure tenue en fatigue (en termes de durée de vie ou nombre de cycles et de chutes de module). Ce comportement peut être expliqué par le caractère ductile de la matrice PA 12. Ces deux premiers modes d'endommagement semblent fortement influencés par le comportement de la matrice et le transfert de charge entre les plis.

Le dernier mode d'endommagement étudié est la rupture de fibres. Au préalable, la statistique des contraintes à rupture de mèches de fibres T 700TM a été établie. L'évolution de la probabilité de rupture des fibres de carbone est un support intéressant pour la compréhension du processus de rupture d'un stratifié unidirectionnel. Elle représente un outil précieux pour la modélisation du processus et sa prise en compte dans le dimensionnement du réservoir (chapitre IV). En ce qui concerne le processus en lui-même, celui-ci est identique à celui rencontré pour des composites à matrice therm durcissable. Il débute par la rupture isolée des fibres les plus faibles et se poursuit par l'accumulation aléatoire des ruptures de fibres préférentiellement autour des fibres déjà rompues. Cela se traduit, en termes de réponse acoustique, par une augmentation exponentielle de l'activité. Les endommagements se cantonnent ensuite dans une zone limitée par la coalescence de plusieurs « clusters » de fibres rompues ou croissance de l'un d'entre eux. Cette zone atteint une taille critique à l'origine de la rupture finale.

A l'issue de ce chapitre, nous disposons d'une bonne connaissance des mécanismes d'endommagement sous sollicitations quasi-statiques des matériaux étudiés. Nous pouvons donc à présent envisager la prise en compte de ces derniers dans l'étape de dimensionnement du réservoir. Néanmoins, il apparaît nécessaire de quantifier l'influence du mode de mise en œuvre, l'enroulement filamentaire, sur la structure et les propriétés des matériaux.

**Chapitre III : Développement d'un
procédé d'enroulement filamentaire
dédié aux composites fibres de carbone /
matrice polyamide et étude de
l'influence des paramètres**

Les endommagements peuvent être liés à l'évolution de défauts initialement présents dans la structure. Ces défauts ont pu apparaître lors de la mise en œuvre.

Cette troisième partie a deux objectifs principaux.

Le premier objectif est de développer un procédé d'enroulement filamentaire dédié aux composites fibres de carbone / matrice polyamide. Pour cela, un certain nombre de contraintes ont été soulevées et le procédé a été développé pour répondre positivement à celles-ci.

Le second objectif est d'étudier l'influence des paramètres clefs sur la structure et les propriétés des matériaux. Pour cela, des anneaux sont fabriqués en faisant varier les paramètres clefs du procédé. Leur microstructure est analysée et leurs propriétés mécaniques en traction sont déterminées.

Le procédé d'enroulement filamentaire de fibres de carbone pré-imprégnées de matrice thermoplastique peut être découpé en trois unités distinctes :

- La première unité est le dévidoir ou support des bobines. Cette unité présente un système de freinage de la nappe car l'enroulement se fait sous tension. L'enroulement sous tension des nappes permet de positionner les fibres de telle sorte qu'elles reprennent les efforts de pression interne suivant leur axe.
- La deuxième unité est la tête de dépose. Pour les pré-imprégnés à matrice thermoplastique, cette unité comprend le système de chauffage mais aussi un système de consolidation. Elle assure également le cheminement de la nappe jusqu'au mandrin, où elle va être déposée.
- Le mandrin constitue la dernière unité. Dans notre cas, il s'agit soit d'un cylindre métallique (fabrication d'anneaux ou tubes composites) soit d'un liner polymère (fabrication de réservoirs).

Dans ce chapitre nous nous intéressons seulement aux deux premières unités.

Le développement et les essais de mise en œuvre sont réalisés sur une machine d'enroulement filamentaire MF Tech. La particularité de cette machine est que le mandrin est porté au bout du poignet d'un robot KUKA. Ce robot possède six axes de rotation, ce qui confère au mandrin autant de degrés de liberté. La tête de dépose présente un axe de rotation tout comme le mandrin, ce qui donne à l'ensemble du procédé deux degrés de liberté supplémentaires.

1. Développement du procédé de mise en œuvre par enroulement filamentaire des matériaux de l'étude

1.1. Identification des contraintes liées à la mise en œuvre des fibres de carbone pré-imprégnées de matrice thermoplastique

La mise en œuvre de fibres de carbone pré-imprégnées de matrice thermoplastique présente un certain nombre de contraintes.

La première difficulté rencontrée est la très grande rigidité de la nappe à froid, la matrice étant à l'état solide. Pour pouvoir lui imposer des angles de courbures importants lors de l'enroulement, il est nécessaire de l'assouplir avant son arrivée sur le mandrin. Il s'agit là d'une des fonctions du chauffage. Cela justifie son placement en amont du mandrin, sur la tête de dépose.

Le chauffage a également pour rôle de faire fondre les zones cristallines de la matrice et de lui faire atteindre un niveau de viscosité suffisamment faible pour permettre le transfert matriciel d'une couche à l'autre et satisfaire ainsi une bonne adhésion. Cependant, la température ne doit pas être trop élevée pour éviter toute dégradation de la matrice. Il apparaît donc nécessaire de posséder un système de chauffage précis, réactif et contrôlable. Un autre point important est que ce système de chauffage doit être sélectif du matériau composite. En effet, les matériaux composites seront utilisés comme matériaux constitutifs de la couche structurante d'un liner thermoplastique. Ce liner risque d'être fondu lors du chauffage du pré-imprégné.

L'adhésion entre les couches et la consolidation de la structure nécessite l'application d'une pression en complément de la tension exercée sur les fibres. En effet, celle-ci favorise le transfert matriciel d'une couche à l'autre et minimise la présence de porosité. Cette pression doit être également réglable car une valeur trop élevée peut entraîner des dégradations de fibres et/ou du liner.

Comme cela a été évoqué précédemment, l'enroulement filamentaire est effectué sous tension. Cette tension s'exerce directement sur la cassette au niveau du stand de support. L'application de cette tension a également un intérêt au niveau de la conservation de l'orientation des renforts. En effet, lors de la fonte des zones cristallines de la matrice, la nappe peut avoir tendance à s'affaisser. Le système de mise sous tension doit être également contrôlable.

Après expertise des contraintes inhérentes à la mise en œuvre par enroulement filamentaire, il apparaît que les efforts doivent être focalisés sur la recherche de trois outils principaux : un système de mise sous tension de la nappe, un système de chauffage de la matrice avec régulation et un moyen d'application d'une pression de consolidation.

1.2. Choix des outils nécessaires à la mise en œuvre

1.2.1. Mise sous tension de la nappe et régulation

Deux familles de dispositifs de mise sous tension de la nappe sont majoritairement rencontrées ^[61] : les systèmes mécaniques et les systèmes électromagnétiques.

Parmi les systèmes mécaniques, on trouve des systèmes à ressort et des systèmes de freinage par contact. Pour ce dernier, le freinage s'exerce soit sur la cassette soit directement sur la nappe. Les systèmes mécaniques présentent l'avantage d'être peu coûteux. Le principal inconvénient est qu'il s'agit de systèmes tarés, réglés avant le début de mise en œuvre et difficilement modulables en cours de process.

Les systèmes électromagnétiques, bien que plus coûteux présentent l'avantage d'être modulables à l'aide d'un contrôle commande. Ils sont basés sur la création d'un courant de Foucault entre deux électro-aimants à l'origine d'une force s'opposant à la rotation imposée par la nappe.

Pour la régulation de la tension appliquée en cours de dépose, il existe plusieurs méthodes. Parmi les plus courantes, nous rencontrons fréquemment des compensateurs de tension, dont le principe est décrit sur la Figure 101. Le système de rouleaux donne un certain angle à la nappe permettant d'exercer un effort constant sur celle-ci.

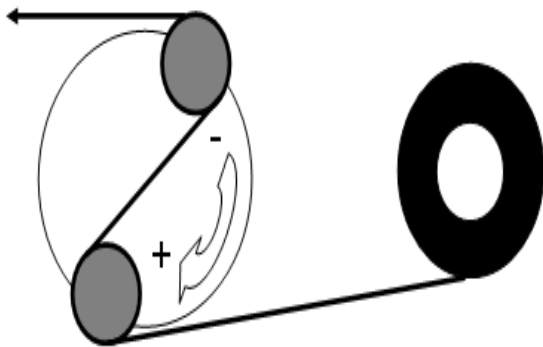


Figure 101 : Schéma et photo d'un dispositif de compensateur de tension

L'inconvénient de ce système de régulation se situe justement au niveau de l'effort constant exercé sur la nappe. En effet, il n'y a aucune prise en compte du diamètre externe de la bobine ou du stock de matière dans une cassette, donc du moment de la force. Il existe des capteurs à ultrasons permettant de suivre la diminution du diamètre externe de la bobine ou de la cassette en cours de mise en œuvre. Ainsi, le retour de l'information est transmis au système de commande qui régule le freinage magnétique en conséquence.

Dans le cas de ce procédé, la tension exercée sur la nappe a un rôle important à différents niveaux. En plus de positionner les fibres dans une orientation idéale pour reprendre les efforts liés à une mise sous pression interne, elle permet de conserver l'orientation des fibres (de les garder parallèles entre elles) et contribue également à la consolidation. Nous choisissons donc un système modulable avec une régulation précise et optons pour un freinage magnétique avec un suivi du diamètre externe du stock de matière de la cassette par des capteurs à ultrasons (Figure 102).

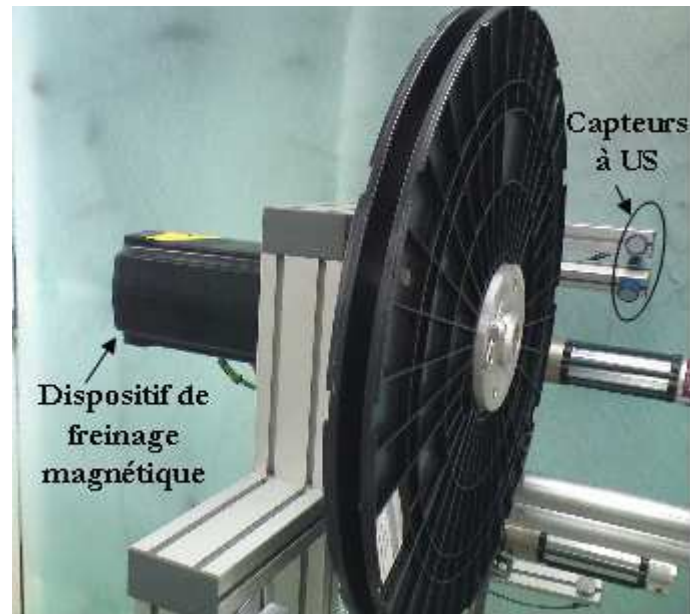


Figure 102 : Dispositif de freinage magnétique et contrôle par capteurs à ultrasons choisis pour le procédé

Ce système permet d'appliquer une tension variant de 0 à 80 N sur chaque cassette.

1.2.2. Système de chauffage de la nappe et régulation

Comme cela a été évoqué dans l'étude bibliographique, il existe une multitude de solutions de chauffage de fibres pré-imprégnées de résine thermoplastique pour intégration dans un procédé d'enroulement filamentaire. On peut rencontrer notamment les systèmes suivant ^[62-68] : gaz chaud (air chaud ou gaz inerte), lampe infrarouge, laser, ultrasons, micro-ondes ou induction.

Au cours de cette étude, les caractéristiques de trois systèmes différents ont été analysées. Il s'agit du chauffage par induction, de l'air chaud et des lampes à infrarouge.

Bien qu'étant le système présentant la plus faible inertie, le chauffage par induction a rapidement été écarté. En effet, le principe étant basé sur la circulation d'un courant électrique, il ne peut s'appliquer sur des composites unidirectionnels, qui, en dépit du caractère conducteur des fibres de carbone, ne constituent pas des circuits fermés. Le chauffage par induction ne peut

donc pas s'appliquer sur la nappe mais éventuellement uniquement sur le réservoir après la dépose d'une première couche et non au niveau de la tête de dépose. Pour être appliqué juste avant le contact avec le mandrin, il nécessiterait l'utilisation de tissus croisés (ce qui est impossible) ou bien d'ajouter des grilles métalliques sur les pré-imprégnés.

En ce qui concerne le chauffage par air chaud, des essais de faisabilité ont été conduits. Pour cela, des pistolets chauffants LeisterTM ont été utilisés. Bien que peu coûteux et facilement intégrable, ce système présente une inertie importante par rapport aux autres systèmes et conduit à des vitesses de mise en œuvre faibles (0,2-0,3 m/min). D'autre part, il existe des risques d'oxydation de la matrice. Enfin, ce système de chauffage n'est pas sélectif du matériau composite. Il persiste des risques de fontes du liner dans le cas de la fabrication de réservoirs de type IV.

Le dernier système envisagé est justement sélectif. En effet, les rayonnements qu'il génère sont majoritairement absorbés dans le cas du composite qui est opaque et majoritairement réfléchis par le liner, qui est à priori translucide.

Ce système présente en majorité les mêmes qualités que le chauffage par air chaud à savoir un faible coût et une bonne facilité d'intégration, mais également des avantages supplémentaires c'est-à-dire une bonne réactivité ainsi qu'un caractère sélectif vis-à-vis du composite. Les vitesses de dépose, bien que restant encore faibles, sont également supérieures (5 m/min en moyenne).

Les lampes utilisées dans cette étude nous ont été fournies par la société Heraeus Noblelight. Il s'agit de Golden 8 short WaveTM (Puissance : 600 W, longueur de chauffage : 80 mm, temps de réaction : 1 s, plage de longueurs d'onde d'émission : 1-1.4 μm). Ces lampes sont constituées de deux tubes contenant chacun un filament émetteur. Ces tubes présentent sur la surface opposée à la zone à éclairer un revêtement réflecteur film or, limitant les dissipations d'énergie dans les autres directions.

Les systèmes rencontrés dans la littérature décrivent en général un chauffage en deux étapes. La première étape correspond à une mise en température de la nappe (juste en-dessous de la température de fusion de la matrice)^[69, 70]. La seconde étape permet de fondre la matrice. Nous choisissons également d'opter pour cette solution.

Pour suivre les températures de mise en œuvre, on distingue principalement deux familles de systèmes : les appareils effectuant des mesures par contact (thermocouples) et des appareils mesurant le rayonnement infrarouge de la surface d'un matériau chauffé (pyromètres). Des premiers essais réalisés avec des thermocouples ont montré les faiblesses de ce système. Les thermocouples utilisés présentaient des temps de réponse longs, et leur mesure était très sensible

à l'atmosphère environnante. Par ailleurs, la matrice fondue peut se solidifier sur le thermocouple et parasiter la mesure.

Notre choix s'est donc orienté vers des pyromètres laser Impac. Les deux éléments sont visibles sur la Figure 103.

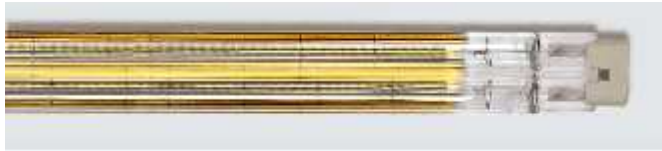


Figure 103 : Emetteur infrarouge (photo de gauche) et pyromètre laser (photo de droite) utilisés respectivement pour le chauffage et la régulation de température au niveau de la tête de dépose

1.2.3. Consolidation de la nappe

Dans la littérature, les dispositifs utilisés pour compacter la nappe lors de son arrivée sur le mandrin sont en général constitués d'un galet relié à un piston pneumatique ^[70].

Le système choisi dans le cadre de notre procédé est similaire (Figure 104). Un galet presseur est placé à l'extrémité de la tête de dépose, au contact du mandrin. La pression est exercée à l'aide d'un piston pneumatique, relié au réseau d'air comprimé. L'effort est exercé sur l'ensemble de la tête de dépose.

Ce système permet d'assurer une pression de consolidation modulable de 0 à 7 bars.



Figure 104 : Système de consolidation de la nappe sur le mandrin

1.3. Description du procédé développé

Les différents modules décrits dans le paragraphe 1.2 répondent favorablement aux différentes contraintes imposées dans le paragraphe 1.1. Ils peuvent donc être assemblés pour évaluer le comportement de l'ensemble.

Le procédé développé en les assemblant peut être schématisé de la manière suivante (Figure 105).

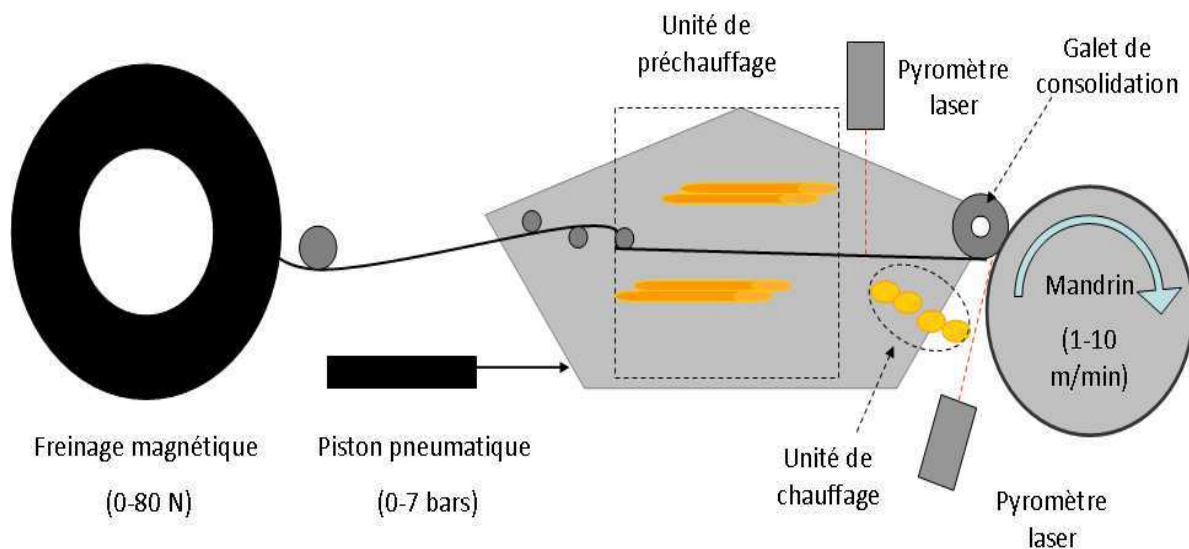


Figure 105 : Procédé d'enroulement filamentaire dédié aux composites fibres de carbone / matrice polyamide

La nappe sort dans un premier temps du stand dans lequel est stockée la cassette. Elle est soumise à une tension, obtenue par un freinage électromagnétique du mouvement de rotation de la cassette. La nappe est entraînée par la rotation du mandrin. Dans un second temps, elle est conduite jusqu'à la tête de dépose par un système de guidage constitué de rouleaux parfaitement mobiles, c'est-à-dire dont le mouvement de rotation n'est pas freiné. A son arrivée à la tête de dépose, la nappe est préchauffée à une température proche de la température de fusion de la matrice par deux émetteurs infrarouge situés au-dessus et en-dessous. Un premier pyromètre laser relève la température du pré-imprégné après son passage entre les deux lampes. La valeur mesurée est alors transmise au contrôle commande du procédé. S'il existe un écart par rapport à la consigne, la puissance des émetteurs est alors réajustée. La nappe arrive ensuite au contact avec le mandrin. A cet endroit, elle est de nouveau chauffée par deux nouveaux émetteurs, cette fois-ci à une température supérieure à la température de fusion de la matrice. La température du matériau est également relevée au niveau du point de contact avec le mandrin par un second pyromètre laser et réajustée si nécessaire. L'adhésion de la couche arrivant sur la couche

préalablement déposée et la consolidation de la structure est améliorée par l'application d'une pression exercée par un galet.

Ce procédé a été validé avec des essais de différentes trajectoires (hélicoïdales et circonférentielles, Figure 106) et la fabrication de différents objets (anneaux, tubes et structuration de réservoirs de type IV, Figure 107). Des mesures de taux de porosité ouverte, de densité et de fraction volumique de fibres ont été réalisées sur des échantillons mis en œuvre par enroulement filamentaire (cf paragraphe 2 de ce chapitre). Elles ont mis en évidence une qualité satisfaisante des pièces réalisées c'est-à-dire des faibles taux de porosité et une fraction volumique de fibres identique à celles des pré-imprégnés de départ.

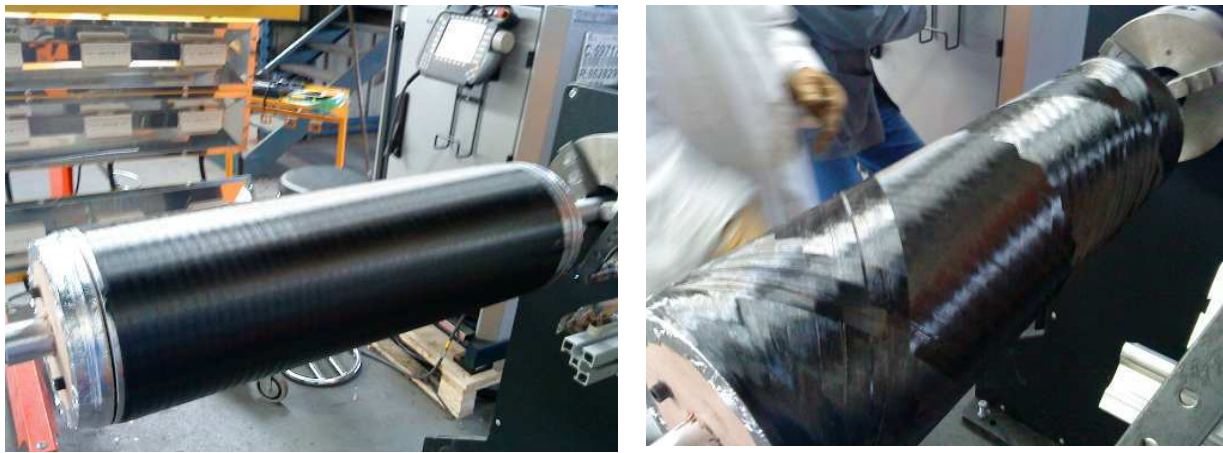


Figure 106 : Essais de trajectoires circonférentielle (à gauche) et hélicoïdale (à droite)

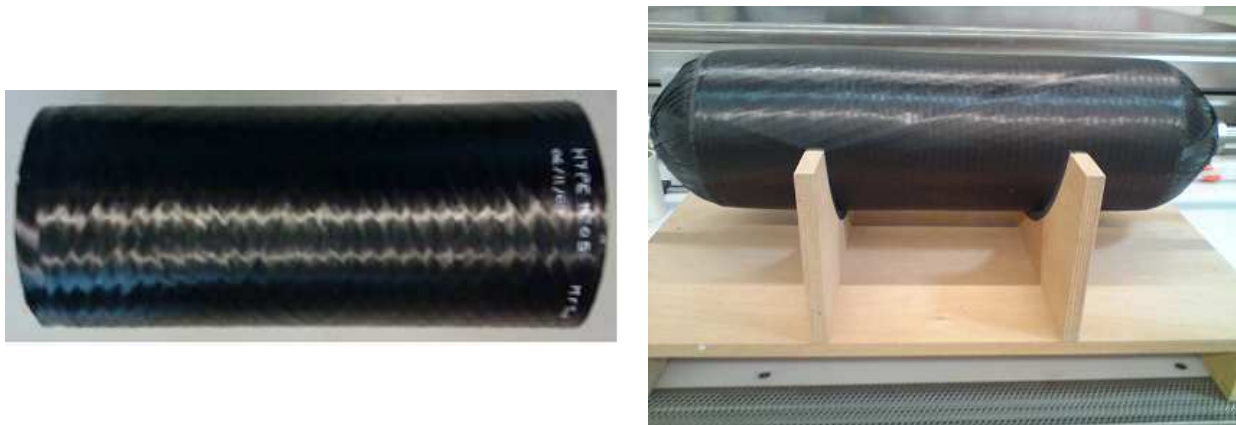


Figure 107 : Objets mis en œuvre par enroulement filamentaire-tubes réalisés sur mandrin métalliques (à gauche) et réservoirs (à droite)

Ces essais ont montré son bon fonctionnement mais ont également mis en lumière un certain nombre d'axes d'amélioration. Tout d'abord, en ce qui concerne la fabrication des réservoirs, lors de la dépose de la nappe dans les dômes, le galet de consolidation n'est pas au contact du mandrin, la tête de dépose présentant un encombrement trop important. Seule la tension contribue à l'amélioration de l'adhésion entre les plis et à la consolidation de la structure. Le

deuxième point concerne le contrôle et la régulation des températures de préchauffage et chauffage. Ce point sera explicité en détail dans le paragraphe suivant. Enfin, le dernier point d'amélioration, est la vitesse de fabrication qui doit être considérablement améliorée pour atteindre les cadences obtenues avec des matrices thermodurcissables (60 m/min, environ).

Dans cette première partie, nous nous sommes consacrés aux choix des outils requis pour le procédé d'enroulement filamentaire : système de mise sous tension, système de chauffage et système de consolidation. Ces trois outils peuvent être contrôlés et modulés. Leur assemblage a permis de développer un procédé permettant de fabriquer les objets souhaités. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, aucun réservoir complet n'avait été caractérisé par un essai d'éclatement hydraulique ou de cyclage. Il ne faut cependant pas oublier que ces outils font apparaître des paramètres clés (température, tension de freinage, pression de consolidation) pouvant avoir une influence directe sur la structure et les propriétés des matériaux dans les objets finaux. Nous allons à présent étudier l'influence de chacun de ces paramètres.

2. Etude de l'influence des paramètres clés du procédé sur la structure et les propriétés des matériaux

2.1. Description de la démarche adoptée

Comme cela a été évoqué précédemment, le procédé développé met en jeu différents paramètres clés. Ces paramètres peuvent avoir une influence sur la structure et les propriétés des matériaux. Ils sont au nombre de quatre : la tension de freinage exercée sur la nappe à sa sortie du stand, la température de chauffage, la pression de consolidation au niveau du mandrin et la vitesse d'enroulement.

Les paragraphes suivants présentent l'influence de trois d'entre eux, c'est-à-dire la tension, la pression et la vitesse. En effet, le procédé, tel qu'il était à ce moment de l'étude, ne nous permettait pas de réguler la température de manière précise. La régulation est effectuée en définissant une fenêtre de températures pour chaque pyromètre avec un écart de 50°C minimum entre la température haute et la température basse. Lorsque la température mesurée était en dehors de cette plage, le système régulait la puissance des lampes pour la réajuster. Cependant la régulation ne permet pas de stabiliser la valeur, on relève ainsi des oscillations. La Figure 108 présente un exemple de mesure des températures des zones de préchauffage et chauffage au cours de la mise en œuvre.

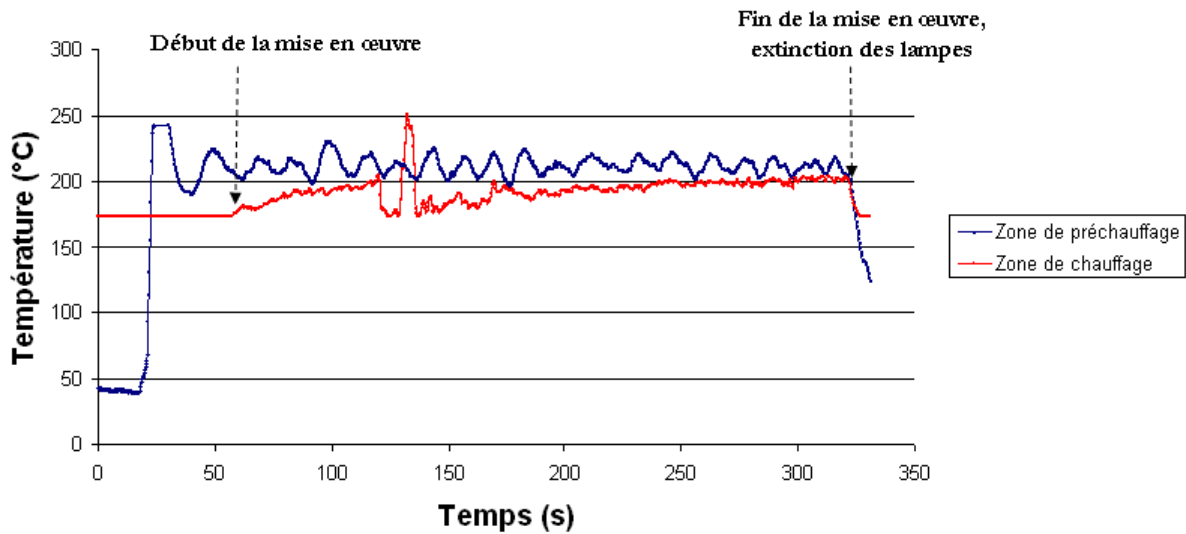


Figure 108 : Mesure des températures des zones de préchauffage et de chauffage de la nappe lors de la fabrication d'un anneau de Carbostamp™ PA 12

A l'aide de ces mesures, nous nous assurons d'avoir une température supérieure à la température de fusion de la matrice et de ne pas dégrader celle-ci. Le Tableau 31 montre les valeurs minimales, maximales et moyennes de température dans les deux zones lors d'une mise en œuvre à une vitesse de 1 m/min pour les deux matériaux.

	Carbostamp™ PA 12		Carbostamp™ PA 6	
	Zone de préchauffage	Zone de chauffage	Zone de préchauffage	Zone de chauffage
T_{\min}	190 °C	175 °C	217.5 °C	225.2 °C
T_{\max}	242.2 °C	251 °C	244 °C	235.8 °C
T_{moy}	211.2 °C	192 °C	227 °C	231 °C

Tableau 31 : Relevé des températures minimales, maximales et moyennes dans les zones de préchauffage et chauffage lors d'une mise en œuvre à 1 m/min

Si l'on s'intéresse à la température au niveau du contact avec le mandrin, on constate que celle-ci est toujours supérieure à la température de fusion de la matrice lors de la fabrication de l'objet, mais également supérieure à la température de fin du pic de fusion déterminée dans le chapitre I, paragraphe 1.2.1. Ainsi, il est certain que toutes les cristallites sont fondues.

L'étude de l'influence des trois autres paramètres est réalisée sur des anneaux fabriqués avec différentes valeurs de tension de freinage, pression de consolidation et vitesse. Une combinaison standard de paramètres est choisie dans un premier temps (Tableau 32).

Paramètre	Valeur
Tension de mèche	20 N
Pression de consolidation	5 bars
Vitesse de dépose	1 m/min

Tableau 32 : Combinaison standard de paramètres de mise en œuvre d'anneaux en Carbostamp™ PA 6 et Carbostamp™ PA 12

Pour étudier l'influence d'un paramètre, nous faisons varier sa valeur et gardons les autres paramètres à la valeur définie ci-dessus.

Pour chaque paramètre, les anneaux sont soumis à des analyses structurales et des essais mécaniques.

D'un point de vue structural et microstructural, des mesures de fraction volumique de fibres par pyrolyse et des mesures de taux de porosité ouverte par pesée hydrostatique sont réalisées. Le suivi de la fraction volumique de fibre permet de mettre en évidence des pertes de masse en matrice, qui pourraient être liée à une dégradation de celle-ci ou à un fluage lors de la consolidation au niveau du mandrin. Les mesures de taux de porosité par pesée hydrostatique sont complétées par des observations au microscope optique.

D'un point de vue des propriétés mécaniques, nous avons choisi d'effectuer des essais de traction sur des anneaux en nous basant sur la norme américaine ASTM D 2290-92^[84]. Cet essai permet une caractérisation simple de pièces réalisées par enroulement filamentaire. Il est difficile en effet de prélever des échantillons plans dans des pièces réalisées avec ce procédé. Le principe de cet essai a été décrit dans la première partie de ce mémoire, l'étude bibliographique. La Figure 109, déjà visible dans cette même étude, présente le dispositif d'essai tel qu'il a été décrit par Henninger^[82, 83] et al.

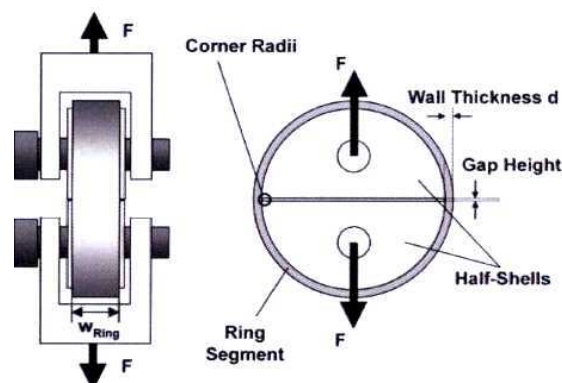


Figure 109 : Dispositif de traction sur anneau composite suivant la norme ASTM D 2290 (Henninger^[82, 83])

La vitesse de déformation imposée est de 3,5 mm/min.

Cet essai est facile à réaliser. Cependant, la distribution des contraintes le long du périmètre de l'anneau n'est pas homogène, et il existe une concentration importante des contraintes au niveau de l'espace entre les deux demi-lunes (half-shells sur la Figure 109). Pour minimiser cet influence, Henninger ^[82, 83] et al. mentionnaient l'intérêt de travailler avec des échantillons de faibles épaisseurs. Nous avons donc travaillé avec des épaisseurs d'échantillons comprises entre 1 et 1,5 mm.

L'allongement est non homogène dans l'ensemble de l'échantillon. Il est donc par conséquent impossible de déterminer un module. Nous nous limiterons donc à la détermination de la résistance de l'échantillon c'est-à-dire sa contrainte à rupture. Celle-ci est calculée à l'aide du rapport de la force maximale F_{\max} atteinte à rupture par l'échantillon divisée par la somme des sections se trouvant à l'interface entre les deux demi-lunes A_1 et A_2 .

$$\sigma_{rupt} = \frac{F_{\max}}{A_1 + A_2} = \frac{F_{\max}}{w_1 d_1 + w_2 d_2} \quad \text{Eq III-1}$$

w_i et d_i représentent respectivement la largeur et l'épaisseur de l'échantillon au niveau de chaque section.

A cause de la concentration de contraintes au niveau de l'espacement entre les outils, la contrainte à rupture mesurée est très inférieure à la valeur obtenue lors d'un essai de traction longitudinale sur un échantillon plan. Ce fait n'a pas grande importance, tous les échantillons sont testés dans les mêmes conditions et l'influence des paramètres sur les propriétés mécaniques est évaluée par comparaison des résultats obtenus entre eux et non par comparaison avec des données fournisseurs ou des résultats sur des éprouvettes planes fabriquées par thermo compression.

La norme utilisée ^[84] suggère également de réaliser des entailles sur les échantillons, au niveau des sections se trouvant à l'espacement entre les outillages. Ces entailles permettent de localiser la rupture à leur niveau (Figure 110).



Figure 110 : Localisation de la rupture avec l'insertion d'entailles

Laiarinandrasana^[132] et al. ont évalué l'influence de ces entailles lors d'essais sur des anneaux de polyéthylène haute densité (PEHD). Ils ont montré que les entailles permettaient de minimiser les déformations à rupture et d'obtenir des valeurs de contraintes à ruptures plus élevées.

Nous avons également effectué cette comparaison (Figure 111).

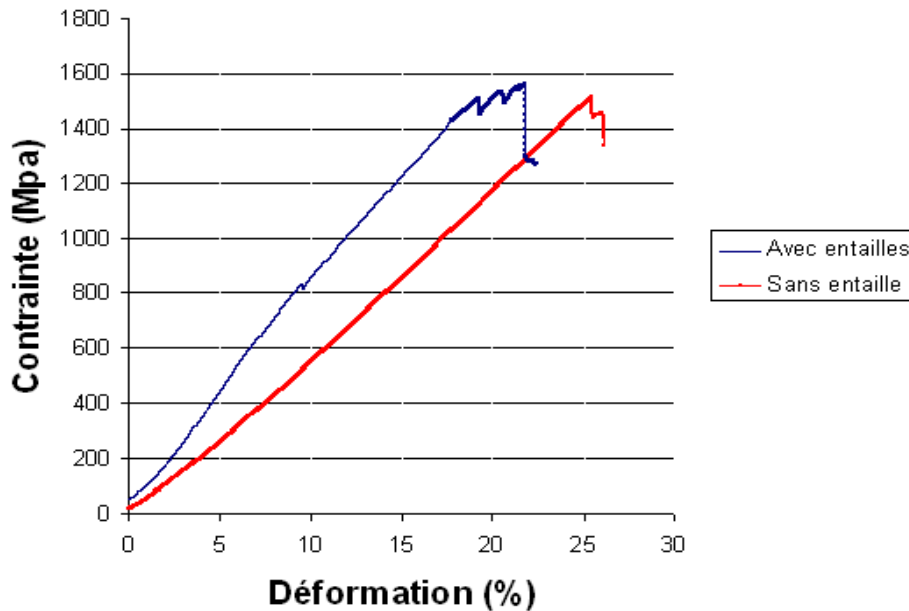


Figure 111 : Influence de l'insertion d'entailles sur la courbe contrainte-déformation d'un essai de traction sur anneau (Cas du Carbostamp™ PA 12)

Comme l'avaient constaté Laiarinandrasana^[132] et al. sur le PEHD, les entailles permettent de limiter la déformation à rupture. En revanche, la contrainte à rupture n'est pas influencée. L'étude comparative se basant sur ce paramètre, nous décidons de nous affranchir de ces entailles, facilitant ainsi la réalisation des essais. D'autre part, nous pouvons constater que, conformément à ce qui a été dit précédemment, les valeurs obtenues sont inférieures à celles mesurées sur des échantillons mis en œuvre par thermo compression (1870 MPa pour le Carbostamp™ PA12, cf chapitre I paragraphe 3.2.1).

La Figure 112 présente les courbes contrainte-déformation obtenues pour une série d'anneaux de Carbostamp™ PA 12 fabriqués avec le même jeu de paramètres. Pour chaque jeu de paramètre, les séquences testées sont identiques. Il s'agit d'anneaux avec six plis à 90°.

Sur certaines courbes, il apparaît des chutes de contraintes préalables à la rupture, pouvant être attribuées à des ruptures de fibres.

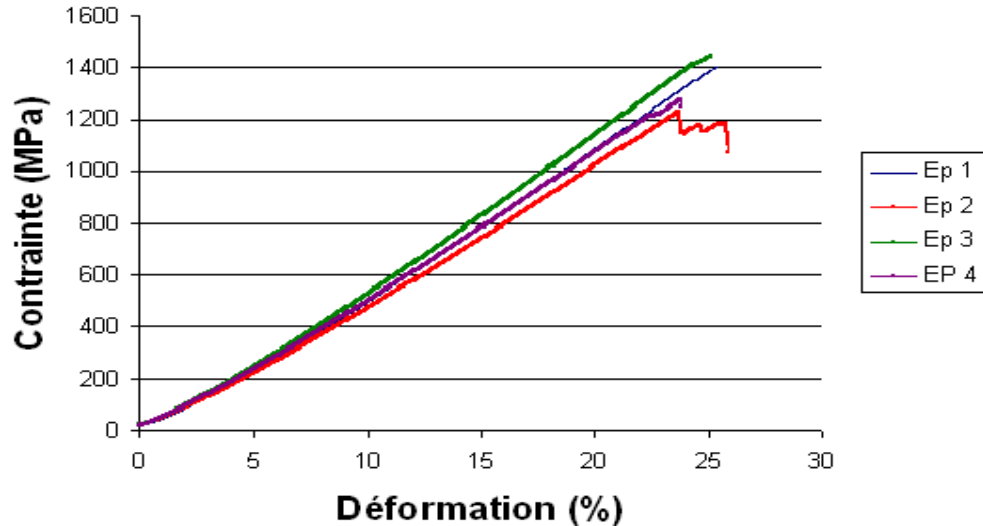


Figure 112 : Courbes des essais de traction sur anneaux composites en Carbostamp™ PA 12 (fabrication avec le jeu de paramètres standard)

On peut constater qu'il y a une bonne reproductibilité dans les essais et une faible dispersion entre les différentes courbes. Ceci nous conforte dans le choix de cet essai de caractérisation mécanique.

Par ailleurs, nous pouvons également constater que le comportement des anneaux est linéaire élastique jusqu'à rupture. Cela paraît logique étant donné que ce sont les fibres qui sont sollicitées.

2.2. Influence de la tension de freinage

Des anneaux ont été fabriqués pour quatre valeurs de tension de freinage différentes (10, 20, 50 et 80 N) avec chacun des deux matériaux.

Les essais de pyrolyse ont montré que la tension de freinage n'avait aucune influence sur la fraction volumique de fibre pour les deux matériaux. Quelque soit la valeur imposée, les valeurs mesurées restent proches les unes des autres et également proches des valeurs mesurées sur les pré-imprégnés dans le chapitre I (51,2 % pour le Carbostamp™ PA 12 et 54,6 % pour le Carbostamp™ PA 6).

Les Figure 113 et Figure 114 présentent les évolutions de la contrainte à rupture des anneaux et du taux de porosité ouverte en fonction de la tension de freinage, respectivement pour le Carbostamp™ PA 12 et le Carbostamp™ PA 6. Chaque point sur cette courbe correspond à une valeur moyenne calculée sur cinq essais.

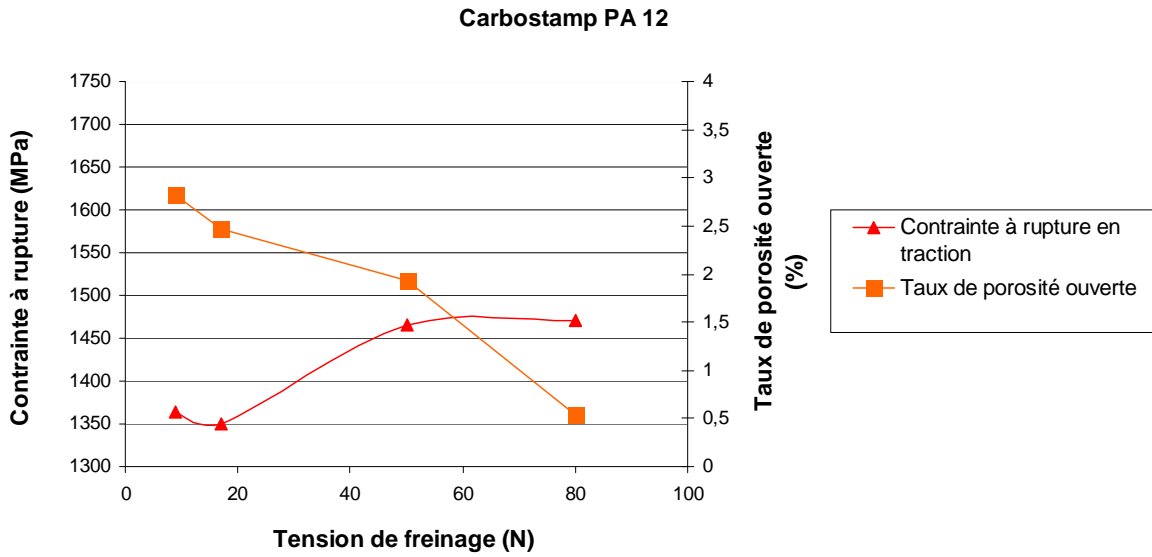


Figure 113 : Evolution des propriétés mécaniques et du taux de porosité ouverte du Carbostamp™ PA12 en fonction de la tension de freinage

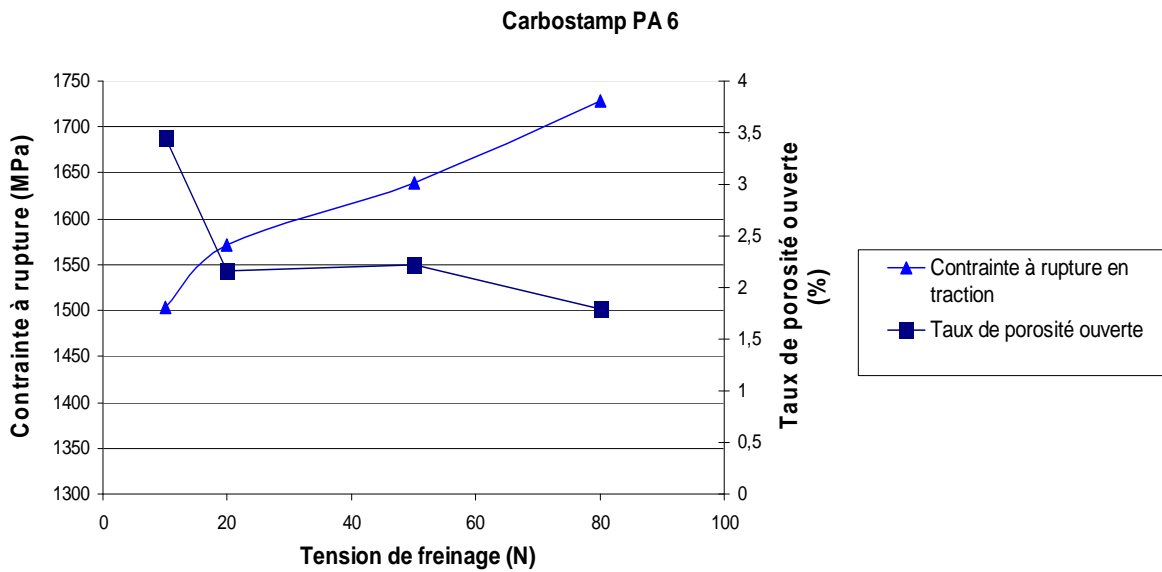


Figure 114 : Evolution des propriétés mécaniques et du taux de porosité ouverte du Carbostamp™ PA6 en fonction de la tension de freinage

Pour les deux matériaux, on constate qu'avec l'augmentation de la tension de freinage, le taux de porosité ouverte diminue et la contrainte moyenne à rupture des anneaux composites augmente. La diminution du taux de porosité mise en évidence par pesée hydrostatique est confirmée par les observations effectuées en microscopie optique (Figure 115). Plus la tension exercée sur la nappe est faible, plus les porosités et les zones pauvres en matrice sont nombreuses et de taille plus importante.

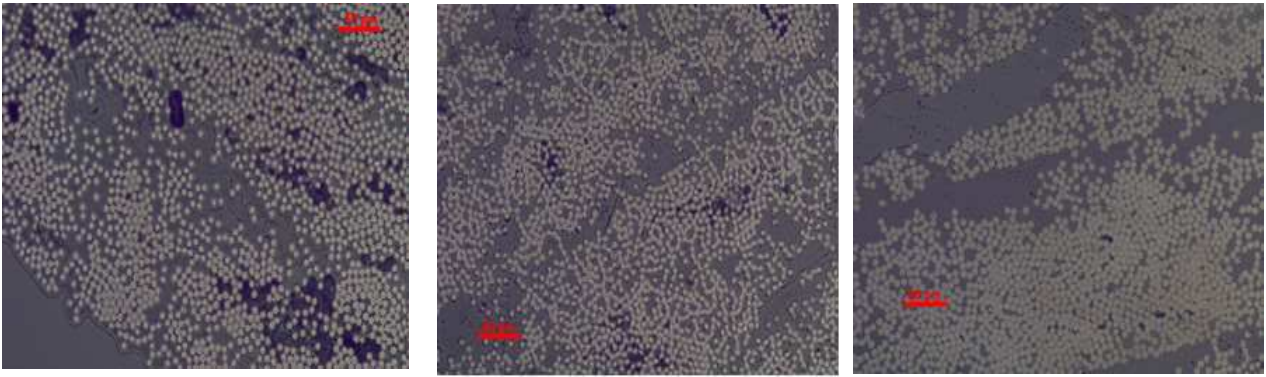


Figure 115 : Suivi des porosités par microscopie pour différentes valeurs de tension de freinage -10 N (à gauche), 20 N (au centre) et 80 N (à droite)

Ces deux observations montrent que la tension de freinage contribue à la consolidation de la structure, c'est-à-dire à la compaction de la nappe arrivante sur le mandrin. Ainsi le taux de porosité diminue. L'amélioration de la consolidation et une bonne adhésion entre les plis garantissent un bon transfert de charge entre les plis et contribue donc à l'augmentation de la contrainte à rupture. L'augmentation de la résistance en traction peut être liée à un autre point. L'augmentation de la tension optimise l'orientation des fibres, puisqu'elle évite tout affaissement de la nappe.

Il apparaît donc qu'une tension élevée doit être employée pour minimiser la présence de défauts et optimiser la résistance mécanique. Contrairement à ce qu'avait décrit Henninger^[82, 83] et al. pour des composites fibres de verre / matrice polyamide, il n'apparaît pas, dans la gamme de valeurs de tension étudiée, de valeur seuil, au-delà de laquelle les tendances s'inversent (augmentation du taux de porosité ouverte et diminution de la contrainte à rupture). Si l'on s'appuie sur leur conclusion, on peut conclure en disant qu'à une tension de freinage de 80 N les fibres ne sont pas dégradées.

2.3. Influence de la pression de consolidation

Des anneaux ont été fabriqués pour trois valeurs de pression de consolidation différentes (2.5, 5 et 7 bars) avec chacun des deux matériaux.

Comme la tension de freinage, la pression de consolidation n'a aucune influence sur la fraction volumique de fibres qui n'évolue pas et reste proche des valeurs initiales mesurées sur les pré-imprégnés. On peut donc supposer qu'il n'y a pas de fluage excessif de matrice.

Les Figure 116 et Figure 117 présentent les évolutions de la contrainte à rupture des anneaux et du taux de porosité ouverte en fonction de la pression de consolidation, respectivement pour le CarbostampTM PA 12 et le CarbostampTM PA 6. Chaque point sur cette courbe correspond à une valeur moyenne calculée sur cinq essais.

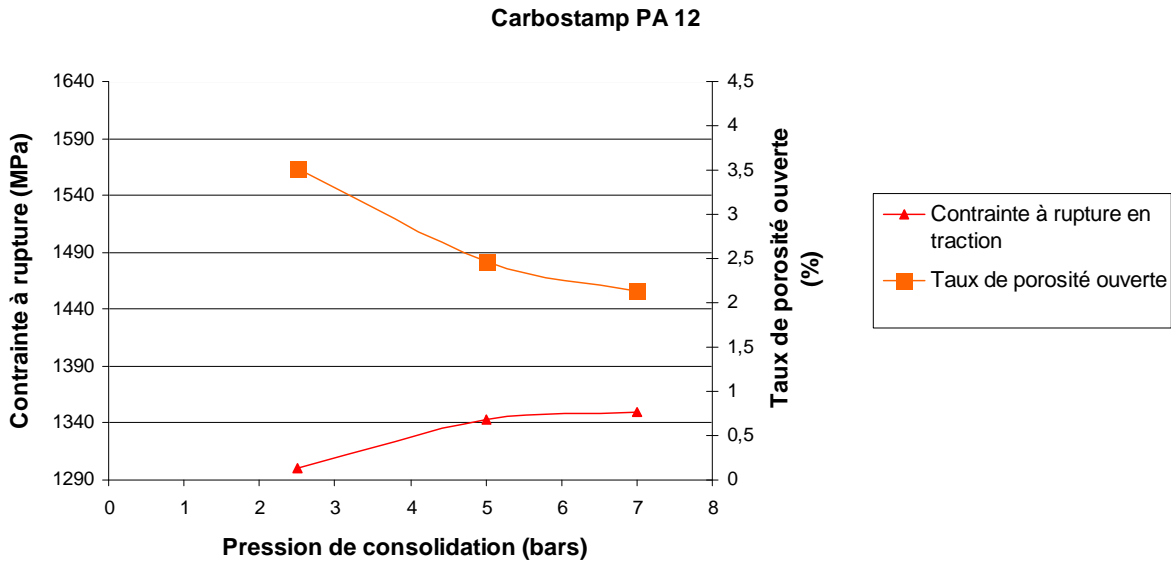


Figure 116 : Evolution des propriétés mécaniques et du taux de porosité ouverte du Carbostamp™ PA12 en fonction de la pression de consolidation

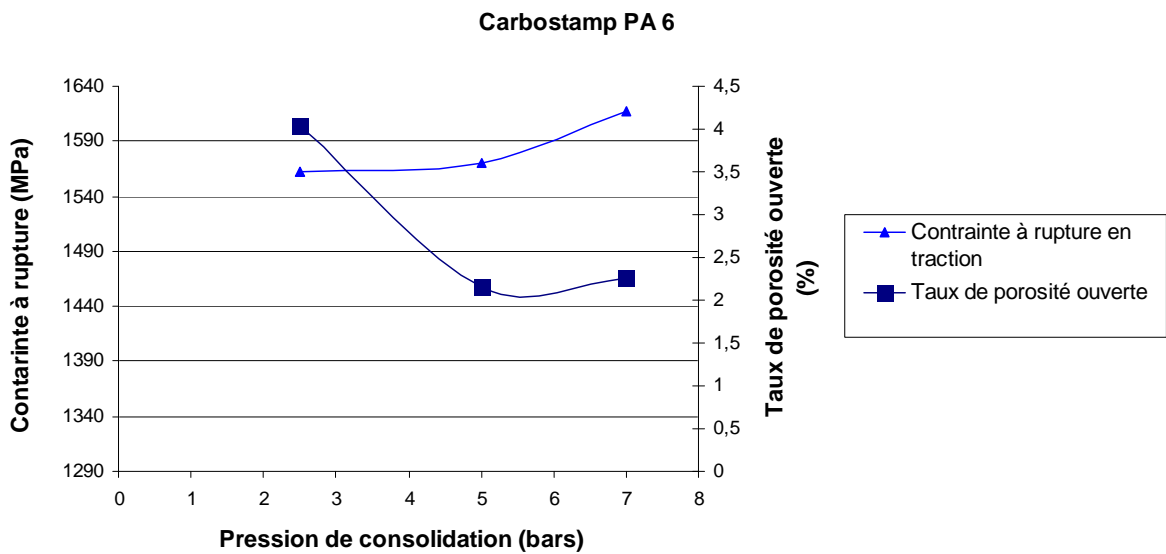


Figure 117 : Evolution de la contrainte à rupture en traction et du taux de porosité ouverte en fonction de la pression de consolidation d'anneaux composites Carbostamp™ PA 6

Pour les deux matériaux et de manière similaire à la tension de mèche, lorsque la pression de consolidation augmente, le taux de porosité ouverte diminue et la contrainte moyenne à rupture augmente. L'augmentation du taux de porosité mise en évidence par pesée hydrostatique est confirmée par les observations effectuées en microscopie optique (Figure 118). Plus la pression appliquée est faible, plus les porosités et les zones pauvres en matrice sont nombreuses et de taille plus importante.

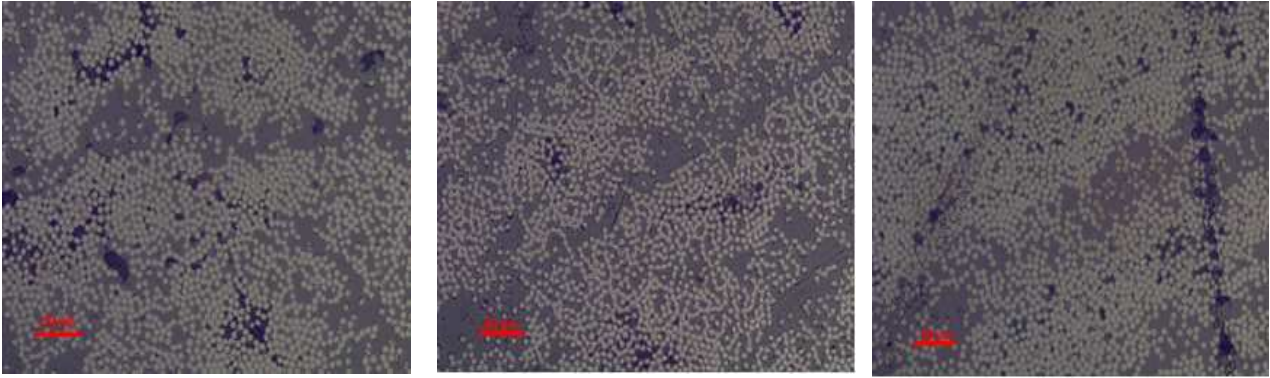


Figure 118 : Suivi des porosités par microscopie pour différentes valeurs de pression de consolidation - 2.5 bars (à gauche), 5 bars (au centre) et 7 bars (à droite)

La pression de consolidation favorise le transfert matriciel entre les couches ou au sein d'une couche et minimise par conséquent la présence de porosités. Ajouté à cela, la pression améliore l'adhésion entre les plis et la consolidation de la structure. Ainsi le transfert de charge d'une couche à l'autre est facilité, contribuant ainsi à augmenter la résistance en traction.

Pour le CarbostampTM PA 12, la contrainte à rupture semble atteindre un palier. Au-delà d'une certaine valeur de pression de consolidation, il n'y a pas d'amélioration notable de la résistance mécanique. Henninger ^[82, 83] et al. avaient fait la même constatation pour des composites fibres de verre / polypropylène.

2.4. Influence de la vitesse de dépose

Le dernier paramètre dont l'influence est étudiée est la vitesse d'enroulement. Des anneaux ont été fabriqués pour différentes valeurs de vitesse (1, 2, 4, 6, 8 et 10 m/min). Pour l'étude de ce paramètre, les essais ont été réalisés seulement sur le CarbostampTM PA 6.

Comme les autres paramètres, la vitesse d'enroulement ne semble pas avoir d'influence sur la fraction volumique de fibres. En dépit des variations de vitesse, la matrice n'est pas dégradée.

La Figure 119 montre l'évolution de la contrainte à rupture en traction et du taux de porosité ouverte, en fonction de la vitesse d'enroulement.

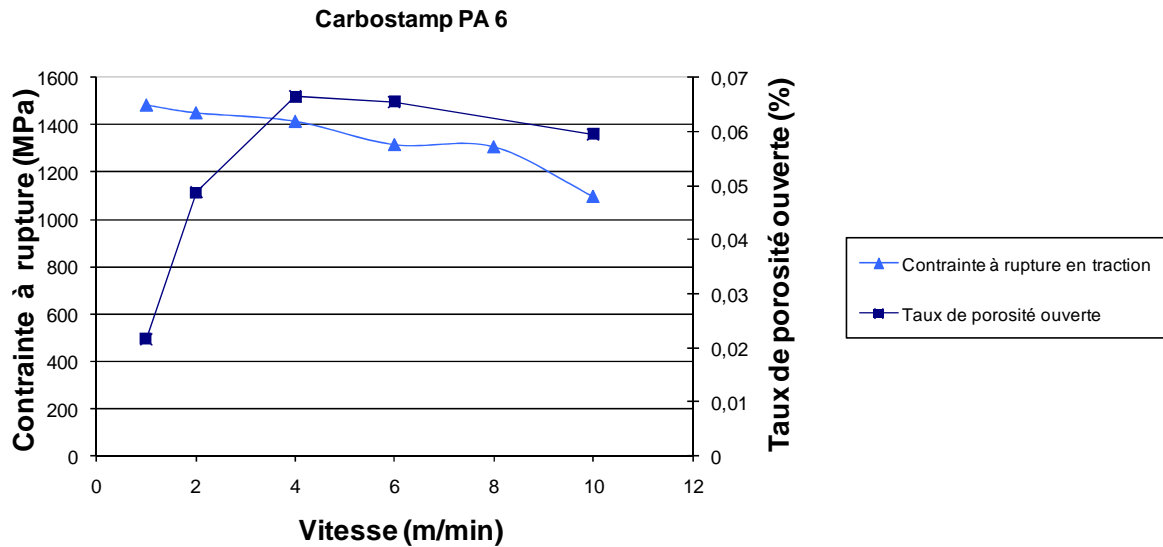


Figure 119 : Evolution de la contrainte à rupture et du taux de porosité ouverte d'anneaux en Carbostamp™ PA6 en fonction de la vitesse d'enroulement

Lorsque la vitesse de mise en œuvre augmente, le taux de porosité ouverte augmente et la contrainte moyenne à rupture diminue. Cette observation est cohérente avec celle effectuée par Henninger ^[82, 83] et al. lors de la mise en œuvre de composites fibres de verre / polypropylène. L'augmentation du taux de porosité ouverte mesurée par pesée hydrostatique est confirmée par les observations en microscopie optique (Figure 120). Avec l'augmentation de la vitesse de mise en œuvre, on peut noter la présence d'un plus grand nombre de porosités qui plus est de taille plus importante.

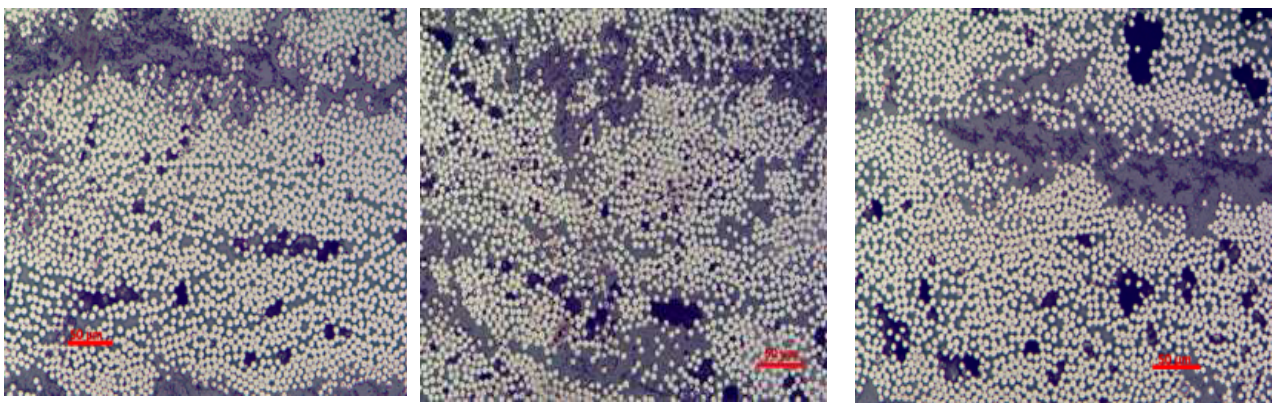


Figure 120 : Suivi des porosités par microscopie pour différentes valeurs de vitesse de mise en oeuvre - 2 m/min (à gauche), 6 m/min (au centre) et 10 m/min (à droite)

L'augmentation de la vitesse réduit le temps consacré à la consolidation et au transfert matriciel. Ainsi, il apparaît des défauts au sein de la structure (porosités, zones pauvres en matrice) et l'adhésion entre les plis est dégradée. Ainsi, le transfert de charges entre les différentes couches est diminué et par conséquent la résistance en traction est réduite.

Par ailleurs, l'augmentation de la vitesse a également une incidence sur la régulation de la température. En effet, les fluctuations sont de plus en plus importantes et il apparaît des risques de dégradation de la matrice.

A ce stade du développement procédé et notamment de l'état de la régulation thermique, il apparaît nécessaire de travailler à des faibles vitesses de mise en œuvre. Il s'agit là d'un axe d'amélioration à privilégier pour les études futures.

Au cours de cette partie, le développement d'un procédé d'enroulement filamentaire dédié aux composites fibres de carbone / matrice polyamide a été, dans un premier temps, décrit. Il a nécessité la recherche et le choix de différents outils sélectifs et modulables.

Le procédé mis au point a permis de réaliser de nombreuses pièces, notamment des réservoirs de stockage de type IV. Il reste encore quelques améliorations à apporter en particulier en ce qui concerne la régulation de la température et l'optimisation de la vitesse de dépose de la nappe.

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence des paramètres clefs sur la structure et les propriétés des matériaux.

L'importance du rôle de la tension de freinage et de la pression de consolidation sur la minimisation des défauts et l'amélioration des propriétés mécaniques a été mise en évidence. De la même manière, la nécessité de travailler à faible vitesse pour minimiser la présence de défauts et assurer une bonne consolidation est apparue évidente.

Nous disposons à présent d'un procédé de fabrication de couche structurante de réservoir de type IV en composite fibre de carbone / matrice polyamide, dont nous connaissons l'influence des paramètres clefs.

Nous allons à présent nous intéresser à l'étape de dimensionnement des réservoirs et à la prise en compte des endommagements durant celle-ci.

**Chapitre IV : Prise en compte des
endommagements dans le
dimensionnement des réservoirs de
type IV**

Le dernier chapitre de cette partie scientifique a pour objectif la prise en compte des endommagements dans le dimensionnement des réservoirs de type IV et l'évaluation de leur influence. Nous nous intéressons plus particulièrement à l'influence de la fissuration matricielle en mode I. Cette influence est évaluée lors de la simulation d'une montée en pression simple à 200 MPa.

La démarche employée comprend deux étapes. Dans un premier temps, des simulations numériques avec une méthode d'homogénéisation sont conduites afin d'obtenir l'évolution des coefficients de la matrice de rigidité du pli fissuré en fonction de la densité de fissures.

Ensuite, des calculs comparatifs sont réalisés sur structures réservoirs, pour mettre en évidence l'influence de la fissuration des plis seule sur le comportement des réservoirs et l'influence sur le mode d'endommagement principal des réservoirs, à savoir la rupture de fibres. Pour évaluer l'influence de la fissuration sur le comportement du réservoir, deux calculs sont réalisés. Le premier calcul correspond à un réservoir « sain », c'est-à-dire un réservoir pour lequel les différentes couches ont leurs propriétés initiales. Le second calcul correspond à un réservoir pour lequel on considère l'état de saturation en fissures dans les plis susceptibles de présenter ce mode d'endommagement. Les comparaisons sont finalement effectuées au niveau des états de contrainte locaux et des déformations.

Pour évaluer l'influence de la fissuration des plis sur l'endommagement par ruptures de fibres, des calculs par éléments finis similaires sont réalisés en introduisant des données statistiques (probabilité de rupture de fibres) pour modéliser ce processus d'endommagement dans les plis. Ainsi, outre l'évolution des déformations radiales et axiales, les calculs réalisés permettent de suivre l'évolution du nombre de fibres rompues dans chaque pli aux différents paliers de pression.

1. Evolution du comportement du pli lors de l'endommagement par fissuration transverse en mode I

La première étape de la démarche employée dans ce chapitre consiste à déterminer l'évolution du comportement du matériau c'est-à-dire l'évolution des coefficients de la matrice de rigidité en fonction de la variable d'endommagement.

1.1. Description du modèle numérique utilisé

Nous choisissons de nous placer dans le cadre de la mécanique de l'endommagement et donc de remplacer le matériau endommagé par un matériau homogène équivalent. Le modèle est décrit

à l'échelle du pli ou échelle mésoscopique. Il s'agit d'un modèle décrit par Thionnet et Renard ^[105, 128, 129].

La constitution du modèle se fait en plusieurs étapes, décrites ci-dessous :

- La première étape correspond à la définition d'une variable d'endommagement caractéristique du défaut à partir des essais expérimentaux,
- La seconde étape est le calcul du comportement du pli homogène équivalent en fonction de la variable d'endommagement suivant une analyse numérique d'homogénéisation,
- La dernière étape coïncide avec l'analyse du mécanisme d'endommagement du pli lorsqu'il est soumis à un état donné de contrainte et de déformation, grâce à une loi d'évolution dépendant de la variable d'endommagement et basée sur les principes de la thermodynamique.

La variable d'endommagement choisie est $\alpha = e/L$. Dans cette expression, e représente l'épaisseur du pli fissuré et L correspond à la distance moyenne entre deux fissures consécutives. Le rapport $1/L$ correspond donc à la densité de fissures. Ainsi, nous obtenons une grandeur décrivant l'endommagement et tenant compte du rôle de l'épaisseur du pli sur ce dernier (cf influence de l'épaisseur du pli sur la densité de fissure Partie I ^[105]).

La seconde étape nécessite dans un premier temps le choix d'un volume élémentaire représentatif (VER) de l'endommagement. Ce dernier doit correspondre à une portion de matériau présentant un nombre de fissures suffisant pour pouvoir être remplacé par un matériau équivalent homogène. Pour cela, les fissures sont considérées comme réparties de manière homogène et espacées par une longueur L constante. Cette hypothèse suppose un nombre de fissures important. Le VER choisi est donc une portion de matériau de longueur L présentant une fissure en son centre. Il s'agit du même type d'élément utilisé dans le chapitre II, avec les mêmes conditions de périodicité.

Le calcul d'homogénéisation s'effectue en soumettant le VER à une déformation donnée. On calcule le comportement d'un matériau homogène équivalent soumis à la même déformation. L'équivalence est observée à différents niveaux : l'état de contrainte aux limites, la contrainte moyenne du pli, et l'énergie. Ce calcul est effectué pour différentes longueurs L du VER, ce qui correspond à différentes valeurs de la variable d'endommagement, les deux étant liées.

Pour la dernière étape du calcul, il s'agit d'exprimer le potentiel thermodynamique ψ en fonction des variables d'état (ϵ et α) et de la variable d'endommagement. L'écriture du potentiel s'effectue dans l'hypothèse des faibles déformations, sans variation de température. Cette écriture est la suivante :

$$\Psi(\boldsymbol{\epsilon}, \alpha) = \frac{1}{2} Q_{ij}(\alpha) \epsilon_i \epsilon_j \quad \text{Avec } i, j = 1, 2, 6 \quad \text{Eq. IV-1}$$

$Q_{ij} = Q_{ij}^0 \exp(-k_{ij}\alpha)$ est la rigidité du matériau endommagé.

Q_{ij}^0 et k_{ij} sont des paramètres intrinsèques au pli fissuré. Q_{ij}^0 représente le coefficient de rigidité du matériau sain et k_{ij} est un coefficient dépendant du matériau.

Il est possible de définir également une force thermodynamique :

$$A(\varepsilon, \alpha) = -\frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} = \sum_{ij} k_{ij} Q_{ij}^0 \exp(-k_{ij}\alpha) \varepsilon_i \varepsilon_j \quad \text{Eq IV-2}$$

Suivant le second principe de la thermodynamique, l'inégalité de Clausius-Duhem, qui traduit le caractère irréversible de l'endommagement, on a $A \dot{\alpha} > 0$.

Cela conduit à $\dot{\alpha} > 0$ ou $\dot{\alpha} = 0$ si $A < 0$. Le matériau endommagé est caractérisé par un critère noté $f(A, \alpha) = A - A_c(\alpha) \leq 0$.

$A_c(\alpha)$ représente un seuil d'endommagement et dont la valeur critique gouverne le développement de l'endommagement. Cette valeur est déterminée grâce à la relation expérimentale entre la densité de fissures et la contrainte appliquée. Le processus d'endommagement est supposé indépendant du temps et cette condition impose la condition $f=0$ et $\dot{f}=0$ pour que l'endommagement croît.

La deuxième condition conduit à :

$$df = \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} d\varepsilon + \frac{\partial f}{\partial \alpha} d\alpha = 0 \quad \text{Eq IV-3}$$

Ainsi, nous obtenons la loi d'évolution de l'endommagement en intégrant IV-2 dans IV-3:

$$d\alpha = \frac{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varepsilon \partial \alpha} d\varepsilon_i}{-\frac{\partial A_c}{\partial \alpha} - \frac{\partial^2 \Psi}{2\partial \alpha^2} \varepsilon_i \varepsilon_j} \quad \text{Eq IV-4}$$

Cette loi d'évolution permet de déterminer l'état d'endommagement d'un pli en fonction des niveaux locaux de contraintes et déformations. Elle peut être appliquée au dimensionnement et à la description des endommagements dans les structures complexes.

1.2. Détermination de l'évolution des coefficients de rigidité des matériaux avec la fissuration transverse

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes limités aux deux premières étapes. Notre objectif est de pouvoir tenir compte de l'endommagement par fissuration et de voir son influence sur les niveaux locaux de contraintes et déformations. Pour cela, il nous suffit de connaître pour

un état d'endommagement donné le comportement mécanique du pli endommagé. Ceci correspond à la deuxième étape.

Le choix de la variable d'endommagement est identique, $\alpha = e/L$. Dans notre étude, l'épaisseur du pli fissuré était de 1 mm.

Pour les simulations de l'évolution des coefficients de rigidité des matériaux en fonction de la variable d'endommagement, nous nous plaçons dans l'hypothèse des contraintes planes. Ceci équivaut à $\sigma_{13}=\sigma_{23}=\sigma_{33}=0$. Une matrice de rigidité réduite peut alors être introduite et s'écrit de la manière suivante ^[18, 19]:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} x \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{66} \end{bmatrix} \quad \text{Eq IV-5}$$

$$\text{Avec } Q_{ij} = C_{ij} - \frac{C_{i3}C_{j3}}{C_{33}} \quad i,j=1, 2, 6$$

Même si ϵ_{33} , étant inutile, n'apparaît pas dans la loi de comportement plane, cela ne signifie pour autant qu'elle soit nulle. En reprenant la loi de comportement tridimensionnelle, on retrouve :

$$\epsilon_{33} = -\frac{1}{C_{33}}(C_{13}\epsilon_{11} + C_{23}\epsilon_{22})$$

Les coefficients Q_{ij} s'expriment par les relations suivantes en fonction des constantes

$$\text{physiques usuelles : } Q_{11} = \frac{E_{11}}{1-\nu_{12}\nu_{21}}, \quad Q_{22} = \frac{E_{22}}{1-\nu_{12}\nu_{21}}, \quad Q_{12} = \frac{\nu_{12}E_{22}}{1-\nu_{12}\nu_{21}} \quad \text{et } Q_{66} = G_{12}$$

La construction numérique des courbes de rigidité s'effectue à l'aide de six calculs d'homogénéisation utilisant les six VER, de longueurs L différentes présentés dans le chapitre II contenant chacun une fissure. Pour chaque VER, on détermine la matrice de rigidité du matériau homogène équivalent. Il s'agit d'une équivalence en contrainte moyenne et en énergie au sein du pli orienté à 90°. Le Tableau 33 présente les valeurs de la variable d'endommagement associées à la longueur L du VER.

L (mm)	20	13	10	5	2	1
$\alpha = e/L$	0,05	0,08	0,1	0,25	0,5	1

Tableau 33 : Valeurs de variables d'endommagement associées à la longueur L du VER

Pour rappel, les VER utilisés présentent un caractère périodique suivant les directions x et y . Cela justifie le choix de ramener le problème 3D à un problème 2D, en introduisant l'hypothèse des contraintes planes dans la direction z ($\sigma_{13}=\sigma_{23}=\sigma_{33}=0$). Ainsi, si on considère la matrice réduite, les calculs ont pour objectif de déterminer les quatre coefficients. Il est important de préciser que le repère est défini par rapport aux raidisseurs. L'axe x est donc parallèle aux fibres des plis à 0° et perpendiculaires aux fibres des plis à 90° . L'axe y est quant à lui parallèle aux fibres des plis à 90° (cf Figure 10, chapitre II).

Cette détermination nécessite trois étapes. Pour chaque étape, nous imposons une déformation constante dans la direction correspondante au coefficient déterminé et une déformation nulle dans les autres directions.

Pour la première étape, la déformation constante est imposée suivant l'axe x (axe des fibres des plis « raidisseurs »), on obtient donc les coefficients Q_{22} et Q_{12} . Dans la seconde étape, la déformation constante est imposée suivant la direction y afin de déterminer le coefficient Q_{11} . Cette étape donne également accès à Q_{12} , qui doit être identique à la valeur obtenue lors de la première étape. Dans la dernière étape, des déformations constantes sont imposées suivant les axes x et y pour accéder à Q_{66} .

Tous les calculs sont réalisés avec le logiciel ZeBuLoN. Le type d'éléments utilisé est c3d8. Le comportement du pli est supposé vérifier l'isotropie transverse ou isotropie de révolution autour de l'axe des fibres. Pour les VER présentant une fissure, les coefficients de rigidité des plis à 0° sont ceux déterminés expérimentalement à l'aide des essais mécaniques en traction lors du chapitre I. Les coefficients de rigidité des plis à 90° sont déterminés à l'aide d'un changement de base par une rotation d'angle à 90° . Cela revient à inverser les valeurs de C_{11} et C_{22} .

Les Figure 121 et Figure 122 représentent les évolutions des coefficients de rigidité du matériau endommagé (notés Q_d) normalisés par les coefficients du matériau vierge (noté Q_0) en fonction de la variable d'endommagement respectivement pour le CarbostampTM PA 12 et le CarbostampTM PA 6.

Carbostamp PA 12

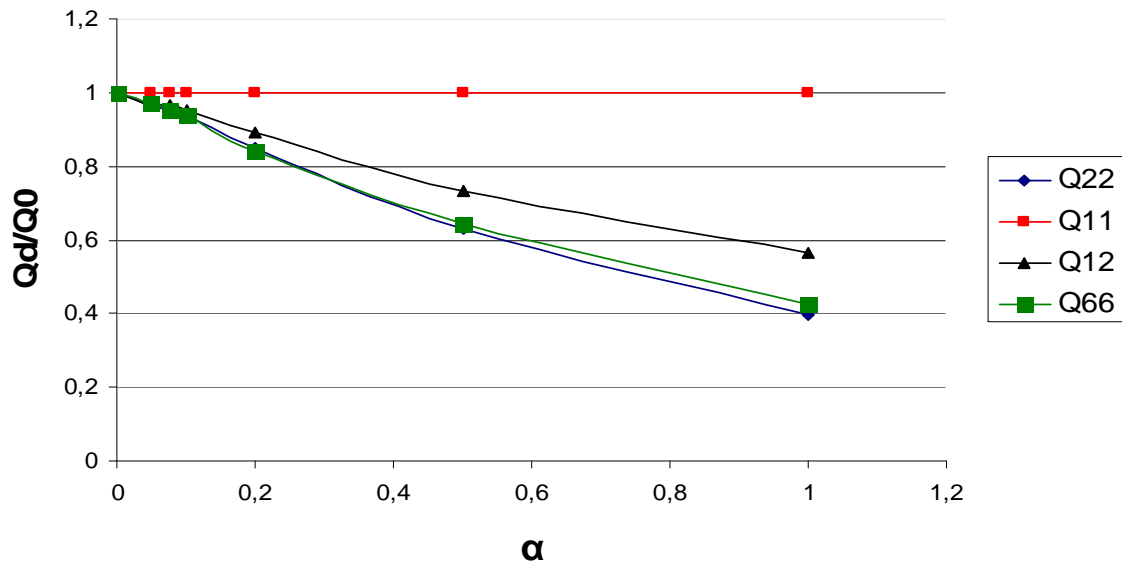


Figure 121 : Chutes des rigidités du pli à 90° pour le matériau homogène équivalent, cas du Carbostamp™ PA 12

Carbostamp PA 6

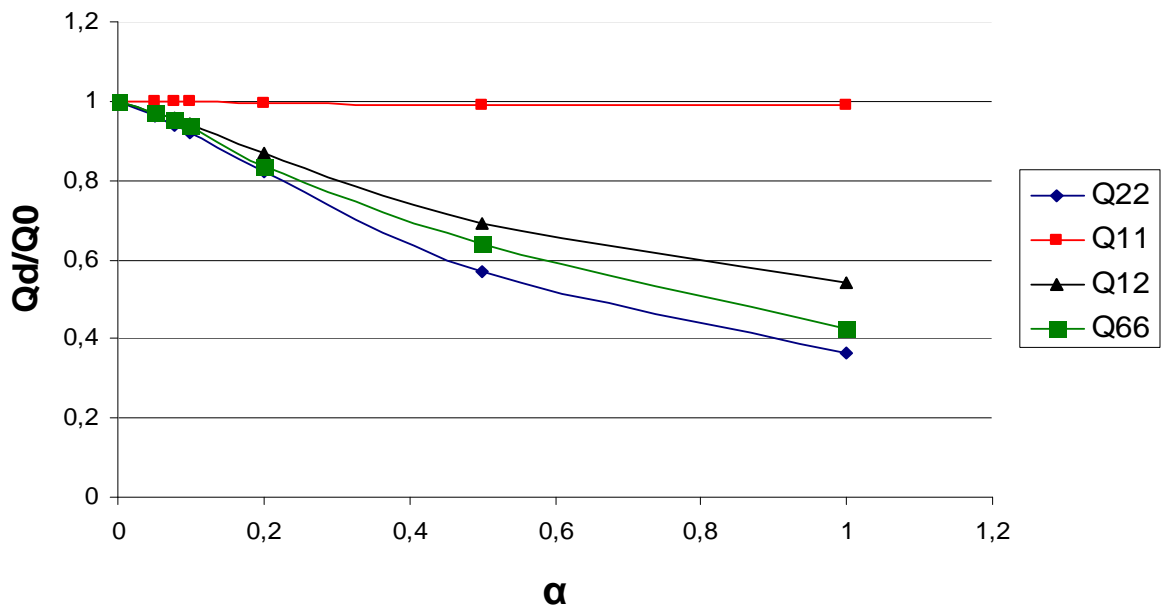


Figure 122 : Chutes des rigidités du pli à 90° pour le matériau homogène équivalent, cas du Carbostamp™ PA 6

Pour les deux matériaux, les lois sont similaires. Le coefficient de rigidité dans le sens des fibres, Q_{11} reste constant avec la diminution de la distance inter fissures soit avec l'augmentation

de α . Cette évolution est logique, car dans cette direction, ce sont les fibres qui reprennent les efforts et le comportement du pli suivant cette direction est peu affecté par la fissuration matricielle. D'autre part, en dépit des fissures, la matrice assure encore le transfert de charge.

Les autres coefficients de rigidités Q_{22} , Q_{12} et Q_{66} subissent quant à eux une baisse significative. Les expressions de Q_{22} et Q_{12} sont directement liés à E_{22} . Or E_{22} est caractéristique de la résistance de la matrice ou de l'interface fibre/matrice. Il est donc directement affecté par la fissuration. E_{22} n'atteint pas une valeur nulle grâce à la présence des raidisseurs. En effet, le pli à 90° est considéré comme intégré dans un stratifié.

Q_{66} est égal à G_{12} . Or nous avons pu constater expérimentalement que le module de cisaillement est affecté par la fissuration transverse (chapitre II).

Nous disposons à présent de connaissances sur l'influence de la fissuration en mode I sur la rigidité du pli composite fissuré. Cela signifie, que pour un état de fissuration donné, nous pouvons déterminer le comportement mécanique du pli. Nous allons pouvoir tenir compte de l'influence de la fissuration sur le comportement d'une structure, comme un réservoir de stockage hyperbare.

2. Modélisation numérique d'un réservoir de stockage d'hydrogène de type IV

2.1. Description du réservoir

Comme cela a été évoqué dans l'introduction, un réservoir de type IV est constitué de trois entités solidaires : deux connecteurs métalliques ou embases, un liner polymère pour assurer l'étanchéité à l'hydrogène et une couche structurante en composite. L'étude numérique a été réalisée sur un réservoir prototype de volume de stockage 2 L. Ce réservoir présente une partie cylindrique et deux dômes. Les dimensions des différentes entités et la séquence de composite sont détaillées dans les paragraphes ci-dessous.

2.1.1. Embase et Liner

Les embases sont en acier inox 316 L. Les dimensions sont présentées sur la Figure 123. Elles présentent une rigole qui sera surmoulée lors du rotomoulage du liner afin d'apporter un ancrage mécanique complémentaire à l'adhésion polymère/métal. L'adhésion embase-liner est également favorisée à l'aide d'un sablage mécanique.

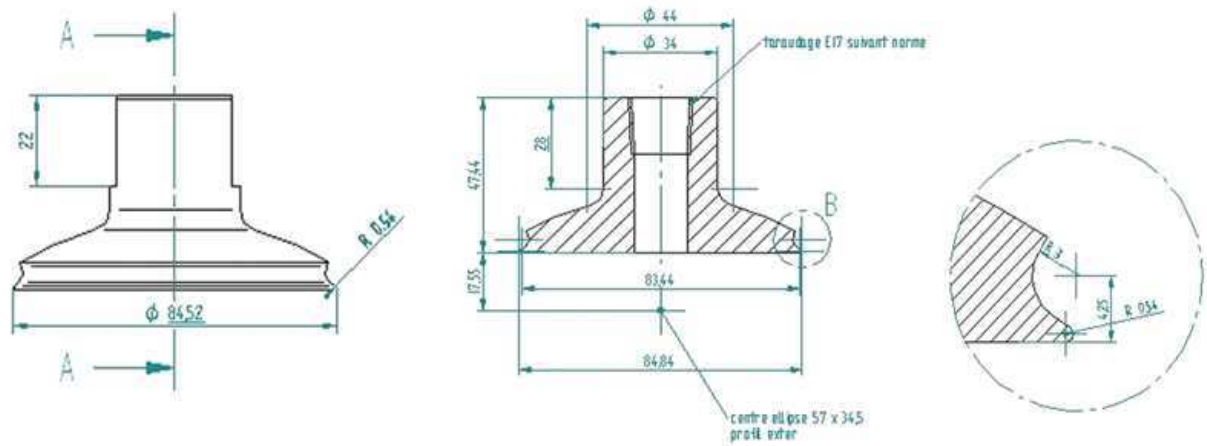


Figure 123 : Caractéristiques géométriques de l'embase

Le liner est un polymère polyamide 6 obtenu par rotomoulage en voie réactive. Ce procédé consiste à répartir un système liquide réactif (mélange de monomère, catalyseur, activateur et additif) par gravité sur les parois internes d'un moule comportant les embases pré positionnées entraîné en rotation sur deux axes perpendiculaires ^[133].

Les dimensions externes du réservoir sont précisées sur la Figure 124. Le diamètre externe est corrigé à l'aide de radiographies réalisées sur le réservoir (Figure 125). Les clichés permettent également de mesurer l'épaisseur du liner. Par souci de simplification l'épaisseur du liner sera considérée constante et égale à 4 mm.

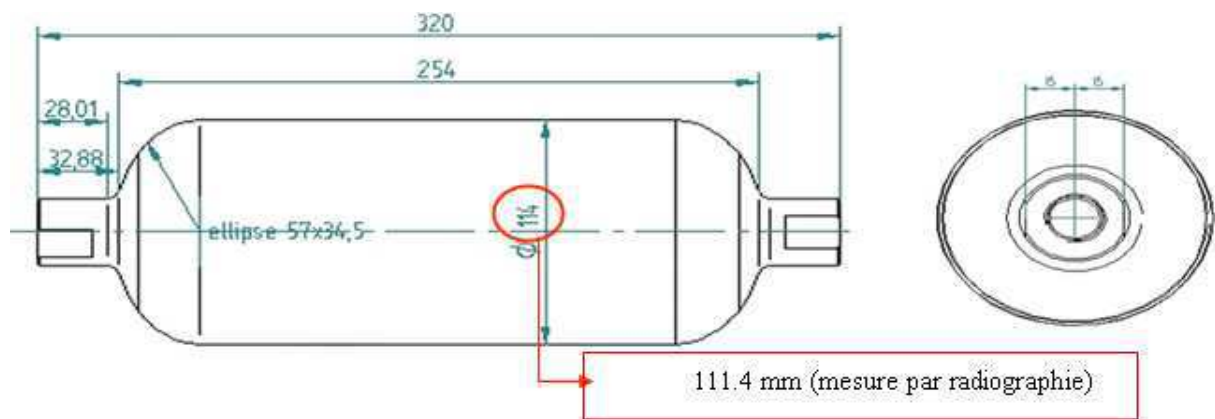


Figure 124 : Caractéristiques géométriques de l'assemblage embase-liner

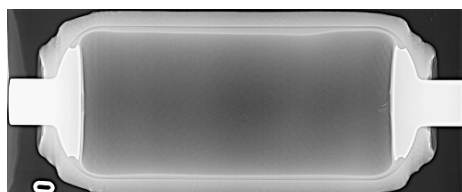


Figure 125 : Radiographie d'un réservoir de stockage de type IV

2.1.2. Couche structurante en composite

La couche structurante en composite présente un empilement de couches avec une orientation donnée. Le tableau ci-dessous présente les orientations des fibres et les épaisseurs des différentes couches (Tableau 34). Les orientations des différentes couches sont définies par rapport à l'axe de la structure et ne sont valables que sur la partie cylindrique.

Couche	Orientation (°)	Epaisseur (mm)
25	90	0.23
24	90	0.23
23	90	0.23
22	90	0.23
21	γ_2	0.52
20	γ_2	0.52
19	γ_2	0.52
18	90	0.23
17	γ_1	0.53
16	γ_1	0.53
15	γ_1	0.53
14	B	0.54
13	90	0.23
12	α_3	0.55
11	α_3	0.55
10	α_3	0.55
9	90	0.23
8	α_2	0.56
7	α_2	0.56
6	α_2	0.56
5	90	0.23
4	α_1	0.56
3	α_1	0.56
2	α_1	0.56
1	α_1	0.56

Tableau 34 : Empilement des plis du composite

Dans ce tableau, $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3 < 30^\circ$, $\beta < 45^\circ$ et $45^\circ < \gamma_1 < \gamma_2 < 65^\circ$.

Excepté pour les plis à 90° , les plis d'orientation notées θ correspondent en réalité à un pli d'orientation $\pm \theta^\circ$. Par souci de simplification dans le calcul, chaque famille de plis de même

orientation $\pm \theta^\circ$ sera considérée comme un seul pli, ou couche équivalente, d'épaisseur égale à la somme des épaisseurs de chaque pli.

La géométrie et l'orientation des fibres dans les dômes sont plus difficiles à déterminer. En effet, l'épaisseur et l'orientation des fibres varient beaucoup dans les dômes. Des relevés réalisés à l'aide d'un profilomètre et reportés sur du papier millimétré (Figure 126) ainsi que des mesures réalisées avec un pied à coulisse en cours de fabrication permettent de déterminer les épaisseurs réelles de chaque pli déposé au niveau des dômes ainsi que les diamètres réels d'ouverture. Ces mesures peuvent être complétées par les observations en radiographie (Figure 125).

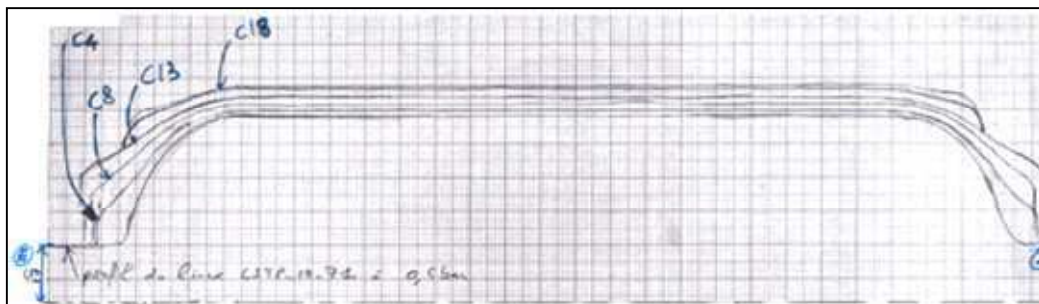


Figure 126 : Relevé des épaisseurs et des diamètres d'ouverture des plis hélicoïdaux au niveau des dômes

En connaissant ces informations, il est possible de remonter à la valeur de l'angle à un endroit donné du dôme, grâce à l'équation suivante ^[134] :

$$t(2\pi r) \cos \beta = t_c(2\pi r_c) \cos \beta_c = cste \quad \text{Eq IV-6}$$

Dans cette équation, t , r et β représentent respectivement l'épaisseur, le rayon et l'angle d'enroulement de la coque composite au niveau du dôme, relevés sur un cercle dont le centre a pour coordonnées $z = \text{constante}$ (l'axe z étant l'axe du réservoir). t_c , r_c et β_c représentent quant à eux ces mêmes valeurs relevées au niveau de la jonction dôme-partie cylindrique.

Il est ainsi possible d'obtenir les valeurs des épaisseurs et des angles en chaque point des dômes, pour chaque pli et de recalculer ainsi manuellement le maillage par rapport à des mesures réelles.

2.2. Comportement mécanique des éléments du réservoir et maillage de la structure

Le maillage est réalisé avec des éléments finis de type triangle, c3d6r. Le r signifie que l'élément présente deux points de Gauss. Ces derniers sont représentés en rouge sur la Figure 127. On peut également voir sur cette figure une section de réservoir, avec la présence de ces éléments. Le nombre total d'éléments est 401 520, le nombre de nœuds 220 200 et le nombre de degrés de liberté 660 600.

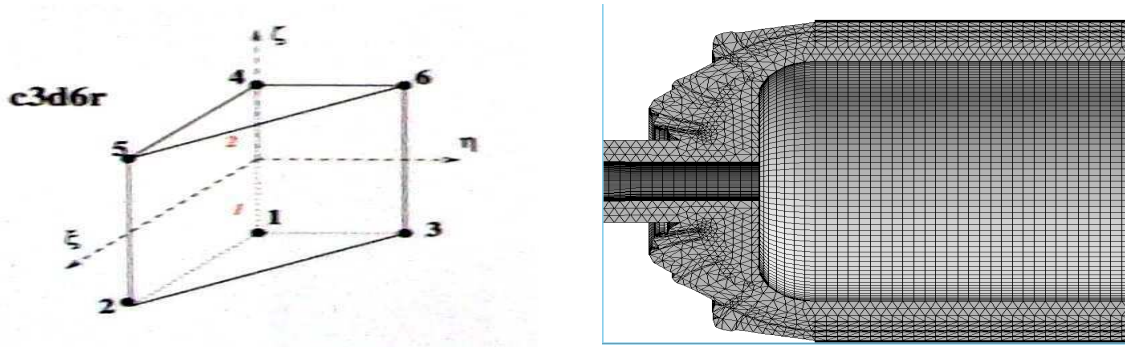


Figure 127 : Eléments finis utilisés (photo de gauche) et maillage du réservoir (photo de droite)

En première approche, on suppose que le comportement de chacune des trois entités qui composent le réservoir (embase métallique, liner et structuration composite) reste dans un domaine linéaire, sans viscosité ni plasticité. Le comportement de l'embase est considéré comme élastique linéaire isotrope. Le comportement du liner est quant à lui pris comme isotrope linéaire. Le Tableau 35 résume les différentes grandeurs caractéristiques de ces deux comportements et prises comme données d'entrée pour les codes de calcul.

Propriétés	Module d'Young E (MPa)	Coefficient de Poisson ν	Densité (g/cm ³)
Embase Inox 316 L	194 000	0,25	8
Liner PA 6	450	0,3	1,2

Tableau 35 : Grandeurs caractéristiques du comportement de l'embase et du liner

En ce qui concerne la coque composite, il s'agit de déterminer le comportement mécanique de chaque couche d'orientation $\pm\theta$. Chaque pli d'orientation $\pm\theta$ a un comportement de type orthotrope.

Pour déterminer les coefficients de la matrice de rigidité, on part de la matrice de rigidité réduite présentée dans la première partie de ce chapitre (paragraphe 1.2). Les coefficients de la matrice de rigidité réduite de chaque couche sont déterminés à l'aide des formules de changements de base suivantes ^[134]:

$$Q'_{11} = Q_{11}c^4 + 2(Q_{12} + 2Q_{66})c^2s^2 + Q_{22}s^4 \quad \text{Eq IV-7}$$

$$Q'_{22} = Q_{11}s^4 + 2(Q_{12} + 2Q_{66})c^2s^2 + Q_{22}c^4 \quad \text{Eq IV-8}$$

$$Q'_{12} = (Q_{11} + Q_{22} - 4Q_{66})c^2s^2 + Q_{12}(c^4 + s^4) \quad \text{Eq IV-9}$$

$$Q'_{66} = (Q_{11} + Q_{22} - 2Q_{12})c^2s^2 + Q_{66}(c^2 - s^2)^2 \quad \text{Eq IV-10}$$

$$Q'_{16} = -Q_{22}cs^3 + Q_{11}c^3s - (Q_{12} + 2Q_{66})(c^2 - s^2)cs \quad \text{Eq IV-11}$$

$$Q'_{26} = -Q_{22}c^3s + Q_{11}cs^3 - (Q_{12} + 2Q_{66})(c^2 - s^2)cs \quad \text{Eq IV-12}$$

Avec $c=\cos(\theta)$ et $s=\sin(\theta)$.

A partir des coefficients de la matrice de rigidité réduite, il est alors possible de calculer les coefficients de la matrice de rigidité complète. Pour cela, il faut utiliser les relations suivantes^[19, 20], qui sont tirés de l'expression des Q_{ij} dans l'équation IV-5 du paragraphe 1.2 de ce chapitre:

$$C'_{11} = Q'_{11} + \frac{C_{13}^2}{C_{33}} \text{ Eq IV-13, } C'_{22} = Q'_{22} + \frac{C_{23}^2}{C_{33}} \text{ Eq IV-14, } C'_{12} = Q'_{12} + \frac{C_{13}C_{23}}{C_{33}} \text{ Eq IV-15,}$$

$$C'_{66} = Q'_{66} \text{ Eq IV-16, } C'_{33} = C_{33} \text{ Eq IV-17, } C'_{23} = C_{23} \text{ Eq IV-18, } C'_{13} = C_{13} \text{ Eq IV-19}$$

Ainsi, les comportements équivalents des plis $\pm\theta$ sont résumés dans le Tableau 36 pour le Carbostamp™ PA 12 et dans le Tableau 37 pour le Carbostamp™ PA 6.

Comportement équivalent								
Séquence	0°	90°	$\pm\alpha_1^\circ$	$\pm\alpha_2^\circ$	$\pm\alpha_3^\circ$	$\pm\beta^\circ$	$\pm\gamma_1^\circ$	$\pm\gamma_2^\circ$
C ₁₁	114235,6	4357,077	92134,184	88015,467	74634,150	47128,479	19473,833	13190,860
C ₂₂	4357,077	114235,6	7962,352	8975,472	13190,860	28048,273	60635,052	74634,150
C ₃₃	4357,077	4357,077	4357,077	4357,077	4357,077	4357,077	4357,077	4357,077
C ₁₂	1930,558	1930,558	11178,629	12731,427	17314,392	23638,521	21172,454	17314,392
C ₁₃	1930,558	1930,558	1930,558	1930,558	1930,558	1930,558	1930,558	1930,558
C ₂₃	1930,558	1930,558	1930,558	1930,558	1930,558	1930,558	1930,558	1930,558
C ₄₄	6300,001	6300,001	6300,001	6300,001	6300,001	6300,001	6300,001	6300,001
C ₅₅	2000,000	6300,001	2000,000	2000,000	2000,000	2000,000	2000,000	2000,000
C ₆₆	6300,001	2000,000	15548,072	17100,870	21683,835	28007,964	25541,897	21683,834

Tableau 36 : Bilan des comportements équivalents des plis d'orientations $\pm\theta$ pour le Carbostamp™ PA 12

Comportement équivalent								
Séquence	0°	90°	$\pm\alpha_1^\circ$	$\pm\alpha_2^\circ$	$\pm\alpha_3^\circ$	$\pm\beta^\circ$	$\pm\gamma_1^\circ$	$\pm\gamma_2^\circ$
C ₁₁	117738,6	6967,057	95307,658	91130,298	77565,942	49734,216	21894,784	15623,2815
C ₂₂	6967,057	117738,6	10451,733	11447,918	15623,281	30498,984	63390,534	77565,9423
C ₃₃	6967,057	6967,057	6967,057	6967,057	6967,057	6967,057	6967,057	6967,057
C ₁₂	2897,626	2897,626	12370,759	13961,346	18655,843	25133,876	22607,795	18655,8426
C ₁₃	2897,626	2897,626	2897,626	2897,626	2897,626	2897,626	2897,626	2897,626
C ₂₃	2897,626	2897,626	2897,626	2897,626	2897,626	2897,626	2897,626	2897,626
C ₄₄	6799,999	6799,999	6799,999	6799,999	6799,999	6799,999	6799,999	6799,999
C ₅₅	2000,000	6799,999	2000,000	2000,000	2000,000	2000,000	2000,000	2000,000
C ₆₆	6799,999	2000,000	16273,132	17863,719	22558,216	29036,249	26510,168	22558,2156

Tableau 37 : Bilan des comportements équivalents des plis d'orientation $\pm\theta$ pour le Carbostamp™ PA 6

2.3. Conditions aux limites

Avant d'effectuer les calculs numériques, il est nécessaire d'imposer des conditions aux limites afin d'éviter toute instabilité. La Figure 128 présente ces conditions aux limites.

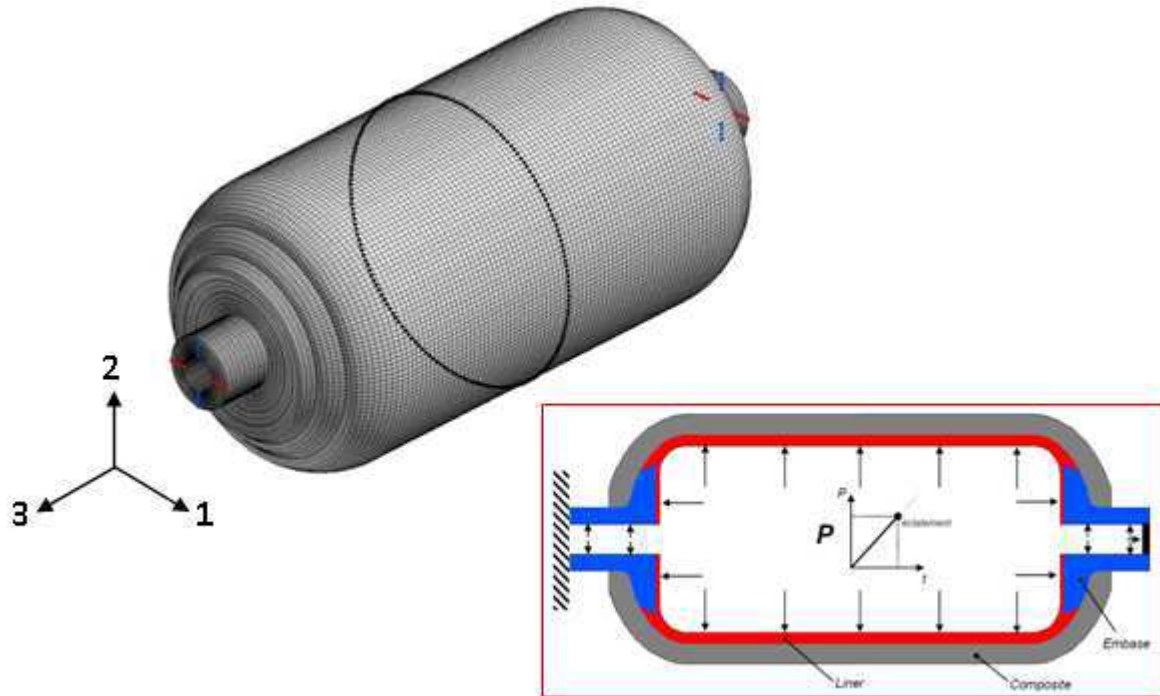


Figure 128 : Conditions aux limites pour le calcul par éléments finis sur réservoirs

La direction 3 correspond à l'axe du réservoir. Les orientations des plis sur la partie cylindrique sont définis par rapport à cet axe. Afin de bloquer toute rotation du réservoir, deux nœuds pris sur les axes 1 et 2, bloquent l'embase et la surface externe de la coque composite avant l'application de la pression. Ces points sont mis en évidence par des cibles rouges et bleues. Pour éviter tout mouvement d'ensemble longitudinal (suivant la direction 3) les points surlignés en noir formant un cercle sont bloqués suivant l'axe 3. La pression est appliquée de manière uniforme sur toutes les surfaces internes du liner et de l'embase.

3. Influence de la fissuration matricielle en mode I sur le comportement du réservoir en chargement quasi statique

Dans cette dernière partie, nous étudions l'influence de la fissuration matricielle dans les plis sur le comportement du réservoir lors d'une mise sous pression à 200 MPa. Nous considérons dans un premier temps que la fissuration a lieu seulement dans les plis circonférentiels. Ensuite, nous tenons compte de la fissuration dans tous les plis dont l'orientation des fibres est supérieure à 45° . Enfin, dans un dernier temps, nous analysons l'influence de la fissuration matricielle sur le mode principal d'endommagement des réservoirs, à savoir la rupture de fibres.

3.1. Influence de la fissuration matricielle dans les plis circonférentiels

Pour évaluer l'influence de la fissuration matricielle dans les plis circonférentiels sur le comportement du réservoir, deux simulations numériques sont réalisées pour chaque matériau. Il s'agit de mise sous pression à 200 MPa, appliquée sur toutes les surfaces internes de l'embase et du liner. Dans le premier calcul, le comportement équivalent pris pour chaque pli d'orientation $\pm\theta$ est celui défini précédemment. Dans ce cas, l'endommagement par fissuration matricielle n'est pas pris en compte. Pour le second calcul, le comportement équivalent du pli à 90° est remplacé par le comportement du pli à 90° « fissuré » tel qu'il a été déterminé dans la première partie de ce chapitre (cf 1.2).

Nous choisissons de nous placer à la valeur de densité de fissures atteinte à saturation. Expérimentalement, les densités de fissures atteintes à saturation étaient respectivement égales à 0,43 et 0,69 pour les CarbostampTM PA 6 et PA 12. Pour les simulations numériques, nous choisissons d'utiliser les matrices de rigidités obtenues dans la première partie de ce chapitre à une densité de fissures égale à 0,5 pour le CarbostampTM PA 6 et à une densité de fissures égale à 1 pour le CarbostampTM PA 12. Ces valeurs sont résumées dans le Tableau 38.

Matériau	Comportement équivalent du pli à 90° fissuré à l'état de saturation	
	Carbostamp TM PA 12	Carbostamp TM PA6
C_{11}	1732,835	3970,501
C_{22}	113 966,839	116 932,691
C_{33}	4357,077	6967,057
C_{12}	1090,796	1998,650
C_{13}	1930,558	2897,626
C_{23}	1930,558	2897,626
C_{44}	6300,001	6799,999
C_{55}	2000,000	2000,000
C_{66}	2689,326	4362,764

Tableau 38 : Comportement équivalent des plis à 90° fissurés à l'état de saturation

A l'issue du calcul, différentes grandeurs sont observées : les déformations radiales et axiales, les contraintes locales suivant la direction des fibres dans chaque pli et les contraintes de cisaillement entre les plis circonférentiels et les plis hélicoïdaux.

La déformation radiale est mesurée au centre de la partie cylindrique sur l'extérieur de la coque composite. La déformation axiale est quant à elle mesurée au niveau du centre de l'embase

(Figure 129 : Relevé de la déformation radiale (photo de gauche) et de la déformation axiale (photo de droite) sur le réservoir

La connaissance de ces données est importante car les évolutions des déformations en fonction de la pression interne sont fréquemment utilisées pour suivre le comportement d'un réservoir.

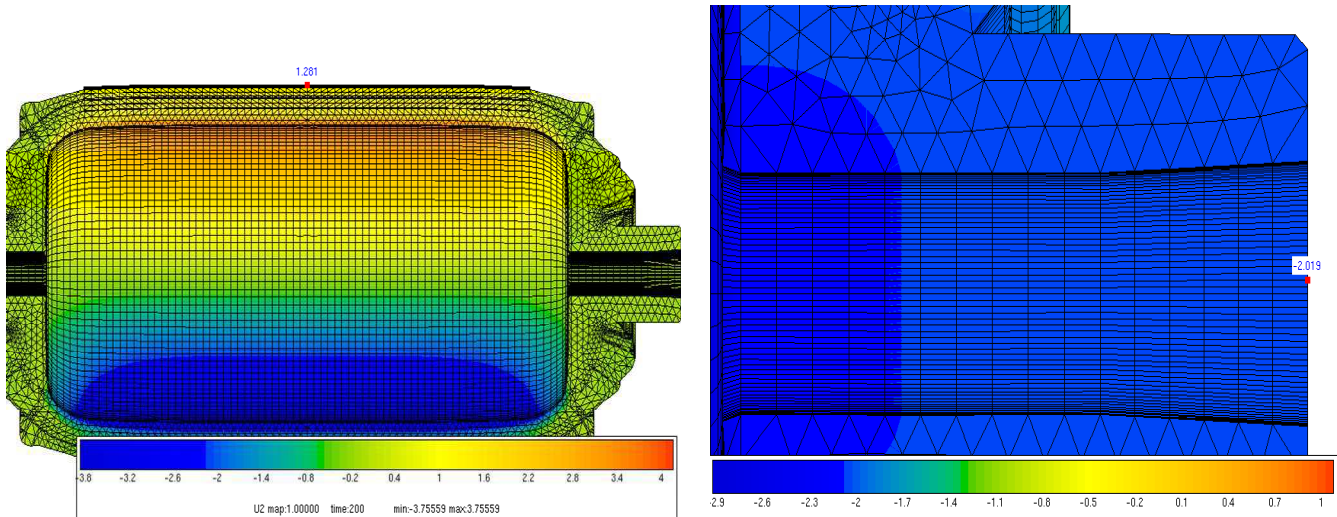


Figure 129 : Relevé de la déformation radiale (photo de gauche) et de la déformation axiale (photo de droite) sur le réservoir

Les valeurs relevées pour les deux matériaux sont résumées dans le Tableau 39.

	Déformation radiale (mm)			Déformation axiale (mm)		
	Etat « sain »	Plis à 90° fissurés	Ecart (%)	Etat « sain »	Plis à 90° fissurés	Ecart
Carbostamp™ PA 12	1,281	1,289	0,62	2,040	2,091	2,5
Carbostamp™ PA 6	1,229	1,229	0	1,912	1,929	0,89

Tableau 39 : Relevé des déformations radiale et axiale avant et après fissuration dans les plis à 90°

L'observation des valeurs ci-dessus montre que la fissuration dans les plis circonférentiels a une très faible influence sur les déformations principales du réservoir. En effet, les écarts relevés sont inférieurs ou égaux à 1%. Les écarts sont légèrement supérieurs au niveau de la déformation axiale. Cela paraît logique. En effet, dans la direction radiale, ce sont les fibres des plis à 90° qui reprennent les efforts. La déformation n'est par conséquent pas trop impactée par la fissuration matricielle, ce qui n'est pas le cas pour la déformation axiale, pour laquelle la contribution de la matrice dans les plis circonférentiels est plus élevée.

Dans un deuxième temps, nous observons les états de contraintes locaux. Ces contraintes sont déterminées dans un repère local dont l'axe 1 correspond à l'orientation des fibres. Ce repère est propre à chaque élément et suit l'orientation des renforts. Il évolue donc entre la partie cylindrique et le dôme pour une couche d'orientation donnée.

Les premiers niveaux de contraintes locales observés sont les contraintes dans le sens des fibres. Pour cela, nous choisissons de nous placer à un endroit donné sur la partie cylindrique et de relever ces contraintes dans les plis circonférentiels et les plis hélicoïdaux (Figure 130). Les Tableau 40 et Tableau 41 présentent les contraintes locales dans les directions des fibres pour les deux matériaux respectivement pour les plis circonférentiels et les plis hélicoïdaux.

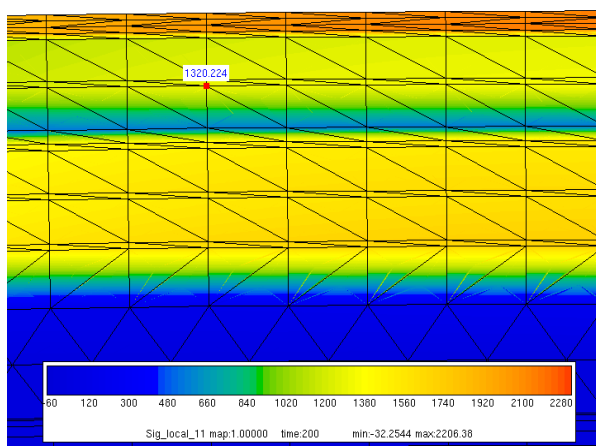


Figure 130 : Observation des contraintes locales suivant la direction des fibres dans les différents plis de la partie cylindrique

Nœud	Carbostamp™ PA 12			Carbostamp™ PA 6		
	σ_{11} état « sain »	σ_{11} avec fissuration dans les plis à 90°	Ecart (MPa)	σ_{11} état « sain »	σ_{11} avec fissuration dans les plis à 90°	Ecart (MPa)
2808	2025,216	2033,686	8,47	2008,666	1994,994	-13,672
2480	1320,224	1322,100	1,876	1302,481	1298,224	-4,257
1884	1503,064	1501,061	-2,003	1450,430	1449,367	-1,063
2196	1545,306	1542,760	-2,546	1469,549	1468,530	-1,019
2039	1600,523	1598,095	-2,428	1498,160	1496,567	-1,593

Tableau 40 : Influence de la fissuration des plis à 90° sur la contrainte locale suivant la direction des fibres dans les plis circonférentiels

Plis	Carbostamp™ PA 12			Carbostamp™ PA 6		
	σ_{11} état « sain »	σ_{11} avec fissuration dans les plis à 90°	Ecart (MPa)	σ_{11} état « sain »	σ_{11} avec fissuration dans les plis à 90°	Ecart (MPa)
$\pm \alpha_1^\circ$	230,115	230,100	-0,015	247,388	254,605	7,217
$\pm \alpha_2^\circ$	301,000	303,999	2,999	512,147	522,008	9,861
$\pm \alpha_3^\circ$	468,009	472,000	3,991	633,519	643,386	9,867
$\pm \beta^\circ$	558,000	565,347	7,347	641,558	648,795	7,237
$\pm \gamma_1^\circ$	597,859	601,000	3,141	487,839	491,823	3,984
$\pm \gamma_2^\circ$	596,578	604,790	8,212	393,109	396,130	3,021

Tableau 41 : Influence de la fissuration des plis à 90° sur la contrainte locale suivant la direction des fibres dans les plis hélicoïdaux

L'observation de ces deux tableaux montre que les contraintes locales suivant la direction des fibres sont relaxées dans les plis circonférentiels et augmentées dans les plis hélicoïdaux. La matrice étant fissurée, le transfert de charge vers les fibres est moins efficace et par conséquent les efforts repris par celles-ci sont moindres. Les efforts exercés suivant la direction radiale qui ne sont pas repris par les plis circonférentiels le sont par les plis hélicoïdaux adjacents d'où une augmentation des contraintes locales dans ces plis.

Dans un deuxième temps, nous observons les contraintes de cisaillement, σ_{13} et σ_{23} , entre les plis hélicoïdaux et les plis circonférentiels, à la limite de la partie cylindrique (Figure 131). Les contraintes locales de cisaillement dans le plan 1-2 sont nulles.

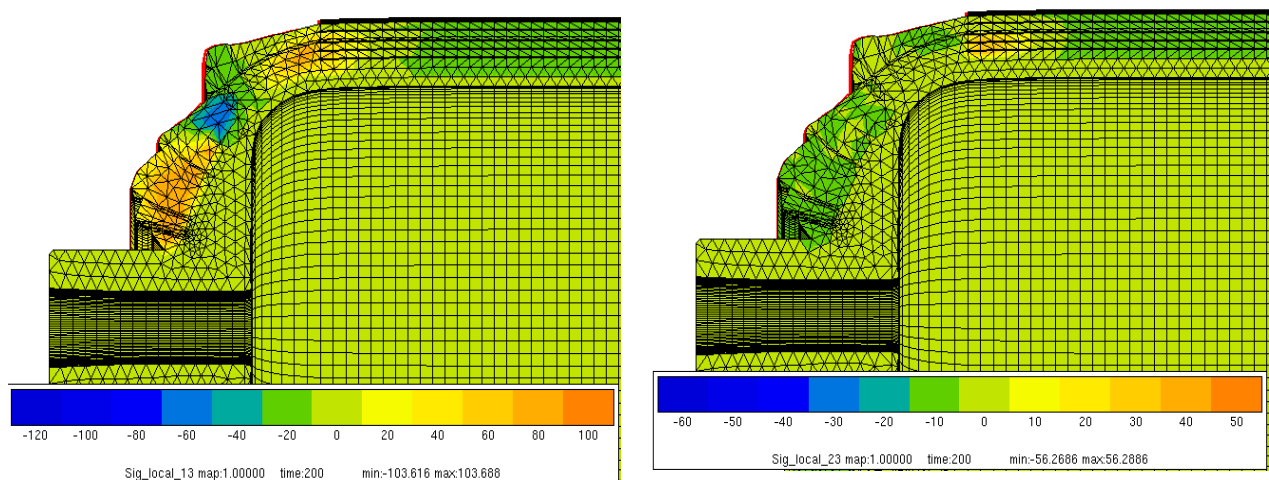


Figure 131 : Observation des contraintes locales de cisaillement entre les plis hélicoïdaux et les plis circonférentiels, σ_{13} (à gauche) et σ_{23} (à droite)

Les Tableau 42 et Tableau 43 résument les valeurs de σ_{13} et σ_{23} obtenues pour les deux matériaux, sans et avec prise en compte de la fissuration des plis circonférentiels.

Interface	Carbostamp™ PA 12			Carbostamp™ PA 6		
	σ_{13} état « sain »	σ_{13} avec fissuration dans les plis à 90°	Ecart (MPa)	σ_{13} état « sain »	σ_{13} avec fissuration dans les plis à 90°	Ecart (MPa)
$\pm \gamma_2^\circ-90^\circ$	15,569	14,048	-1,521	18,642	16,902	-1,74
	8,063	7,197	-0,866	9,151	8,276	-0,875
$\pm \gamma_1^\circ-90^\circ$	35,354	34,301	-1,053	38,697	37,677	-1,02
$\pm \beta^\circ-90^\circ$	25,652	25,277	-0,375	26,542	26,203	-0,339
$\pm \alpha_3^\circ-90^\circ$	70,864	70,694	-0,17	71,638	71,536	-0,102
	37,413	37,282	-0,131	37,078	36,992	-0,086
$\pm \alpha_2^\circ-90^\circ$	83,335	83,52	0,185	81,404	81,681	0,277
	43,439	43,512	0,073	41,709	41,828	0,109
$\pm \alpha_1^\circ-90^\circ$	45,299	45,492	0,193	43,607	43,930	0,323

Tableau 42 : Influence de la fissuration dans les plis à 90° sur la contrainte σ_{13} locale de cisaillement à l'interface entre les plis circonférentiels et hélicoïdaux

Interface	Carbostamp™ PA 12			Carbostamp™ PA 6		
	σ_{23} état « sain »	σ_{23} avec fissuration dans les plis à 90°	Ecart (MPa)	σ_{23} état « sain »	σ_{23} avec fissuration dans les plis à 90°	Ecart (MPa)
$\pm \gamma_2^\circ-90^\circ$	1,432	0,388	-1,044	2,242	1,160	-1,082
	22,419	21,026	-1,393	24,603	23,478	-1,125
$\pm \gamma_1^\circ-90^\circ$	12,009	11,232	-0,777	13,246	12,488	-0,758
$\pm \beta^\circ-90^\circ$	50,595	49,932	-0,663	51,940	51,350	-0,59
$\pm \alpha_3^\circ-90^\circ$	26,982	26,633	-0,349	27,672	27,364	-0,308
	66,052	65,998	-0,054	64,772	64,791	0,019
$\pm \alpha_2^\circ-90^\circ$	35,81	35,782	-0,028	34,989	35,001	0,012
	64,082	64,237	0,155	61,485	61,707	0,222
$\pm \alpha_1^\circ-90^\circ$	50,932	51,06	0,128	48,789	48,972	0,183

Tableau 43 : Influence de la fissuration dans les plis à 90° sur la contrainte σ_{23} locale de cisaillement à l'interface entre les plis circonférentiels et hélicoïdaux

L'observation de ces résultats pour les deux matériaux montre que la fissuration dans les plis circonférentiels a peu d'influence sur les contraintes locales de cisaillement dans les plans 1-3 et 2-3. Si nous devons dégager une tendance générale, nous dirions que la fissuration dans les plis à 90° a tendance à relaxer légèrement les contraintes de cisaillement, ce qui aurait pour conséquence possible de retarder certains délaminages (les délaminages apparaissant en pointe de fissures n'étant pas concernés).

Les fissures en mode I peuvent également apparaître dans les plis dont l'orientation des renforts a un angle supérieur à 45° . En effet, la contribution de la composante de sollicitation en traction pure est prépondérante sur la composante de sollicitation en cisaillement. Le paragraphe suivant va donc s'intéresser à l'influence de la fissuration dans les plis à $\pm \gamma_1^\circ$, $\pm \gamma_2^\circ$ et 90° .

3.2. Influence de la fissuration matricielle dans les plis dont l'angle d'orientation des fibres est supérieur à 45°

Dans ce paragraphe, nous proposons d'évaluer l'influence de la fissuration dans les plis à 90° , γ_2° et γ_1° sur le comportement du réservoir. La démarche est identique à celle développée dans le paragraphe précédent. Deux simulations numériques sont réalisées pour chaque matériau. Dans le premier calcul, nous utilisons les comportements équivalents initiaux des plis d'orientation $\pm \theta$ alors que dans le second, nous remplaçons les comportements des plis à $\pm \gamma_1^\circ$, $\pm \gamma_2^\circ$ et 90° par des comportements de plis de mêmes orientations à l'état de saturation en densités de fissures.

Les comportements des plis « fissurés » d'orientation $\pm \gamma_1^\circ$ et $\pm \gamma_2^\circ$ sont calculés à partir du comportement du pli fissuré d'orientation 90° en utilisant la même démarche que celle décrite au paragraphe 2.2 (Eq IV-7 à Eq IV-19). Les comportements de ces plis pour les deux matériaux sont résumés dans le tableau suivant (Tableau 44).

	Carbostamp™ PA 12		Carbostamp™ PA 6	
	$\pm \gamma_1^\circ$	$\pm \gamma_2^\circ$	$\pm \gamma_1^\circ$	$\pm \gamma_2^\circ$
C_{11}	14742,951	8812,652	15795,296	9751,799
C_{22}	56786,549	71573,111	58647,796	73719,743
C_{33}	4357,077	4357,077	6967,057	6967,057
C_{12}	23175,883	18747,751	24081,8719	19567,647
C_{13}	1930,558	1930,558	2897,626	2897,626
C_{23}	1930,558	1930,558	2897,626	2897,626
C_{44}	2000,000	2000,000	2000,000	2000,000
C_{55}	6300,001	6300,001	6799,999	6799,999
C_{66}	24774,413	20346,282	25409,112	20894,887

Tableau 44 : Comportement équivalent des plis $\pm \gamma_1^\circ$ et $\pm \gamma_2^\circ$ fissurés à l'état de saturation

Comme précédemment, à l'issue des calculs numériques, différentes grandeurs sont observées.

Dans un premier temps, les déformations radiales et axiales sont comparées (Tableau 45).

	Déformation radiale (mm)			Déformation axiale (mm)		
	Etat « sain »	Plis à 90, γ_2° et γ_1° fissurés	Ecart (%)	Etat « sain »	Plis à 90°, γ_2° et γ_1° fissurés	Ecart (%)
Carbostamp™ PA 12	1,281	1,318	2,88	2,040	2,091	2,5
Carbostamp™ PA 6	1,229	1,265	2,90	1,912	1,943	1,62

Tableau 45 : Relevé des déformations radiale et axiale avant et après fissuration dans les plis à 90°, $\pm\gamma_2^\circ$ et $\pm\gamma_1^\circ$

Comme pour le cas précédent, la fissuration transverse dans les plis à $\pm\gamma_1^\circ$, $\pm\gamma_2^\circ$ et 90° est à l'origine d'une augmentation des déformations radiale et axiale. Il faut cependant noter une différence. L'augmentation est plus marquée pour la déformation radiale. Il est probable que les plis circonférentiels subissent une reprise des efforts plus importante, étant donné que les plis à $\pm\gamma_2^\circ$ et $\pm\gamma_1^\circ$ sont fissurés.

Nous nous intéressons ensuite aux contraintes locales dans la direction des fibres pour les plis circonférentiels (Tableau 46) et hélicoïdaux (Tableau 47) et aux contraintes de cisaillement entre chaque pli d'orientations différentes (Tableau 48 et Tableau 49).

Nœud	Carbostamp™ PA 12			Carbostamp™ PA 6		
	σ_{11} état « sain »	σ_{11} avec fissuration dans les plis à 90°, γ_2° et γ_1°	Ecart (MPa)	σ_{11} état « sain »	σ_{11} avec fissuration dans les plis à 90°, γ_2° et γ_1°	Ecart (MPa)
2808	2025,216	2062,113	36,897	2008,666	2026,842	17,824
2480	1320,224	1346,034	25,81	1302,481	1328,584	26,103
1884	1503,064	1510,596	7,532	1450,430	1481,835	31,405
2196	1545,306	1550,632	5,326	1469,549	1499,261	29,712
2039	1600,523	1606,226	5,703	1498,160	1526,290	28,13

Tableau 46 : Influence de la fissuration des plis à 90°, $\pm\gamma_2^\circ$ et $\pm\gamma_1^\circ$ sur la contrainte locale suivant la direction des fibres dans les plis circonférentiels

Plis	Carbostamp™ PA 12			Carbostamp™ PA 6		
	σ_{11} état « sain »	σ_{11} avec fissuration dans les plis à 90° , γ_2° et γ_1°	Ecart (MPa)	σ_{11} état « sain »	σ_{11} avec fissuration dans les plis à 90° , γ_2° et γ_1°	Ecart (MPa)
$\pm \alpha_1^\circ$	230,115	230,100	-0,015	247,388	249,245	1,857
$\pm \alpha_2^\circ$	301,000	303,999	2,999	512,147	523,363	11,216
$\pm \alpha_3^\circ$	468,009	472,000	3,991	633,519	649,699	16,18
$\pm \beta^\circ$	558,000	565,347	7,347	641,558	659,333	17,775
$\pm \gamma_1^\circ$	597,859	601,000	3,141	487,839	496,295	8,456
$\pm \gamma_2^\circ$	596,578	604,790	8,212	393,109	380,965	-12,144

Tableau 47 : Influence de la fissuration des plis à 90° , $\pm\gamma_2^\circ$ et $\pm\gamma_1^\circ$ sur la contrainte locale suivant la direction des fibres dans les plis hélicoïdaux

Interface	Carbostamp™ PA 12			Carbostamp™ PA 6		
	σ_{13} état « sain »	σ_{13} avec fissuration dans les plis à 90° , γ_2° et γ_1°	Ecart (MPa)	σ_{13} état « sain »	σ_{13} avec fissuration dans les plis à 90° , γ_2° et γ_1°	Ecart (MPa)
$\pm \gamma_2^\circ-90^\circ$	15,569	15,524	-0,045	18,642	15,545	-3,097
	8,063	7,726	-0,337	9,151	7,508	-1,643
$\pm \gamma_1^\circ-90^\circ$	35,354	36,436	1,082	38,697	35,355	-3,342
$\pm \beta^\circ-90^\circ$	25,652	26,170	0,518	26,542	25,281	-1,261
$\pm \alpha_3^\circ-90^\circ$	70,864	72,386	1,522	71,638	71,247	-0,391
	37,413	38,109	0,696	37,078	36,810	-0,268
$\pm \alpha_2^\circ-90^\circ$	83,335	84,548	1,213	81,404	82,322	0,918
	43,439	44,016	0,577	41,709	42,136	0,427
$\pm \alpha_1^\circ-90^\circ$	45,299	45,679	0,38	43,607	44,458	0,851

Tableau 48 : Influence de la fissuration dans les plis à 90° , $\pm\gamma_2^\circ$ et $\pm\gamma_1^\circ$ sur la contrainte σ_{13} locale de cisaillement à l'interface entre les plis circonférentiels et hélicoïdaux

Interface	Carbostamp™ PA 12			Carbostamp™ PA 6		
	σ_{23} état « sain »	σ_{23} avec fissuration dans les plis à 90° , γ_2° et γ_1°	Ecart (MPa)	σ_{23} état « sain »	σ_{23} avec fissuration dans les plis à 90° , γ_2° et γ_1°	Ecart (MPa)
$\pm \gamma_2^\circ-90^\circ$	1,432	0,475	-0,957	2,242	1,330	-0,912
	22,419	24,198	1,779	24,603	21,982	-2,621
$\pm \gamma_1^\circ-90^\circ$	12,009	12,126	0,117	13,246	11,405	-1,841
$\pm \beta^\circ-90^\circ$	50,595	51,842	1,247	51,940	50,078	-1,862
$\pm \alpha_3^\circ-90^\circ$	26,982	27,541	0,559	27,672	26,629	-1,043
	66,052	67,278	1,226	64,772	64,907	0,135
$\pm \alpha_2^\circ-90^\circ$	35,810	36,434	0,624	34,989	35,051	0,062
	64,082	64,894	0,812	61,485	62,308	0,823
$\pm \alpha_1^\circ-90^\circ$	50,932	51,561	0,629	48,789	49,436	0,647

Tableau 49 : Influence de la fissuration dans les plis à 90° , $\pm\gamma_2^\circ$ et $\pm\gamma_1^\circ$ sur la contrainte σ_{23} locale de cisaillement à l'interface entre les plis circonférentiels et hélicoïdaux

L'observation des divers résultats permettent de tirer plusieurs enseignements. Tout d'abord, la fissuration dans les plis à 90° , $\pm\gamma_1^\circ$ et $\pm\gamma_2^\circ$ conduit à une stabilisation voire une relaxation des contraintes de cisaillement dans les plans 1-3 et 2-3. Ces relaxations peuvent être à l'origine du retardement de certains endommagements, notamment des délaminages. Un comportement identique avait été constaté lors de la prise en compte de la fissuration dans les plis circonférentiels seuls.

Les contraintes locales suivant la direction des fibres augmentent dans les plis hélicoïdaux et circonférentiels. L'augmentation est plus significative dans les plis circonférentiels. A l'issu de cette constatation, il est logique de penser que le processus d'endommagement par rupture de fibres va être accéléré dans ces plis. La validation de cette hypothèse va être effectuée dans la dernière partie.

3.3. Influence de la fissuration matricielle sur le processus d'endommagement par ruptures de fibres

Dans cette dernière partie, nous voulons mettre en évidence l'hypothèse développée ci-dessus et évaluer l'influence de la fissuration dans les plis à 90° , $\pm\gamma_1^\circ$ et $\pm\gamma_2^\circ$ sur le processus d'endommagement par ruptures de fibres du réservoir. Les réservoirs de type IV sont

dimensionnés de telle sorte que la rupture ait lieu sur la partie cylindrique du réservoir (rupture optimale). La résistance sur la partie cylindrique est assurée par les plis circonférentiels. Les ruptures de fibres ont donc majoritairement lieu dans ces plis. Nous nous limitons donc à la prise en compte des ruptures de fibres dans les plis circonférentiels.

Pour modéliser le processus de rupture du réservoir par accumulation des ruptures de fibres dans les plis circonférentiels, nous utilisons une approche, qui avait été développée par Baxevanakis ^[131, 135]. Cette approche multi-échelle micro-macroscopique basée sur un couplage entre des données statistiques issues de la microstructure du matériau avec des calculs par éléments finis correspond à la thèse de Baramée PATAMAPROHM, actuellement en cours à L'Ecole des Mines de Paris (soutenance prévue en 2012).

La première étape de cette modélisation consiste à estimer la population des défauts le long de la fibre de carbone à l'aide de la construction d'un critère probabiliste de rupture de fibres. Cette estimation a été réalisée dans le paragraphe 3.1 du chapitre II avec la construction d'une courbe d'évolution de probabilité à rupture de mèches de fibres de carbone sèches en fonction de la contrainte appliquée.

La deuxième étape correspond à l'introduction des données statistiques dans un calcul par éléments finis. Cette étape nécessite d'abord la définition du Volume Elémentaire Statistique (VES). Il s'agit du volume élémentaire caractéristique de la probabilité de rupture des éléments finis sens fibre. Cette probabilité des contraintes à rupture est celle décrite par la loi de Weibull établie dans le paragraphe 3.1 du chapitre II. La taille du VES est choisie en rapport à la taille des échantillons utilisés pour l'établissement de la loi statistique. Le VES a donc une longueur de 150 mm et contient 24 000 filaments. Il s'agit d'une taille identique à celles des échantillons testés. Le VES a la même épaisseur qu'un pli circonférentiel. Les éléments finis utilisés pour le maillage du VES et de la structure réservoir sont identiques à ceux utilisés pour les calculs précédents : de type c3d6r. La répartition des VES dans les différents plis circonférentiels sur la partie cylindrique du réservoir est présentée sur la Figure 132.

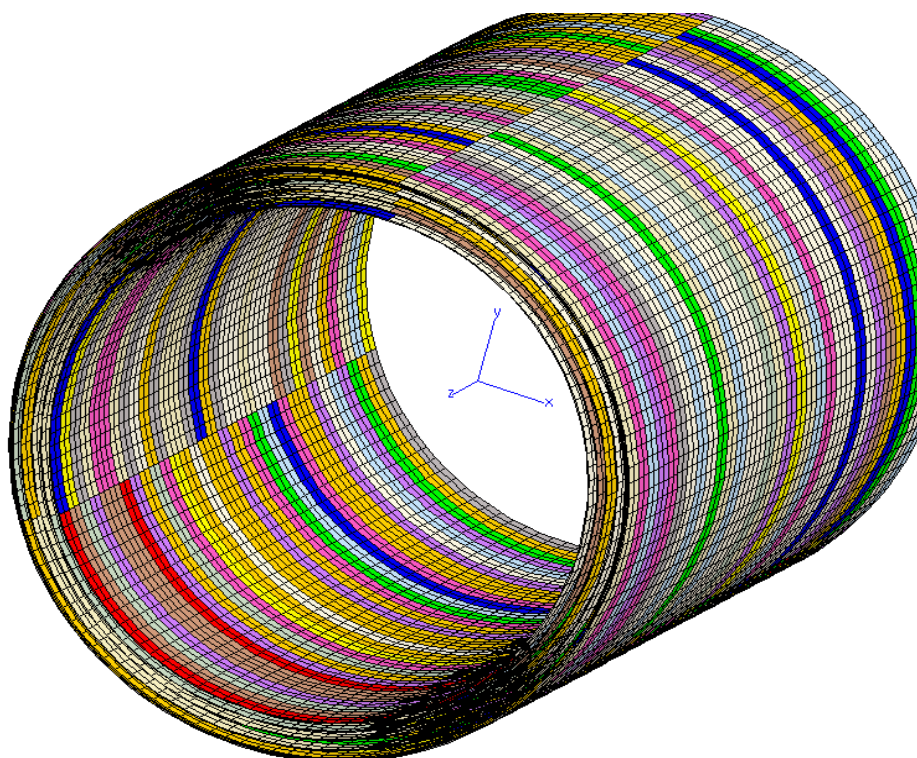


Figure 132 : Répartition des VES dans les plis circumférentiels du réservoir

Pour modéliser le processus de rupture du réservoir, chaque VES se voit attribué une contrainte à rupture. La statistique avait été établie pour des fibres seules. Les contraintes à rupture attribuées aux VES sont donc calculées à partir des contraintes à ruptures des fibres seules, en tenant compte de la fraction volumique de fibre (50% pour les deux matériaux CarbostampTM PA 12 et PA 6).

Le réservoir est ensuite soumis à une pression interne (appliquée sur les surfaces internes des embases et du liner) en plusieurs incréments : une première mise sous pression à 80 MPa puis des incréments successifs de 10 MPa.

A chaque incrément, les contraintes locales moyennes (calculées sur les points de Gauss) suivant la direction des fibres sont relevées dans chaque VES des plis circumférentiels. Si la contrainte locale moyenne relevée est supérieure à la contrainte à rupture attribuée au VES, l'élément est considéré comme rompu. Cette rupture du VES est associée à une chute de rigidité. Tous les éléments rompus se voient attribués une nouvelle matrice de rigidité dans laquelle le coefficient C_{11} , qui représente la rigidité suivant la direction des fibres est remplacé par un coefficient ne tenant compte que de la rigidité de la matrice. Une fois ce changement effectué, un nouvel incrément est imposé. A l'issue de celui-ci, les VES rompus sont identifiés et comptés. Leur comportement est changé avant l'application du prochain incrément. On procède ainsi pour chaque incrément jusqu'à la rupture globale de la structure.

Pour évaluer l'influence de la fissuration dans les plis à 90° , $\pm \gamma_2^\circ$ et $\pm \gamma_1^\circ$, sur le processus d'accumulation des ruptures de fibres dans le réservoir, nous réalisons pour chaque matériau deux calculs conformément à la procédure décrite ci-dessus. Dans le premier calcul, tous les comportements équivalents des plis sont les comportements initiaux alors que dans le second calcul, les comportements utilisés pour les plis d'orientation 90° , $\pm \gamma_2^\circ$ et $\pm \gamma_1^\circ$ sont les comportements des plis fissurés à saturation calculés dans les paragraphes 3.1 et 3.2 précédents. Pour chaque calcul, le nombre de VES rompus est déterminé à chaque incrément.

Les courbes représentant le nombre d'éléments finis rompus en fonction de la pression interne appliquée pour les quatre calculs réalisés sont visibles sur la Figure 133. Les courbes PAXX représentent les réservoirs pour lesquels on ne tient pas compte des fissures dans les plis d'orientation supérieure à 45° . Les courbes PAXX_degra représentent les réservoirs pour lesquels on tient compte de la fissuration dans ces plis.

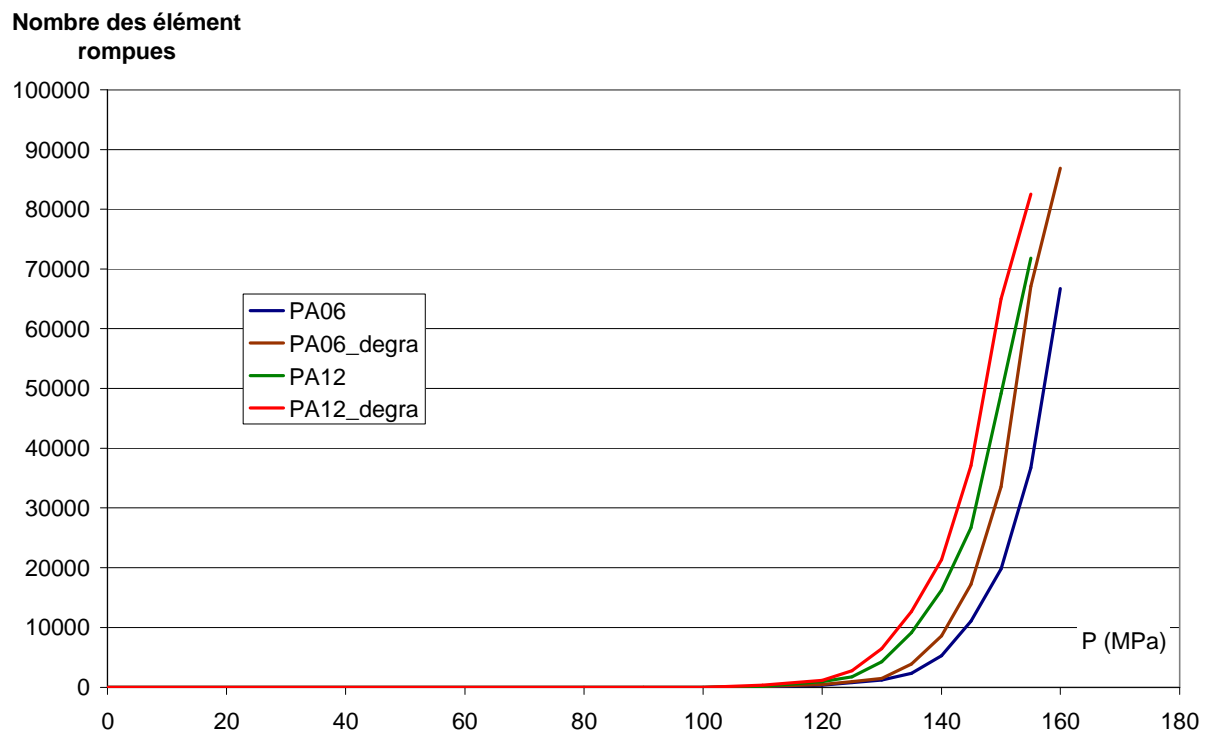


Figure 133 : Influence de la fissuration dans les plis à 90° , $\pm 62^\circ$ et $\pm 56^\circ$ sur le nombre d'éléments finis rompus en fonction de la pression appliquée

Les premières ruptures de fibres apparaissent pour les deux matériaux à un niveau de pression supérieure à 110 MPa. Le nombre d'éléments rompus, donc le nombre de fibres rompues, augmente de manière exponentielle jusqu'à la ruine du réservoir. Il serait intéressant de corréler ces simulations numériques avec des essais expérimentaux au cours desquels on pourrait suivre le nombre de fibres rompues par un suivi des émissions acoustiques à la surface du réservoir lors d'une mise sous pression jusqu'à éclatement. Le réservoir structuré avec du

Carbostamp™ PA 6 est plus résistant que son homologue structuré avec du Carbostamp™ PA 12 (pressions de rupture respectives à 160 et 155 MPa). Les ruptures de fibres sont amorcées plus rapidement avec le second nommé. Ceci paraît logique si on se reporte aux contraintes relevées dans le Tableau 46. Pour une pression interne donnée, les contraintes dans les plis circonférentiels sont plus élevées pour le Carbostamp™ PA12 et on sait que la probabilité de rupture de fibres augmente lorsque la contrainte appliquée augmente. Par conséquent, le nombre de fibres rompues est plus élevé.

En ce qui concerne l'influence de la fissuration dans les plis à 90° , $\pm \gamma_1^\circ$ et $\pm \gamma_2^\circ$, celle-ci est à l'origine d'un nombre de ruptures de fibres à la ruine du réservoir plus important et l'amorce des ruptures de fibres est plus précoce. Il apparaît donc évident que la fissuration dans les plis à 90° , $\pm \gamma_1^\circ$ et $\pm \gamma_2^\circ$ accélère le processus d'endommagement par ruptures de fibres dans les plis circonférentiels. Cette observation est cohérente avec les observations réalisées dans le paragraphe 3.2 précédent, concernant les augmentations des contraintes locales suivant la direction des fibres dans ces plis.

Il est également possible de suivre l'évolution des déformations radiale et axiale en fonction de la pression appliquée (Figure 134).

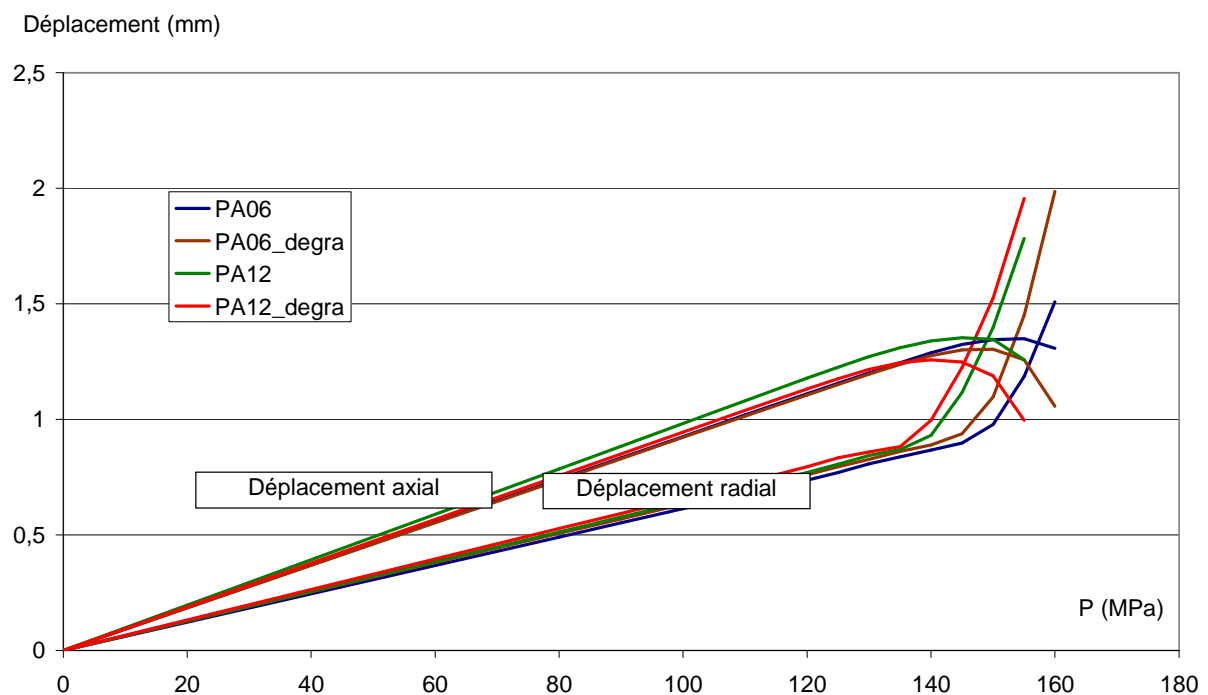


Figure 134 : Influence de la fissuration dans les plis à 90° , $\pm 62^\circ$ et $\pm 56^\circ$ sur l'évolution des déformations radiales et axiales du réservoir en fonction de la pression appliquée

Pour les deux matériaux, les courbes d'évolution des déformations en fonction de la pression appliquée présentent deux parties. Jusqu'à une pression interne de 130 MPa, le comportement du

réservoir est linéaire dans les deux directions. Au-delà de cette pression, le comportement devient non linéaire. Cette non-linéarité peut être liée à de l'accumulation de ruptures de fibres dans les plis circonférentiels. La déformation radiale augmente de manière brutale avec l'augmentation des ruptures de fibres. Les plis circonférentiels contribuant majoritairement à la tenue dans la direction radiale, cette augmentation est logique. La déformation axiale présente quant à elle une diminution avec l'accumulation des ruptures des fibres.

Avec la fissuration dans les plis à 90° , $\pm \gamma_1^\circ$ et $\pm \gamma_2^\circ$, il apparaît une augmentation de la déformation dans les deux directions. Cette augmentation est plus marquée pour la déformation radiale. Cette observation est justifiée car le nombre de fibres rompues augmente avec la fissuration. Il en est de même pour la vitesse du processus d'endommagement. Les fibres des plis circonférentiels assurant la résistance dans la direction radiale, la déformation dans cette direction est plus importante lorsque certaines d'entre elles sont rompues.

Ce chapitre a été consacré à l'évaluation de l'influence de la fissuration dans les plis en mode I sur le comportement des réservoirs et sur leur processus d'endommagement.

Dans un premier temps, nous avons déterminé l'évolution du comportement mécanique des deux matériaux de l'étude avec la densité de fissures, grâce à une méthode d'homogénéisation. Ainsi, pour un état d'endommagement donné (une densité de fissures donnée), nous sommes en mesure d'évaluer le comportement du pli composite endommagé et ainsi de tenir compte de l'endommagement dans le dimensionnement et l'étude du comportement d'une structure.

Nous avons utilisé cet outil pour étudier l'influence de ce mode d'endommagement sur le comportement et le processus d'endommagement du réservoir. La fissuration en mode I dans les plis à 90° , $\pm 56^\circ$ et $\pm \gamma_2^\circ$ est à l'origine d'une augmentation des déformations radiales et axiales, d'une augmentation des contraintes locales suivant la direction des fibres dans tous les plis et une diminution des contraintes locales de cisaillement entre les plis hélicoïdaux et les plis circonférentiels.

Un couplage entre des données statistiques sur la probabilité de ruptures des fibres et un calcul par éléments finis a permis de modéliser un cas particulier de processus de rupture du réservoir et d'évaluer l'influence de la fissuration dans les plis sur ce processus. Il apparaît que la fissuration accélère le processus d'endommagement par ruptures de fibres et augmente le nombre de fibres rompues. Ceci est en accord avec les augmentations de contraintes locales constatées.

Ce dernier calcul permet également de comparer les deux matériaux. Le réservoir structuré en CarbostampTM PA 6 est plus résistant que celui structuré en CarbostampTM PA 12. La pression de rupture est supérieure et les ruptures de fibres s'amorcent pour une pression supérieure.

La relaxation des contraintes de cisaillement laisse supposer le retardement de certains délaminages entre les plis circonférentiels et hélicoïdaux. Il s'agit d'une perspective à étudier et cela met également en évidence la nécessité de prendre en compte l'ensemble des mécanismes d'endommagements et leur couplage pour bien rendre compte du comportement du réservoir.

Conclusion générale et perspectives

Cette étude s'inscrivait dans le cadre de travaux de recherche et développement menés actuellement sur le stockage de l'hydrogène gazeux sous haute pression dans des réservoirs de type IV. Les enjeux actuels sont la réduction des coûts et l'amélioration des performances. Cette étude avait pour objectifs d'étudier les mécanismes d'endommagement de structures composites fibres de carbone / matrice polyamide (6 ou 12) et d'identifier les paramètres matériaux et procédé susceptibles de les influencer. Le développement des connaissances sur ces modes d'endommagement devait déboucher sur leur prise en compte dans le dimensionnement des réservoirs de type IV pour obtenir un dimensionnement plus fiable ainsi que des procédures d'optimisation des structures plus performantes.

La première étape du travail a consisté à déterminer les propriétés mécaniques initiales des deux matériaux étudiés afin notamment d'obtenir les coefficients de la matrice de rigidité du matériau « vierge », c'est-à-dire non endommagé. Tout d'abord, des essais mécaniques ont été réalisés sur les constituants. Ils ont mis en évidence un comportement linéaire élastique pour les fibres de carbone, un comportement plastique fragile pour le PA6 et un comportement plastique ductile pour le PA 12. Ensuite, un procédé de mise en œuvre par thermo-compression a été développé. Ce procédé a été par la suite dédié à la fabrication des échantillons support de la détermination du comportement mécanique des matériaux « vierges » et à l'étude des mécanismes d'endommagement. Enfin, des essais de traction ont été réalisés sur différentes séquences ($[0^\circ]_4$, $[90^\circ]_8$, $[\pm 45]_s$). Ces essais ont permis de déterminer les différentes grandeurs mécaniques (modules élastiques, modules de cisaillement et coefficients de Poisson) nécessaires au calcul des coefficients de la matrice de rigidité. A l'état « vierge » ou non endommagé, le comportement du matériau a été supposé élastique linéaire isotrope transverse. Cela s'est traduit par un comportement élastique quasi-linéaire dans les directions longitudinale et transverse et un comportement non linéaire pour la séquence $[\pm 45]_s$. L'essai de traction transverse a également mis en évidence les performances limitantes de l'interface fibre-matrice.

Dans la seconde étape du travail, les efforts ont été focalisés sur l'étude de trois modes d'endommagement : la fissuration matricielle en mode I, le couplage fissuration matricielle et délaminage en mode II et la rupture de fibres. Différents moyens de suivi ont été mis en œuvre pour suivre les cinétiques et les mécanismes d'endommagement. La fissuration transverse en mode I et le couplage fissuration transverse-délaminage en mode II ont été observés par microscopie optique in ou ex situ. L'accumulation des ruptures a été quant à elle mise en évidence par suivi des émissions acoustiques corrélé à des observations microscopiques. Pour les deux premiers modes d'endommagement, les deux matériaux ont montré des processus

d'endommagement proches. Cependant, il est apparu des différences au niveau des cinétiques d'endommagement : les seuils d'initiation sont du même ordre, la cinétique d'amorçage est plus rapide pour le matériau à matrice PA 6, une évolution linéaire pour le matériau à matrice PA 6 et exponentielle pour le matériau à matrice PA 12 et enfin un seuil de saturation plus élevé pour le matériau à matrice PA 12. Les conséquences directes de ces modes d'endommagement sur les propriétés mécaniques ont été mises en évidence : il apparaît notamment des chutes de module longitudinal lors de la fissuration en mode I et des chutes de module de cisaillement, lors du couplage fissuration / délaminage en mode II. L'endommagement par rupture de fibres est quant à lui apparu, pour les deux matériaux, comme un processus suivant une évolution exponentielle. Cette évolution se justifie par le lien direct qu'il existe entre ce mode d'endommagement et la distribution des probabilités à rupture des fibres. L'évolution de cette probabilité en fonction de la contrainte appliquée a d'ailleurs été construite expérimentalement grâce à des essais de traction sur mèches de fibres sèches.

La troisième étape a visé le développement du procédé de mise en œuvre par enroulement filaire dédié aux matériaux de l'étude. Ce développement s'est appuyé dans un premier temps sur le choix de différents outils indispensables : un système de chauffage de la nappe (sélectif, réactif et modulable), un système de mise sous tension de la nappe et un système de consolidation. Une fois ces choix effectués, ces outils ont été assemblés. Le procédé ainsi mis au point a permis de réaliser de nombreux objets en particulier des anneaux, tubes et réservoirs de type IV, l'application souhaitée. Le procédé a un rôle clef dans les mécanismes d'endommagement. En effet, lors de la mise en œuvre, différents défauts sont potentiellement générés et insérés dans la structure (porosités, fissures, ruptures de fibres...). L'influence de trois paramètres sur la structure et les propriétés a ainsi été évaluée (vitesse de mise en œuvre, tension de freinage et pression de consolidation). Il a ainsi été mis en évidence la nécessité de travailler à des tensions de freinage et des pressions de consolidations élevées afin de minimiser la présence de porosité et d'améliorer la résistance mécanique des structures. Par ailleurs, le procédé, dans sa configuration actuelle, ne peut être utilisé de manière optimale qu'à de faibles vitesses pour garantir une bonne consolidation et une faible présence de défauts.

Enfin, la dernière partie de cette étude a été consacrée à la prise en compte des endommagements dans le dimensionnement des réservoirs de type IV. En particulier, l'influence de la fissuration matricielle en mode I dans les plis circonférentiels et/ou d'orientation supérieure à 45° sur le comportement du réservoir a été évaluée. Ces derniers travaux ont été réalisés à l'aide de calculs par éléments finis réalisés avec le code ZéBuLoN. Il s'agissait de mises sous pression interne en un seul ou plusieurs incrément(s).

Dans un premier temps, l'évolution du comportement en fonction de la densité de fissures a été déterminée en utilisant une méthode d'homogénéisation. Ainsi, les calculs réalisés permettent d'obtenir pour n'importe quel état d'endommagement donné le comportement équivalent du pli. Ainsi, la prise en compte de la fissuration dans certains plis du réservoir est effectuée en remplaçant les propriétés des plis non endommagés par les propriétés des plis endommagés. Les comparaisons entre les simulations d'un réservoir avec des plis fissurés et d'un réservoir sans pli fissuré a montré quelques différences. Il apparaît en effet une légère augmentation des déformations (radiale et axiale), une diminution des contraintes de cisaillement entre les plis hélicoïdaux et circonférentiels et une augmentation des contraintes locales suivant la direction dans tous les plis. A partir de cette dernière observation, il est logique de supposer que le processus d'endommagement à l'origine de la rupture finale du réservoir, à savoir l'accumulation des ruptures de fibres dans les plis circonférentiels, est accéléré par la fissuration en mode I.

Pour vérifier cette hypothèse, un couplage entre des données statistiques sur la probabilité de ruptures de fibres et un calcul par éléments finis a permis de modéliser ce processus. Ce dernier calcul a permis de confirmer l'hypothèse formulée auparavant : la fissuration dans les plis d'orientation supérieure à 45° accélère le processus de ruptures de fibres dans les plis circonférentiels.

En résumé, cette étude a donc permis de mettre au point un procédé de mise en œuvre des composites fibres de carbone / matrice polyamide (6 et 12) par enroulement filamentaire. Cela a ainsi rendu possible leur utilisation comme matériau constitutif de la couche structurante des réservoirs de type IV. L'originalité de mon travail a été de faire le lien entre le procédé de fabrication jusqu'à la conception du réservoir. Pour cela, une bonne évaluation des propriétés matériaux, de leurs performances mécaniques et de leur résistance à l'endommagement a dû être faite. Dans ce contexte, deux modes d'endommagement et leur couplage ont été pris en compte dans le dimensionnement des réservoirs. La fissuration ne constitue pas pour les structures générées un endommagement critique, son influence sur le comportement du réservoir n'étant pas significative. En revanche, elle semble avoir une influence sur le mode d'endommagement critique des réservoirs à savoir l'accumulation des ruptures de fibres dans les plis circonférentiels.

Ces travaux laissent entrevoir de nombreuses perspectives.

L'amélioration des matériaux de base peut être envisagée. En effet, les essais de traction transverse réalisés dans le chapitre I ont mis en évidence une faible résistance de l'interface fibre/matrice. Un des enjeux serait d'optimiser cette interface et d'arriver à des niveaux de résistance en traction transverse comparables à ceux des composites à matrice époxy (de l'ordre

de 50 MPa). Un autre enjeu viserait l'augmentation de la fraction volumique de fibres. Les matériaux actuels présentent une fraction volumique de l'ordre de 50-55%, qui reste faible par rapport à leurs homologues à matrice époxy. Ce point est gênant dans l'optique de réduire l'épaisseur de la coque composite. Cependant des fractions volumiques élevées sont difficiles à atteindre en raison du mode d'imprégnation choisi (voie fondue). Les hautes viscosités des matrices à l'état fondu ne garantissent pas une bonne imprégnation avec une fraction volumique de fibres élevée. La voie réactive bénéficiant de très faibles viscosités pourrait vraisemblablement être étudiée pour la fabrication des pré-imprégnés ou bien la fabrication de la coque composite (imprégnation d'une préforme fibreuse).

En ce qui concerne les endommagements, il serait intéressant de corrélérer les observations effectuées en microscopie optique avec des suivis par émissions acoustiques (comme cela a été fait pour les ruptures de fibres) ou bien avec des mesures fibres optiques directement intégrées dans les structures composites. Ces techniques de suivi indirect pourraient également être exploitées lors d'essais sur réservoir et confirmeraient ainsi l'apparition d'un mode d'endommagement donné dans ces structures. Des premiers essais de suivi des endommagements par fissuration transverse et délaminage grâce à l'évolution du spectre de la lumière réfléchiée d'une fibre optique à réseau de Bragg ont été réalisés dans cette étude. N'ayant pas été très approfondis, ils n'ont pas été présentés dans cette étude. Cependant, ils ont permis de mettre en évidence une déformation du spectre de réflexion avec l'apparition des endommagements, justifiant ainsi l'utilisation de ces capteurs pour le suivi des endommagements.

Les perspectives suivantes concernent le procédé de mise en œuvre. Le premier point bloquant est la régulation de la température. Le dispositif présenté dans ces travaux ne permet pas de réguler la température de manière précise. Or la température est l'un des paramètres les plus influents du procédé. Elle agit directement sur la viscosité à l'état fondu de la matrice et donc sur la qualité du transfert matriciel et de la consolidation. L'autre point bloquant se situe au niveau des faibles vitesses de mise en œuvre. Pour atteindre des cadences industrielles, il est nécessaire de les augmenter. Cette augmentation aura un impact sur la qualité de l'adhésion entre les plis et de la consolidation de la structure. Ces deux aspects sont liés au transfert matriciel. Pour garantir un bon transfert matriciel, il est nécessaire d'assurer une faible viscosité. Etant donné que le temps d'exposition aux émetteurs est diminué, une alternative serait de rallonger la longueur de l'unité de préchauffage.

D'un point de vue fabrication, des réservoirs ont été fabriqués mais aucun d'eux n'a été structuré pour atteindre une pression d'éclatement supérieure à 140 MPa. Une perspective

majeure serait donc la réalisation d'un réservoir dimensionné (en tenant compte des propriétés initiales) à cette pression d'éclatement pour confrontation aux simulations numériques.

Les dernières perspectives concernent la prise en compte des endommagements. Dans cette étude, nous nous sommes limités à la prise en compte de la fissuration matricielle et au couplage fissuration matricielle/ruptures de fibres. Nous avons pu observer que la fissuration matricielle entraînait une diminution des contraintes de cisaillement entre les plis circonférentiels et les plis hélicoïdaux. Il est possible d'introduire dans les calculs des critères de délaminage pour évaluer l'influence de la fissuration sur ce mode d'endommagement et vérifier ainsi l'hypothèse d'un retardement des délaminages.

Les données statistiques de probabilités de rupture de fibres utilisées pour la modélisation du processus de rupture de fibres ont été obtenues expérimentalement à l'aide de nombreux essais de traction sur mèches de fibres sèches. Dans la littérature, il existe d'autres données statistiques obtenues à partir d'essais de multi fragmentation ou d'essais de traction sur fibres unitaires. Il pourrait être intéressant, à titre de comparaison, d'effectuer les mêmes calculs avec ces données.

Dans cette étude, nous avons uniquement tenu compte des endommagements sous sollicitations quasi-statiques. Hors lors des différents remplissages et vidanges des réservoirs, les matériaux composites sont susceptibles de subir des sollicitations en fatigue mécanique et thermomécanique. Il apparaît donc intéressant d'observer les mécanismes d'endommagement sous ce type de sollicitations et d'évaluer leur conséquence sur l'évolution du comportement des matériaux afin d'en tenir compte dans le dimensionnement des réservoirs.

Enfin, ces travaux m'ont donné l'occasion d'évaluer les performances des composites unidirectionnels fibres de carbone / matrice polyamide. Le choix de ces matériaux a été motivé par les avantages éventuels qu'ils peuvent apporter d'un point de vue tolérance aux endommagements, recyclabilité, résistance en fatigue et aux chocs. Il serait donc intéressant de comparer leurs performances à celles de leurs homologues à matrice époxy plus couramment employés pour ces applications. Des travaux sont d'ailleurs menés sur l'étude de la durabilité des structures composites unidirectionnelles fibres de carbone : matrice époxy utilisés dans les applications réservoirs de stockage de type IV (projet ANR 2008 ENDEMAT, Thèse de Baramée PATAMAPROHM, Mines Paris Tech, 2009-2012).

Références bibliographiques

- [1] MELNICHUK M., ANDREASEN G., CORSO H.L., VISINTIN A., PERETTI H.A., *Study and characterisation of a metal hydride container*, International Journal of Hydrogen Energy, 2008, Vol. 33, pp. 3571-3575
- [2] WILLIAMS L., SPOND D., *A storage tank for vehicular storage of liquid hydrogen*, Applied Energy, 1980, Vol. 6, pp 99-112
- [3] NONY F., MAZABRAUD P., VILLALONGA S. et al., *Type IV 700 bar-vessel for compressed gaseous hydrogen storage: material research and performance achievements*, 17th World Hydrogen Energy Conference, Brisbane, Australia, 2008
- [4] NONY F., VILLALONGA S., THOMAS C. et al., *Research and developments towards new generation of full composite tanks dedicated to 70 MPa gaseous hydrogen storage*, SAMPE Fall Tehnical Conference and Exhibition-Global Material Technology, 2009, Wichita, Etats-Unis
- [5] TOMLIMSON W-J, HOLLAND R., *Advantages of pultruded thermoplastics*, Reinforced Plastics, 1993, Vol 37, Issue 10, pp 46-49
- [6] ISO/DIS 15869-2, *Gaseous Hydrogen and Hydrogen blends-land Vehicle Fuel Tanks*, September 2005
- [7] NF EN 12245, *Bouteilles à gaz transportables-bouteilles entièrement bobinées en matériaux composites*, mars 2009
- [8] BLASSIAU S., *Modélisation des phénomènes microstructuraux au sein d'un composite unidirectionnel carbone/epoxy et prediction de durée de vie : contrôle et qualification de réservoirs bobinés*, Thèse de doctorat, 2005, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- [9] MONNIER C., *Influence de la température et de la constitution du composite sur les mécanismes d'endommagement de tubes et réservoirs en composites sous différentes lois de pression*, Thèse de doctorat, 1996, Université des Sciences et Technologies de Lille-Flandres-Artois
- [10] ROUSSEAU J., *Une approche expérimentale et théorique de l'effet du procédé de fabrication sur les performances d'une structure composite : cas de l'enroulement filamentaire*, Thèse de doctorat, 1997, UFR des Sciences et Techniques de Franche-Comté
- [11] GASQUET F., *Etude des réservoirs entièrement bobinés en composites destinés au stockage de l'hydrogène sous pression : cas des réservoirs de type III*, Thèse de doctorat, 2007, UFR des Sciences et Techniques de Franche-Comté
- [12] MERTINY P., ELLYIN F., HOTHAN A., *An experimental investigation on the effect of multi-angle filament winding on the strength of tubular composite structures*, Composites Science and Technology, 2004, Vol. 64, pp.1-9
- [13] GREIST D., FIGGE I., *High pressure gas vessel*, International Patent WO 95/22030, 1995
- [14] COHEN D., *Influence of filament winding parameters on composite vessel quality and strength*, Composites Part A, 1997, Vol. 28, pp. 1035-1047

-
- [15] COMOND O., PERREUX D., THIEBAUD, F. WEBER M., *Methodology to improve the lifetime of type III tank with a steel liner*, International Journal of Hydrogen Energy, 2009, Vol. 34, pp. 3077-3090
- [16] THIONNET A., BUNSELL A.R., CAMARA S., ALLEN D.H., *A simplified fe2 model of fibre failure and consequences applied to the design of composites pressure vessels*, 17th International Conference on Composite Materials, Edimburgh, Scotland, page paper B2.1, 2009
- [17] THIONNET A., BUNSELL A.R., CAMARA S., ALLEN D.H., *Dimensionnement de structures composites par une méthode FE² simplifiée. Application au calcul de réservoirs composites*, Matériaux 2010, Nantes France, 2010
- [18] RENARD J., *Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère*, Lavoisier, 2005
- [19] BERTHELOT J-M., *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*, 4^{ième} édition, Lavoisier, 2005
- [20] BIRON M., *Thermoplastics and Thermoplastic Composites : Technical Information for plastic Users*, Elsevier, 2007
- [21] ORANGE G., TUPINIER D., ODONI L., *Composites Hautes Performances à base de Polymères Haute Fluidité : Compromis Processabilité, Propriétés Mécaniques et Durabilité*, Matériaux 2010, Nantes France, 2010
- [22] TROTIGNON J-P., VERDU J., DOBRACZYNSKI A., PIPERAUD M., *Matières plastiques : Structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation*, Nathan, 1996
- [23] CZIGANY T., KARGER-KOCSIS J., *A Comparison of the mechanical behaviour of wet-knitted glass and carbon fibers fabric reinforced polyamide 12 composite produced with commingled staple yarns*, Polymer & Polymer Composites, 2001, Vol.9
- [24] EVSTATIEV M., FRIEDRICH K., FAKIROV S., *Cristallinity effects on fracture of rings made of powder impregnated carbon or glass fibers Composites*, International Journal of Polymeric Material, Vol. 21, pp 177-187
- [25] RASHKOVAN I.A., KORABEL'NIKOV Y.G., *The effect of fiber surface treatment on its strength and adhesion to the Matrix*, Composite Science and Technology, 1997, Vol. 57, pp 1017-1022
- [26] KIM J-K., MAI Y.-W., *Engineered interfaces in fiber reinforced composites*, Elsevier, 1998
- [27] LI J., *Interfacial studies on the O₃ modified carbon fiber-reinforced polyamide 6 composites*, Applied Surface Science, 2008
- [28] MAYER J., WINTERMANTEL E., *Influence of knit and fiber-matrix adhesion on failure mechanisms of knitted carbon fiber reinforced thermoplastics*, Proc. 4th Japan International SAMPE Symposium, 1995, Septembre, pp 667-672

- [29] BOTHELO E.C., FIGIEL L. et al., *Mechanical behavior of carbon fiber reinforced polyamide composites*, Composites Science and Technology, 2003, Vol 63, pp1843-1855
- [30] PARLEVLIET P.P., BERSEE H.E.N., BEUKERS A., *Residual stresses in thermoplastic composites-A study of the literature-Part I: Formation of residual stresses*, Composites: Part A, 2006, Vol. 37, pp 1847-1857
- [31] PARLEVLIET P.P., BERSEE H.E.N., BEUKERS A., *Residual stresses in thermoplastic composites-A study of the literature-Part II: Experimental Techniques*, Composites: Part A, 2007, Vol. 38, pp 651-665
- [32] PARLEVLIET P.P., BERSEE H.E.N., BEUKERS A., *Residual stresses in thermoplastic composites-A study of the literature-Part III: Effects of thermal residual stresses*, Composites: Part A, 2007, Vol. 38, pp 1581-1596
- [33] YE L., BEEHAG A., FRIEDRICH K., *Mesostructural aspects of interlaminar fracture in thermoplastic composites: is crystallinity a key?*, Composite Science and Technology, 1995, Vol. 53, pp 167-173
- [34] BOTELHO E.C., REZENDE M.C., *Monitoring of Carbon fiber/polyamide composites processing by rheological and thermal analyses*, Polymer Plastics Technology and Engineering, 2006, Vol. 45, pp 61-69
- [35] PILLAY S., VAIDYA U.K., JANOWSKI J., *Effects of moisture and UV exposure on liquid molded carbon fabric reinforced nylon 6 composites laminates*, Composite Science and Technology, 2008, doi: 10.1016
- [36] KAWAGOE M., NABATA M., ISHISAKA A., *Dynamics of absorbed water in model composites of polyamide 6 and carbon fibre evaluated by differential scanning calorimetry*, Journal of Material Science, 2006, Vol. 41, pp 6322-6327
- [37] VERDEAU C., *Influence des conditions d'élaboration sur la zone interfaciale des matériaux composites hautes performances à matrice thermoplastique*, Thèse de doctorat, 1988, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- [38] KUROKAWA M., UCHIYAMA Y., IWAI T., NAGAI S., *Performance of plastic gear made of carbon fibre/ PA 12*, Wear, 2003, Vol. 254, pp 468-473
- [39] CAMPBELL M., DENAULT J., YAHIA L., BUREAU M.N., *Carbon Fiber/ polyamide 12 Composite Femoral Stems: manufacturing and properties*, Composites Part A, 2008, Vol. 39, pp 796-804
- [40] MARTIN P.O., MC DONNELL P. et al., *Process investigation of a liquid PA-12 / Carbon fibre moulding system*, Composites Part A, 2001, Vol 32, pp 915-923
- [41] WAKEMAN M.D., ZINGRAFF L. et al., *Stamp forming of carbon fibre/PA 12 composites – A comparison of a reactive impregnation process and a commingled yarn system*, Composites Science and Technology, 2006, Vol 66, pp 19-35
- [42] LUISIER A., BOURBAN P.E., MANSON J.A.E., *Time-Temperature-Transformation Diagram for Reactive Processing of Polyamide 12*, 2000, pp 963-972

-
- [43] LUISIER A., BOURBAN P.E., MANSON J.A.E., *Reaction injection pultrusion of PA 12 composites: process and modelling*, Composites Part A, 2003, Vol 33, pp 583-595
- [44] PILLAY S., VAIDYA U.K., JANOWSKI G. M., *Liquid Molding of Carbon fabric-reinforced Nylon Matrix Composite Laminates*, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2005, Vol. 18, pp 509-527
- [45] VAN DEN BROECK D'OBRENAN, G., MAAZOUZ A., LORTIE F., SEYTRE G.,, *Adaptation d'un procédé « liquid composite molding » (LCM) à la fabrication de matériaux composites à matrice thermoplastique*, Matériaux 2010, Nantes France, 2010
- [46] TURTON N., MC AINSH, *US Patent 3785916*, 1974
- [47] TAYLOR G.J., *US Patent 4292105*, 1981
- [48] LIND D.J., COFFEY V.J., *UK Patent 1485586*, 1977
- [49] MAYER C., WANG X., NEITZEL M., *Macro- and micro-impregnation phenomena in continuous manufacturing of fabric reinforced thermoplastic composites*, Composites Part A, 1998, Vol. 29 A, pp 783-793
- [50] SVENSSON N., SHISHOO R., *Manufacturing of Thermoplastic Composites from Commingled Yarns - A Review*, Journal of Thermoplastic Composite Material, 1998, Vol. 11, pp 22-56
- [51] LABERGE-LEBEL L., VAN HOA S., *Manufacturing of braided thermoplastic composites with Carbon/Nylon Commingled Fibers*, Journal of Composites Materials, 2007, Vol.41, pp1101-1121
- [52] COGSWELL F.N., HEZZELL D.J., WILLIAMS P.J., *US Patent 4559262*, 1985
- [53] MOYER R.L., *US Patent 3993726*, 1976
- [54] IYER S.R., DRZAL L.T., *Manufacture of Powder-Impregnated Thermoplastic Composites*, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 1990, Vol. 3, pp 325-355
- [55] YE L., FRIEDRICH K., KASTEL J., WACHINGER G., *Consolidation of unidirectional CF/PEEK composites from commingled yarn prepreg*, Composite Science and Technology, 1995, Vol. 54, pp 349-358
- [56] BESSARD E., DE ALMEIDA O, BERNAHRT G., *Analyse du comportement du PEEK dans le procédé de fabrication de composites structuraux par thermo-compression*, Matériaux 2010, Nantes France, 2010
- [57] MC DONNELL P., MC GARVEY K.P. et al., *Processing and mechanical properties evaluation of a commingled carbon-fibre/PA-12 composite*, Composites: Part A, 2001, Vol. 32, pp.925-932
- [58] HENNINGER F., YE L., FRIEDRICH K., *Deconsolidation behaviour of glass fibre-polyamide 12 composite sheet material during post-processing*, Plastic, Rubber and composites Processing and Applications, 1998, Vol. 27, pp 287-292
-

- [59] WIEDMER S., MANOLESOS M., *An experimental Study of the Pultrusion of Carbon Fiber-Polyamide 12 Yarn*, Journal of Thermoplastic Composites Materials, 2006, Vol. 19
- [60] ROUSSEAU J., PERREUX D., VERDIERE N., *The influence of winding patterns on the damage behaviour of filament-wound pipes*, Composites Science and Technology, 1999, Vol 59, pp 1439-1449
- [61] PETERS S.T., HUMPHREY W.D., FORAL R.F., *Filament Winding: Composite Structure, Fabrication*, SAMPE, second edition, ISBN 0-938994-81-6
- [62] NUNES J.P., SILVA J. F., VAN HATTUM F.W.J., MARQUES A.T., *Filament winding processing conditions to produce thermoplastic composites from towpregs*, ANTEC Conference proceedings, 2004, May, pp 1588-1591
- [63] WHITING J.A.S., *Thermoplastic filament winding using controlled infra-red heating*, International Conference on Automative Composite, 1991, Vol. 27, pp 1-10
- [64] ATIF YARDIMER M., PISTOR M. C., GUCERI S., *Fabrication of non circular shapes with laser assisted tape winding: unsteady process analysis*, 28th International SAMPE Technical Conference, 1996, November, pp 1016-1026
- [65] LIUS.J., CHANG I.T., *Optimizing the Weld Strength of Ultrasonically Welded Nylon Composites*, Journal of Composites Materials, 2002, Vol. 36, pp 611-624
- [66] FUNCK R., NEITZEL M., *Improved thermoplastic tape winding using laser or direct- flame heating*, Composites Manufacturing, 1995, vol 6, pp 189-192
- [67] MOSER L., MITSCHANG P., SCHLARB A.K., *Induction welding of thermoplastic polymer composites using robotic techniques*, SAMPE Journal, 2008, vol 44, pp 43-49
- [68] DUBE M., HUBERT P., GALLET J.N.A.H., STAVROV D., BERSEE H.E.N., YOUSEFPOUR A., *Fatigue performance characterisation of resistance-welded thermoplastic composites*, Composites Sciences and Technology, 2008, Vol.68, pp 1759-1765
- [69] BUUS J.A.H.M., NEDERVEEN P.J., *A study of consolidation in filament winding with thermoplastic prepregs*, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 1992, Vol 5, pp 276-286
- [70] WAGNER P., COLTON J., *On-Line Consolidation of Thermoplastic Towpreg Composites in Filament Winding*, Polymer Composites, 1994, Vol.15 pp 436-441
- [71] LAUKE B., SCHONE A., FRIEDRICH K., *High performance thermoplastic composites fabricated by filament winding*, Proceedings “Fibre Reinforced Composites”, 1992, March, pp 883-889
- [72] LAUKE B., SCHNEIDER K., FRIEDRICH K., *Interlaminar shear strength measurement of thin composite rings fabricated by filament winding*, Proceedings ECCM-5, 1992, April, pp 313-318
- [73] WANG X., WEBER M.E., CHARRIER J.M., *Heating of thermoplastic-based unidirectionnel composite prepregs*, Journal of Thermoplastic Composite Materials, 1989, Vol 2, pp 105-121
- [74] LOOS A.C., SONG X., *Thermal Modeling for the Consolidation Process of Thermoplastic Composite Filament Winding*, Proceedings of the ASME Heat Transfer Division, 2000, Vol. 3, pp 355-364
- [75] GHASEMI NEJHAD M.N., GÜCERI S.I., COPE, R.D., *Thermal Analysis of In-Situ Thermoplastic – Matrix Composite Filament Winding*, Journal of Heat Transfer, 1991, Vol. 113, pp 304-313

-
- [76] HUMMLER J., LEE S.K., STEINER K.V., *Recent advances in thermoplastic robotic filament winding*, 36th International SAMPE Symposium, 1991, April, pp 2142-2156
- [77] HOLLINGSWORTH R.D., OSMENT R., *Filament wound thermoplastic matrix pressure vessels*, 32nd International SAMPE Symposium, 1987, April, pp 662669
- [78] YOUSEFPOUR A., NEJHAD N.G., *Design, Analysis, Manufacture, and Test of APC-2/AS4 Thermoplastic Composite Pressure Vessels for Deep Water Marine Applications*, Journal of Composite Materials, 2004, Vol. 38, pp 1701-1732
- [79] ENDERS M.L., *Development in Thermoplastic Filament Winding*, 22nd International SAMPE Technical Conference, 1990 November, pp 88-97
- [80] MURPHY J., BOYCE G., COECKELBERGS E., *Method for fabricating composite pressure vessels and products fabricated by the method*, International Patent WO00/15417, 2000
- [81] VANHERCK K., LEBRETON E.T., *Fiber reinforced thermoplastic vessels*, Australian Patent AU20032318781 B2, 2003
- [82] HENNINGER F., FRIEDRICH K., *Thermoplastic filament winding with online impregnation. Part A: process technology and operating efficiency*, Composites: Part A, 2002, Vol. 33, pp 1479-1486
- [83] HENNINGER F., FRIEDRICH K., *Thermoplastic filament winding with online impregnation. Part B: Experimental study of processing parameters*, Composites: Part A, 2002, Vol. 33, pp 1677-1688
- [84] Standard ASTM D 2290, *Standard Test Method for Apparent Hoop Tensile Strength of Plastic or Reinforced Plastic Pipe by Split Disk Method*, janvier 2004
- [85] MERCIER J., *Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites*, Thèse de doctorat, 2006, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- [86] SANDHU R.S., *Non linear response of unidirectional angle-ply laminates*, Journal Aircraft, 1975, Vol.13, pp 104-111
- [87] BERTIN M., *Fatigue thermomécanique de multicouches polymère/composites*, Thèse de doctorat, 2011, Université de Poitiers
- [88] WRIGHT P., FU X., SINCLAIR I., SPEARING S.M., *Ultra high resolution computed tomography of damage in notched carbon fibre-epoxy composites*, Journal of Composite Materials, 2008, Vol. 42, pp 1993-2002
- [89] SCOTT A.E., SINCLAIR I., SPEARING S.M., MAVROGORDATO M., BUNSELL A., THIONNET A., *Comparison of the accumulation of fibre breaks occurring in a unidirectional carbon / epoxy composite identified in a multiscale micro-mechanical model with that of experimental observations using high resolution computed tomography*, Matériaux 2010, Nantes France, 2010
- [90] SCOTT A.E., CLINCH M., HEPPLER W., KALANTZIS N., SINCLAIR I., SPEARING S.M., *Advanced micro-mechanical analysis of highly loaded hybrid composite structures*, SAMPE Fall Technical Conference and Exhibition-Global Material Technology, 2009, Wichita, Etats-unis
- [91] ROSSIGNOL J., PASTOR M.L., THIONNET A., *Détection d'endommagement dans les composites à l'aide d'une technologie utilisant des micro-ondes et par thermographie infrarouge*, Matériaux 2010, Nantes France, 2010
-

- [92] NF A 09-350 07 -84, *Vocabulaire utilisé en émission acoustique*, Association Française de normalisation (AFNOR)
- [93] HUGUET S., *Application des classificateurs aux données d'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère*, Thèse de doctorat, 2002, 2002
- [94] ELY T.M., HILL E.K., *Longitudinal splitting and fiber breakage characterisation in graphite/epoxy using acoustic emission data*, Materials Evaluation, 1995, pp 288-294
- [95] DE GROOT P.J., WIJNEN P.A., JANSSEN R.B.F., *Real time frequency determination of acoustic for different fracture mechanisms in carbon/epoxy composites*, Composites Sciences and Technology, 1995, Vol. 55, pp 405-412
- [96] CHOU H.Y., ZEJKI H., THIONNET A., BUNSELL A., MOURITZ A., BANNISTER M., *Détection et discrimination par émission acoustique des endommagements dans les composites stratifiés unidirectionnels : rupture de fibre, macro et micro fissuration intralaminare, microdélaminage. Comparaison expérience/modélisation*, Matériaux 2010, Nantes France, 2010
- [97] LAROCHE D., *Accumulation d'endommagement dans le carbone epoxyde détecté par émission acoustique*, Thèse de doctorat, 1980, Ecole des Mines de Paris
- [98] VALENTIN D., *Etude par émission acoustique de l'endommagement sous sollicitations mécaniques des composites carbone-résine*, Thèse de doctorat, 1983, Ecole des Mines de Paris
- [99] BUGAUD M., FERDINAND P., DEWYNTER-MARTY V., *Capteurs à fibres optiques pour les composites plastiques "Perspectives pour l'allègement des véhicules"*, Congrès SIA « Allègement du véhicule », 1997, Paris, France
- [100] DEMIREL M., *Contribution à l'optimisation des mesures de température et de déformations par capteur à fibre optique à réseau de Bragg : Application au procédé de fabrication des composites par infusion de résine*, Thèse de doctorat, 2009, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
- [101] TAKEDA N., OKABE Y., MIZUTANI T., *Damage detection in composite using optical fibre sensors*, Journal of Aerospace engineering, 2006, Vol. 221, pp 497-507
- [102] OKABE Y., MIZUTANI T., YASHIRO S., TAKEDA N., *Detection of microscopic damages in composites laminates with embedded small-diameter fiber Bragg grating sensors*, Composites Science and Technology, 2002, Vol. 62, pp 951-958
- [103] TAKEDA S., OKABE Y., TAKEDA N., *Delamination detection in CFRP laminates with embedded small-diameter fiber Bragg grating sensors*, Composites: Part A, 2002, Vol. 33, pp 971-980
- [104] TAKEDA N., OKABE Y., KUWAHARA J., KOJIMA S., OGISU T., *Development of smart composite structures with small-diameter fiber Bragg grating sensors for damage detection: Quantitative evaluation of delamination length in CFRP laminates using Lamb wave sensing*, Composites Science and Technology, 2005, Vol. 65, pp 2575-2587
- [105] RENARD J., THIONNET A., *Damage in composites : from physical mechanisms to modelling*, Composites Science and Technology, 2006, Vol. 66, pp 642-646

-
- [106] GARRET K.W., BAILEY J.E., *Multiple transverse fracture in 90 cross-ply laminates of a glass fibre-reinforced polyester*, Journal of Materials Science, 1977, Vol. 12, pp 157-168
- [107] WEIBULL W., *A statistical distribution function of wide applicability*, Journal of Applied Mechanics, 1951, Vol. 9, pp. 293-296
- [108] AUSSEDAT-YAHIA E., *Comportement et endommagement du composite tissé Carbone/PMR 15 soumis à des chargements mécaniques et thermique*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1997
- [109] DUPLESSIS KERGOMARD Y., *Etude expérimentale et numérique de la fissuration intralaminare et de l'initiation du délaminage de bord libre dans les structures stratifiées pseudo-tissées*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale 2007, Supérieure des Mines de Paris
- [110] HALLETT S.R., JIANG W.G., KHAN B., WISNOM R., *Modelling the interaction between matrix cracks and delamination damage in scaled quasi-isotropic specimens*, Composites Science and Technology, 2008, Vol. 68, pp 80-89
- [111] KIM J.K., KIM C.S., SONG D.Y., *Strength evaluation and failure analysis of unidirectional composites using Monte carlo simulation*, Materials Science and Engineering A, 2003, Vol. 340, pp 33-40
- [112] OKABE T., TAKEDA N., *Size effect on tensile strength of unidirectional CFRP composites-experiment and simulation*, Composites Science and Technology, 2002, Vol. 62, pp 2053-2064
- [113] PHOENIX S.L., BEYERHEIN L.J., *Statistical strength theory for fibrous composite materials*, Comprehensive composite materials, 2000, Vol. 1, pp 559-639
- [114] OYA N., HAMADA H., *Mechanical properties and failure mechanisms of carbon fibre reinforced thermoplastic laminates*, Composites Part A, 1997, Vol. 28 1, pp 823-832
- [115] MARK J.E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, 1999
- [116] NF EN 527-1, *Détermination des propriétés en traction, principes généraux*, Association Française de normalisation (AFNOR)
- [117] NF EN 527-2, *Détermination des propriétés en traction, conditions d'essais des plastiques obtenus par moulage et extrusion*, Association Française de normalisation (AFNOR)
- [118] NF EN 527-5, *Détermination des propriétés en traction, conditions d'essai pour les composites plastiques renforcés de fibres unidirectionnelles*, Association Française de normalisation (AFNOR)
- [119] NIELSEN I.E., *Mechanical properties of polymers and composites*, M. Dekker, 1974
- [120] LAGATTU F., LAFARIE-FRENOT M.C., *Variation of PEEK matrix in APC-2 composite subjected to large shearing deformations*, Composites Science and Technology, 2000, Vol. 60, pp 605-612
- [121] PRAMODA K.P., LIU T., LIU Z., HE C. SUE H.-J., *Thermal degradation behavior of polyamide 6 / clay nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, 2003, Vol. 81, pp 47-56
- [122] DABROWSKI F., BOURBIGOT S., DELOBEL R., LE BRAS M., *Kinetic modelling of the thermal degradation of polyamide 6 nanocomposite*, European Polymer Journal, 2000, Vol. 36, pp 273-284
- [123] SU K.-H., LIN J.-H., LIN C.-C., *Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6*, Journal of Materials Processing Technology, 2007, Vol. 192-193, pp 532-538
-

- [124] LOZANO-GONZALES M.-J., RODRIGUEZ-HERNANDEZ M.-T., GONZALES-DE LOS SANTOS E.A., VILLALPANDO-OLMOS J., *Physical-Mechanical Properties and Morphological Study on Nylon-6 Recycling by Injection Molding*, Journal of applied Polymer Science, 2000, Vol. 76, pp 851-858
- [125] PETITPAS E., *Comportement et endommagements des matériaux composites stratifiés*, Thèse de doctorat, 1993, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- [126] REVEST N., THIONNET A., RENARD J., BOULAY L., CASTAING P., *Comportement en fatigue de structures épaisses en matériaux composites*, 16^{ième} Journées Nationales des Composites, Toulouse (France), 2009
- [127] PETERS P.W.M., CHOU T.W., *On cross-ply cracking in glass and carbon fibre-reinforced epoxy laminates*, Composites, 1987, Vol. 18, pp 40-46
- [128] RENARD J., FAVRE J.-P., JEGGY Th., *Influence of transverse cracking on ply behaviour : introduction of a characteristic damage variable*, Composites Science and Technology, 1993, Vol. 46, pp 29-37
- [129] THIONNET A., RENARD J., *Meso-macro approach to transverse cracking in laminated composites using Talreja's model*, Composites Engineering, 1993, Vol. 3, pp 851-871
- [130] XIA Y. YUAN J., YANG B., *A statistical model and experimental study of strain-rate dependence of the strength of fibres*, Composites Science and Technology, 1994, Vol. 52, pp 499-504
- [131] BAXEVANAKIS C., *Comportement statistique à rupture des composites stratifiés*, Thèse de doctorat, 1994, Ecole des Mines de Paris
- [132] LAIARINANDRASANA L., DEVILLIERS C., OBERTI, S., GAUDICHET E., FAYOLLE B., LUCATELLI J.M., *Ring tests on high density polyethylene : Full investigation assisted by finite element modelling*, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2011, Vol. 88, pp 1-10
- [133] DREIN R., MEYER R. V., FAHNLER F., *Rotational moulding of large capacity containers by activated anionic polymerization of caprolactam*, Kunststoffe, 1978, Vol. 68, pp 2-5
- [134] LIANG C.-C., CHEN H.-W., WANG C.-H., *Optimum design of dome contour for filament-wound composite pressure vessels based on a shape factor*, Composites Structures, 2002, Vol. 58, pp 468-482
- [135] BAXEVANAKIS C., JEULIN D., RENARD J., *Fracture statistics of a unidirectional composite*, International Journal of Fracture, 1995, Vol. 73, pp 149-181

Annexes

Annexe 1 : Contraintes à ruptures obtenues à partir des essais de tractions sur mèches de fibres sèches et détermination des paramètres de la loi de Weibull

Numéro de l'essai	Probabilité de rupture $(P_r(i) = \frac{i}{N+1})$	Contrainte à rupture
1	0,03030303	3619
2	0,060606061	3655
3	0,090909091	3719
4	0,121212121	3798
5	0,151515152	3829
6	0,181818182	3830
7	0,212121212	3852
8	0,242424242	3884
9	0,272727273	3913
10	0,303030303	3919
11	0,333333333	3976
12	0,363636364	3988
13	0,393939394	4000
14	0,424242424	4011
15	0,454545455	4012
16	0,484848485	4025
17	0,515151515	4036
18	0,545454545	4051
19	0,575757576	4063
20	0,606060606	4063
21	0,636363636	4079
22	0,666666667	4087
23	0,696969697	4140
24	0,727272727	4152
25	0,757575758	4164
26	0,787878788	4172
27	0,818181818	4203
28	0,848484848	4220
29	0,878787879	4231
30	0,909090909	4260
31	0,939393939	4337
32	0,96969697	4341

Tableau 50 : Contraintes à rupture obtenues à partir des essais de traction sur mèches de fibres sèches

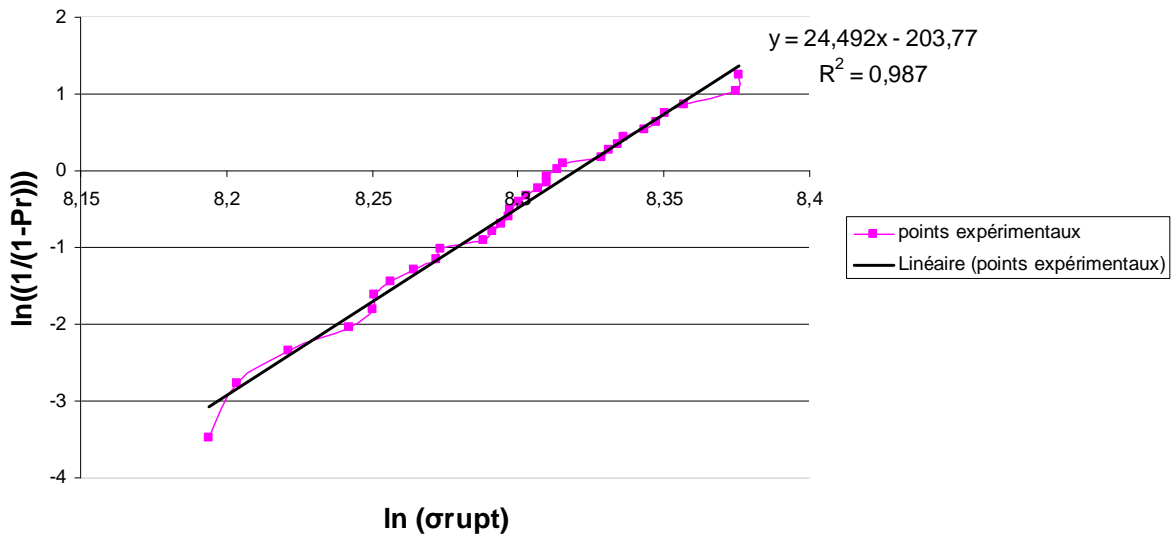


Figure 135 : Obtention des paramètres de la loi de Weibull par linéarisation de son expression

Annexe 2 : Travaux issus de la thèse

Publications :

C. Thomas, F. Nony, S. Villalonga, J. Renard, *Etude de l'endommagement de structures composites à matrice thermoplastique : proposition et évaluation de concepts innovants pour les réservoirs de stockage hyperbare de l'hydrogène*, Actes des XVI^{èmes} Journées Nationales des Composites (JNC16), Toulouse, France, Juin 2009

C. Thomas, F. Nony, S. Villalonga, J. Renard, *Research and achievements on high pressure hydrogen storage composite cylinders*, Extrait des proceedings du International SAMPE Technical Conference, Wichita, Etats-Unis, Octobre 2010

C. Thomas, F. Nony, S. Villalonga, J. Renard, *Endommagement de structures composites à matrice thermoplastique : application aux réservoirs de stockage d'hydrogène gazeux sous haute pression*, Actes des XVII^{èmes} Journées Nationales des Composites (JNC17), ENSMA, Poitiers, France, Juin 2011

C. Thomas, F. Nony, S. Villalonga, J. Renard, *Research and achievements on carbon fibers reinforced composites for high pressure storage*, Extrait des proceedings de Pressure Vessels and Piping Conference PVP 2011, ASME, Baltimore, Etats-Unis, Juillet 2011

C Thomas, F. Nony, S. Villalonga, J. Renard, *Damages in thermoplastic composite structures : application to high pressure hydrogen storage vessels*, Actes de la XVIII^{ème} International Conference on Composite Materials (ICCM 18), Jeju, Corée du Sud, Août 2011

Communications orales :

C. Thomas, F. Nony, S. Villalonga, J. Renard, *Study of damages in thermoplastic composite structures : application to high pressure hydrogen storage vessels*, 2nd International Conference on Carbon Composites, Arcachon, France, Octobre 2009

C. Thomas, F. Nony, S. Villalonga, J. Renard, *Endommagement de structures composites à matrice thermoplastique : application aux réservoirs de stockage d'hydrogène gazeux sous haute pression*, Congrès Matériaux 2010, Nantes, France, Octobre 2010

C. Thomas, F. Nony, S. Villalonga, J. Renard, *Endommagement de structures composites à matrice thermoplastique : application aux réservoirs de stockage d'hydrogène gazeux sous haute pression*, XVII^{èmes} Journées Nationales des Composites (JNC17), ENSMA, Poitiers, France, Juin 2011

C. Thomas, F. Nony, S. Villalonga, J. Renard, *Research and achievements on high pressure hydrogen storage composite cylinders*, International SAMPE Technical Conference, Wichita, Etats-Unis, Octobre 2010

C. Thomas, F. Nony, S. Villalonga, J. Renard, *Research and achievements on carbon fibers reinforced composites for high pressure storage*, ASME Pressure Vessels and Piping Conference PVP 2011, Baltimore, Etats-Unis, Juillet 2011

C Thomas, F. Nony, S. Villalonga, J. Renard, *Damages in thermoplastic composite structures : application to high pressure hydrogen storage vessels*, XVIII^{ème} International Conference on Composite Materials (ICCM 18), Jeju, Corée du Sud, Août 2011

Etude des mécanismes d'endommagement des composites fibres de carbone / matrice polyamide : application à la réalisation de réservoirs de stockage de gaz sous haute pression de type IV

RESUME :

Parmi les différentes technologies de stockage de l'hydrogène, le stockage gazeux sous haute pression apparaît comme la plus mature. Les développements effectués récemment visent à réduire les coûts et améliorer les performances et la sécurité des réservoirs. A l'heure actuelle, le dimensionnement de ces structures est effectué en considérant les propriétés initiales des matériaux et en se basant sur des coefficients de sécurité empiriques ou arbitraires. En outre, les aspects durabilité et résistance à l'endommagement sont rarement pris en compte dans le dimensionnement.

Cette étude vise non seulement à développer les connaissances sur les mécanismes d'endommagement des structures composites fibres de carbone / polyamide (6 et 12) pour permettre leur prise en compte dans le dimensionnement des réservoirs mais aussi à identifier les paramètres matériaux et procédés susceptibles d'avoir une influence sur la structure et les propriétés. Dans un premier temps, le comportement mécanique vierge des matériaux est analysé. Ensuite, une étude expérimentale corrélée à des calculs par éléments finis est menée pour déterminer les cinétiques de trois modes d'endommagement et évaluer leur conséquence sur le comportement du stratifié. Dans un troisième temps, un procédé d'enroulement filamentaire dédiés aux matériaux à matrice thermoplastique est développé et l'influence des paramètres clés sur la structure et les propriétés des matériaux est mise en évidence. Enfin, des dimensionnements de réservoirs sont réalisés en tenant compte des mécanismes d'endommagement et évaluer leur influence sur le comportement.

Mots clés : composites fibres de carbone / matrice polyamide-endommagement-réservoir hyperbare-enroulement filamentaire-dimensionnement

Study of damages on carbon fibers / polyamide composite structures: application for the manufacturing of type IV high pressure gas storage vessels

ABSTRACT :

Among the different technologies of hydrogen storage, compressed gaseous storage seems to be the most mature. Recent developments aim at reducing cost and improving vessels performances and safety. Up to now, the design of structures is carried out considering the initial mechanical properties of the materials and empirical safety coefficients. Thus, material durability and damage resistance are scarcely taken into account during the design step.

This study aims not only at increasing the understanding level of damage processes occurring in carbon fibers / polyamide (6 and 12) composite structures for their taking into account during vessels design, but also at identifying material and manufacturing parameters, that can influence structures and properties. In a first step, the mechanical behavior of undamaged materials is analyzed. Then, experimental study correlated with finite elements simulations is realized to determine the kinetics of three damage processes and evaluate their influence on laminates mechanical behavior evolution. In a third step, a filament winding process is developed and the influence of processing parameters on materials structure and properties is assessed. Finally, design of vessels taking into account damages are done to evaluate their influence.

Keywords : carbon fiber / polyamide composites-damage-high pressure vessel-filament winding-design

