



**HAL**  
open science

# Comportement mécanique à long terme et en température d'un composite injecté à matrice PEEK renforcé de fibres de carbone courtes

Sylvain Corveleyn

► **To cite this version:**

Sylvain Corveleyn. Comportement mécanique à long terme et en température d'un composite injecté à matrice PEEK renforcé de fibres de carbone courtes. Matériaux. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2018. Français. NNT : 2018EMAC0007 . tel-04213357

**HAL Id: tel-04213357**

**<https://theses.hal.science/tel-04213357>**

Submitted on 21 Sep 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

# THÈSE

En vue de l'obtention du

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**

*IMT - École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux*

---

**Présentée et soutenue par :**

**SYLVAIN CORVELEYN**

**le mercredi 12 septembre 2018**

**Comportement mécanique à long terme et en température d'un composite injecté à matrice PEEK renforcé de fibres de carbone courtes**

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED MEGeP : Génie mécanique, mécanique des matériaux

**Unité de recherche :**

Institut Clément Ader (ICA), UMR CNRS 5312, IMT Mines Albi

**Directeurs de thèse :**

Frédéric LACHAUD  
Florentin BERTHET

Professeur, ISAE-SUPAERO  
Maître de Recherche, IMT Mines Albi

*Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse*

**Jury :**

Xavier COLIN  
Marco GIGLIOTTI  
Franck LAURO  
Nadia VIALAS  
Claude ROSSIGNOL

Professeur, Arts et Métiers Paris-Tech  
Professeur, ISAE-ENSMA  
Professeur, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis  
Ingénieure, Liebherr Aerospace  
Ingénieur, Liebherr Aerospace

*Rapporteur  
Rapporteur  
Président  
Examinatrice  
Encadrant industriel*







*Fais de ta vie un rêve et de ce rêve une réalité*

Antoine de Saint Exupéry (Ecrivain, Poète, Aviateur)

A tous ceux qui partagent le même horizon



## Remerciements obligatoires pour pas vexer

Les quelques lignes qui suivent ont été ajoutées à la fin de la thèse...fin qui n'est en réalité qu'une transition, car même si aujourd'hui une page se tourne, le livre continue. Trois ans de thèse, ça représente une grande page et j'aimerais ici remercier celles et ceux qui m'ont accompagné lors de son écriture, qui ont fait qu'elle fut si belle à écrire et surtout qui font qu'elle est difficile à tourner !

Les travaux ont été réalisés entre l'Institut Clément Ader (ICA) et Liebherr Aerospace et financés via une Convention Industrielle de Formation par la REcherche. Je remercie notamment la direction de l'ICA-Albi où j'ai passé 90% du temps. Alors merci à Thierry CUTARD (directeur) ; à Jean-José ORTEU (qui doit toujours courir après son voleur de pommes) et Denis DELAGNES (à qui je précise que je n'ai plus d'essais méca à faire !) pour leur accueil, pour les moments de convivialité et les éléments de calendrier. L'ICA-Albi est pourvu d'une direction assistée de série et je profite de cette transition pour remercier les deux assistantes de direction Cathy et Esther qui contribuèrent activement à faciliter les joyeusetés administratives.

Les travaux ont été encadrés par une équipe de choc ! Claude ROSSIGNOL, côté Liebherr, qui m'a partagé la vision claire et pragmatique de l'entreprise et a représenté LE grand défi pédagogique de la thèse ! Pour l'ISAE-SUPAERO, Frédéric LACHAUD, qui m'a fait profiter de ses conseils, son support, son soutien et sa disponibilité dans les derniers mois de la thèse. Enfin, un immense merci à Florentin BERTHET, des Mines d'Albi, qui, au-delà de m'avoir fait confiance dès 2012 puis de m'avoir re-recruté en thèse, fut un soutien sans faille et disponible, un conseiller avisé et un blagueur intarissable tout au long de ces 3 années. Merci enfin à vous tous pour m'avoir permis de mener à bien MES travaux et d'avoir écrit MA thèse.

J'aimerais également remercier les autres membres du jury. D'abord les rapporteurs, Xavier COLIN et Marco GIGLIOTTI pour m'avoir fait l'honneur de rapporter si soigneusement mon manuscrit. Ensuite, Nadia VIALAS, qui fut également ma responsable au sein de Liebherr, pour avoir accepté d'examiner mes travaux lors de ma soutenance. Enfin, Franck LAURO, qui fut l'un de mes professeurs en école d'ingénieur et qui a présidé ce jury.

Ces 3ans n'auraient pas été si formateurs sans le dévouement de Claudine SABLAYROLLES, responsable de la formation doctorale aux Mines d'Albi. Merci à toi pour tout ce que tu as apporté, pour les discussions riches en enseignements, pour ton implication dans la FORMATION DOCTORALE, pour ta façon si singulière d'appréhender les choses et pour les bonnes idées de balades !

Je remercie l'ensemble des personnes de l'Institut Clément Ader et de Liebherr Aerospace qui m'ont apporté leur support tout au long de la thèse et ont contribué au succès de ces travaux. Côté Liebherr, Sylvain LAPOUTGE qui a veillé au bon vieillissement des éprouvettes (sur la quasi-totalité de la thèse), Romain HEMBISE et Yanis ROLLET pour leur précieux concours lors de l'étape finale de simulation. A l'ICA-Albi, je remercie l'ensemble des membres de la BIT (Brigade d'Intervention Technique), car il est toujours appréciable d'avoir une bonne BIT qui travaille dur ! Sans ordre de préférence, Didier ADE, Thomas PAPAIX, Vincent LUCIN, Jean-Michel MOUYS, Serge TOVARD, Karim CHOQUET, Mehdi SALEM, Sabine LEROUX, Rémi GILBLAS et une mention spéciale à Fabrice ROSSI (frère de Quechua, qui m'a toujours appelé Steven ?! Hugh à toi !) qui m'a accompagné, dans un joyeux délire, sur l'injection de l'ensemble des éprouvettes de la thèse et pour



son support sur la machine de traction (que je puisse tirer dessus, héhéhéhé). A l'ICA-Toulouse, même s'il s'agit d'une plus petite BIT (mettons, une BIT restreinte), je tenais à remercier Nathalie GLEIZES pour son support sur les essais DSC, Marc CHARTROU aux machines (de traction), Olivier CHERRIER pour le coup de main sur la corrélation d'images, Thierry MARTIN pour les joyeuses galères sur le nano-indenteur (dont finalement les résultats n'apparaissent pas dans la thèse) et Jean-Benoît ALIBERT ainsi que Guilhem MICHON pour leur aide dans les dernières difficultés de fin de thèse sur la machine BOSE ! Enfin, ayant partagé avec moi les joies de l'expérimentation, un merci spécial à Mahantesh NINGARADDY qui s'acharna durant son stage de PFE à développer les machines de fluage poids à hautes températures et tenta de s'électrocuter...sans succès (mais ne dit-on pas : « Ce qui est impossible ne demeure qu'inachevé »).

La thèse est vaste terrain de jeux et je tenais à remercier tous mes petits camarades de thèse qui ont partagé ces trois ans. Difficile de citer tout le monde mais pêle-mêle, j'ai envie de remercier Philippe (je sais où te caches, viens là que je te bute enculé !), Patou (à qui je dis « Jauge ! » et « Chfal ! »), Romeu (qui, lisant ces lignes aura sans doute mal au dos), Louis-Ferdinand (Céline), Kevin (ou le runner ou comme on l'appelle dans le nord, pain au kev), Quentin (qui construisit une maison ainsi que la petite famille pour aller à l'intérieur et trouva l'énergie pour faire brillamment sa thèse), Renaud, Marie, Abdel (allias l'archiviste, allias le roi des gitans, pour la saine folie apportée au 2M01 puis au 0M01 qui y rendit l'ambiance unique), Sinan (ou Chinan, dit « le turc », à qui j'ai envie de dire « Rapid ! Rapid ! Deliberat ! »), Sabrine (« Ho la la »), Stella (fameuse Maîtresse Capella du 0M01, qui, outre sa faim, sa soif, sa fatigue et ses divers problèmes thermiques, doit stresser en ce moment), Tarek (qui maîtrisa l'art d'expirer sa souffrance...dans l'eau...avec une paille), Benjamin (le saoul, dont l'état de sobriété s'est suicidé, un jour...en Bretagne), Lilian (qui fait partie de cette catégorie de gens qui passent par les fenêtres), Mahmoud (le Harzallah), Noble-Val (qui prit un malin plaisir à mettre le feu aux merveilles du monde en temps de marée noire) et Lilia (qui ne sait décidément pas respecter le 2<sup>nd</sup> principe de la thermodynamique).

A mes amis qui m'ont supporté dans tous les moments : Merci de partager la vie et pourvu que ça dure !

Je tenais enfin à remercier ma famille qui fut, est et sera toujours là !

Etre bien entouré est une chose primordiale dans n'importe quelle entreprise et comme on le dit en Afrique : « Seul on va vite, ensemble on va plus loin ». Alors pour tous ceux que je cite ou que j'oublie, et à qui je demande de bien vouloir me pardonner, je dis et je redis : Merci !





# Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## - CHAPITRE 1 - COMPORTEMENT A LONG TERME ET EN TEMPERATURE DES POLYMERES ET NOTAMMENT DU PEEK ET DE SES COMPOSITES

INTRODUCTION.....	7
-------------------	---

<b>1. MATERIAU DE L'ETUDE .....</b>	<b>7</b>
-------------------------------------	----------

<b>1.1. Matrice .....</b>	<b>7</b>
---------------------------	----------

1.1.1. Matériau polymère .....	7
--------------------------------	---

1.1.2. Thermoplastiques/thermodurcissables .....	7
--	---

1.1.3. Thermoplastiques amorphes/semi-cristallins .....	8
---	---

<b>1.2. Fibres de carbone .....</b>	<b>8</b>
-------------------------------------	----------

<b>1.3. PEEK90HMF40 .....</b>	<b>9</b>
-------------------------------	----------

1.3.1. Matrice PEEK .....	9
---------------------------	---

1.3.2. Composite PEEK/Carbone .....	10
-------------------------------------	----

<b>1.4. Mise en œuvre et propriétés induites .....</b>	<b>10</b>
--	-----------

1.4.1. Procédé de moulage par injection.....	10
--	----

1.4.2. Microstructure induite par le procédé.....	11
---	----

1.4.3. Relations Procédé/ Propriétés.....	13
---	----

<b>1.5. Conclusion .....</b>	<b>14</b>
------------------------------	-----------

<b>2. COMPORTEMENT MECANIQUE EN TEMPERATURE.....</b>	<b>14</b>
--	-----------

<b>2.1. Comportement mécanique quasi-statique en température.....</b>	<b>14</b>
---	-----------

2.1.1. Comportement élastique des polymères en température .....	14
--	----

2.1.2. Influence de la température sur les propriétés mécaniques des composites à matrice polymère ....	15
---	----

2.1.3. Comportement mécanique quasi-statique en température du PEEK90HMF40 .....	16
--	----

<b>2.2. Vieillessement.....</b>	<b>17</b>
---------------------------------	-----------

2.2.1. Définition, mécanismes physiques et chimiques et influence sur la mécanique .....	17
--	----

2.2.2. Vieillessement du PEEK et de ses composites.....	21
---	----

2.2.3. Accélération des essais de vieillessement .....	27
--	----

2.2.4. Modélisation.....	28
--------------------------	----

<b>2.3. Conclusion .....</b>	<b>30</b>
------------------------------	-----------

<b>3. FLUAGE.....</b>	<b>31</b>
3.1. Généralités.....	31
3.2. Paramètres influents .....	33
3.2.1. Température .....	33
3.2.2. Contrainte .....	35
3.2.3. Orientation des fibres .....	36
3.2.4. Vieillissement.....	36
3.3. Prévion de la rupture.....	37
3.4. Modélisation .....	38
3.4.1. Modèles viscoélastiques.....	38
3.4.2. Modèles viscoplastiques.....	44
3.4.3. Modèles de prévion de la rupture .....	44
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>46</b>

**- CHAPITRE 2 -**  
**COMPORTEMENT MECANIQUE EN TEMPERATURE EN QUASI-  
STATIQUE APRES VIEILLISSEMENT**

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>49</b>
<b>1. METHODES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>49</b>
1.1. Mise en œuvre du matériau.....	49
1.2. Protocole de vieillissement .....	50
1.3. Protocole de mesure de la masse, de la densité et de la section.....	50
1.4. Protocole de mesure DSC.....	51
1.5. Protocole de mesure DMA .....	52
1.6. Protocole de caractérisation mécanique.....	54
<b>2. EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES.....</b>	<b>55</b>
2.1. Masse, densité et section.....	55
2.2. Evolution de la cristallinité.....	57
2.3. Evolution de la Tg .....	59

2.4.	Bilan des paramètres physico-chimiques après vieillissement.....	61
<b>3.</b>	<b>EVOLUTION DU COMPORTEMENT MECANIQUE QUASI-STATIQUE EN TEMPERATURE .....</b>	<b>61</b>
3.1.	Comportement à température ambiante (en dessous de la température de transition vitreuse) ....	61
3.2.	Comportement au-dessus de la température de transition vitreuse .....	63
3.2.1.	Essais à 150°C.....	63
3.2.2.	Essais à 250°C.....	69
3.3.	Bilan du comportement mécanique après vieillissement .....	76
3.4.	Observation des faciès de rupture.....	76
3.5.	Equivalence temps de vieillissement/température de vieillissement .....	78
3.5.1.	Prévision des propriétés mesurées à 23°C.....	78
3.5.2.	Prévision des propriétés mesurées à 150°C.....	79
3.5.3.	Prévision des propriétés mesurées à 250°C.....	80
3.5.4.	Bilan de l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement .....	82
<b>4.</b>	<b>LIEN ENTRE MECANIQUE ET STRUCTURE DU MATERIAU .....</b>	<b>82</b>
	<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>86</b>

**- CHAPITRE 3 -  
COMPORTEMENT MECANIQUE DEPENDANT DU TEMPS A  
LONG TERME ET EN TEMPERATURE**

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>91</b>
<b>1. METHODES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>91</b>
1.1. Essais quasi-statiques .....	91
1.2. Essais dynamiques fréquentiels.....	93
<b>2. COMPORTEMENT EN FLUAGE A COURT ET LONG TERME EN TEMPERATURE .....</b>	<b>94</b>
2.1. Fluage à court terme .....	94
2.1.1. Comportement des éprouvettes injectées .....	94
2.1.2. Effet de l'orientation des fibres .....	96
2.1.3. Effet de la température .....	99
2.2. Fluage à long terme .....	99

2.2.1.	Obtention d'une courbe maîtresse pour des longues durées.....	99
2.2.2.	Effet de la température et équivalence temps/température.....	101
2.2.3.	Prise en compte du vieillissement .....	104
<b>2.3.</b>	<b>Comparaison des essais statiques et dynamiques .....</b>	<b>107</b>
<b>3.</b>	<b>IDENTIFICATION DU MODELE ET SIMULATIONS ASSOCIEES .....</b>	<b>108</b>
<b>3.1.</b>	<b>Présentation du modèle .....</b>	<b>108</b>
<b>3.2.</b>	<b>Identification du modèle.....</b>	<b>109</b>
3.2.1.	Identification globale.....	110
3.2.2.	Influence de la déformation résiduelle .....	110
3.2.3.	Identification de la complaisance de fluage transitoire à court terme .....	112
3.2.4.	Comparaison des différentes identifications et des données expérimentales .....	113
3.2.5.	Identification du modèle viscoélastique à partir des données à long terme.....	113
<b>3.3.</b>	<b>Simulation et validation du modèle 1D .....</b>	<b>114</b>
3.3.1.	Prise en compte de l'orientation des fibres.....	114
3.3.2.	Prise en compte de la plasticité et de l'endommagement .....	115
3.3.3.	Prise en compte de la température.....	116
<b>4.</b>	<b>CRITERES DE RUPTURE .....</b>	<b>117</b>
4.1.	Intégration d'un critère de rupture sans prise en compte du vieillissement .....	117
4.2.	Prise en compte du vieillissement.....	118
	<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>119</b>

## - CHAPITRE 4 -

### APPLICATION AU DIMENSIONNEMENT A LONG TERME ET EN TEMPERATURE D'UN CORPS DE VANNE

	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>123</b>
<b>1.</b>	<b>ANALYSE EN ELASTIQUE LINEAIRE A TEMPERATURE AMBIANTE.....</b>	<b>124</b>
<b>1.1.</b>	<b>Simulations de rhéologie .....</b>	<b>124</b>
<b>1.2.</b>	<b>Essais d'éclatement du corps de vanne réalisé.....</b>	<b>127</b>
1.2.1.	Dispositif expérimental .....	127
1.2.2.	Analyse des tests d'éclatement à température ambiante.....	128
1.2.3.	Analyse de l'essai de fluage à 200°C .....	129
<b>1.3.</b>	<b>Validation du modèle élastique fragile.....</b>	<b>130</b>

<b>2. ANALYSE A LONG TERME ET EN TEMPERATURE .....</b>	<b>134</b>
<b>2.1. Présentation du modèle .....</b>	<b>135</b>
2.1.1. Hypothèses .....	135
2.1.2. Equations constitutives.....	135
2.1.3. Identification des paramètres.....	137
2.1.4. Résolution .....	138
2.1.5. Algorithme .....	139
<b>2.2. Validation du modèle viscoélastique .....</b>	<b>139</b>
2.2.1. Influence de l'incrémentatation temporelle et du cas de chargement.....	139
2.2.2. Influence de l'orientation des fibres et de la température.....	142
<b>2.3. Application au corps de vanne .....</b>	<b>144</b>
 <b>CONCLUSIONS .....</b>	 <b>148</b>
 <b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES .....</b>	 <b>149</b>
Conclusions générales .....	149
Perspectives.....	150
 <b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	 <b>151</b>
 <b>ANNEXES .....</b>	 <b>157</b>
 <b>ANNEXE A. DETERMINATION DU TEMPS D'ATTEINTE DE LA TEMPERATURE DE CONSIGNE.....</b>	 <b>159</b>
 <b>ANNEXE B. IDENTIFICATION DES PARAMETRES VIA UN ESSAI DE FLUAGE/RECOUVRANCE MULTIPALIER.....</b>	 <b>160</b>
 <b>ANNEXE C. PROPRIETES MECANQUES DES EPROUVETTES SANS VIEILLISSEMENT A TEMPERATURE AMBIANTE, 150°C ET 250°C .....</b>	 <b>162</b>
 <b>ANNEXE D. DECOUPES D'EPROUVETTES DANS LES PLAQUES .....</b>	 <b>166</b>
 <b>ANNEXE E. CALCUL DE L'ENERGIE LIBRE .....</b>	 <b>168</b>
 <b>ANNEXE F. RESULTATS COMPLEMENTAIRES OBTENUS SUR LES EPROUVETTES DECOUPEES TESTER A 250°C ET PREVISION DE L'EQUIVALENCE TEMPS DE VIEILLISSEMENT/TEMPERATURE DE VIEILLISSEMENT .....</b>	 <b>170</b>



<b>ANNEXE G. DETERMINATION DE LA PLAGE D'AMPLITUDE QUI PERMET DE RESTER EN VISCOELASTICITE LINEAIRE .....</b>	<b>172</b>
<b>ANNEXE H. COEFFICIENTS DE LA LOI DE PRONY DETERMINEE SUR LA COURBE MAITRESSE DE FLUAGE SUR LE LONG TERME.....</b>	<b>173</b>
<b>ANNEXE I. METHODE DE CALCUL DE LA DEFORMATION ANELASTIQUE DANS LES AMORTISSEURS DE CHAQUE BRANCHE.....</b>	<b>174</b>
<b>ANNEXE J. PARAMETRES UTILISES DANS LES CRITERES DE RUPTURE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .....</b>	<b>175</b>

## Introduction générale

L'allègement des structures passe beaucoup par l'utilisation des matériaux composites. C'est le cas dans de nombreux domaines (sports, transports, bâtiment) et de la canne à pêche à l'avion de ligne en passant par la baignoire de salle de bain ou la maison à ossature bois sans oublier la Formule 1, les matériaux composites ont été, sont et seront utilisés pour rendre ces structures légères et solides.

L'industrie aéronautique cherche toujours des solutions pour baisser la masse des avions ainsi que leur coût de production. L'introduction des composites à matrices organiques, notamment therm durcissables, en remplacement des matériaux métalliques a permis l'allègement des structures grâce à leurs caractéristiques mécaniques spécifiques élevées. Les composites therm durcissables nécessitent néanmoins des temps de cycles importants. De surcroît, les contraintes environnementales obligent les avionneurs à s'orienter vers des solutions recyclables.

Liebherr Aerospace Toulouse produit des systèmes d'air conditionné pour l'aéronautique. Le principe est de prélever de l'air chaud sous pression au niveau de l'étage de compression des moteurs, de le refroidir avec l'air extérieur, le sécher et le mettre à bonne pression pour pressuriser la cabine. L'air chaud peut aussi être distribué dans les zones de givrage pour éviter la formation ou enlever la glace, notamment sur les bords d'attaque des ailes. Les pièces composant ces systèmes d'air sont essentiellement des tubes pour la conduite de l'air, des vannes pour la régulation de débit ou des pièces de turbomachines. Ce sont des pièces, de géométrie complexe, destinées à subir une pression interne et à pouvoir être exposées à des températures importantes.

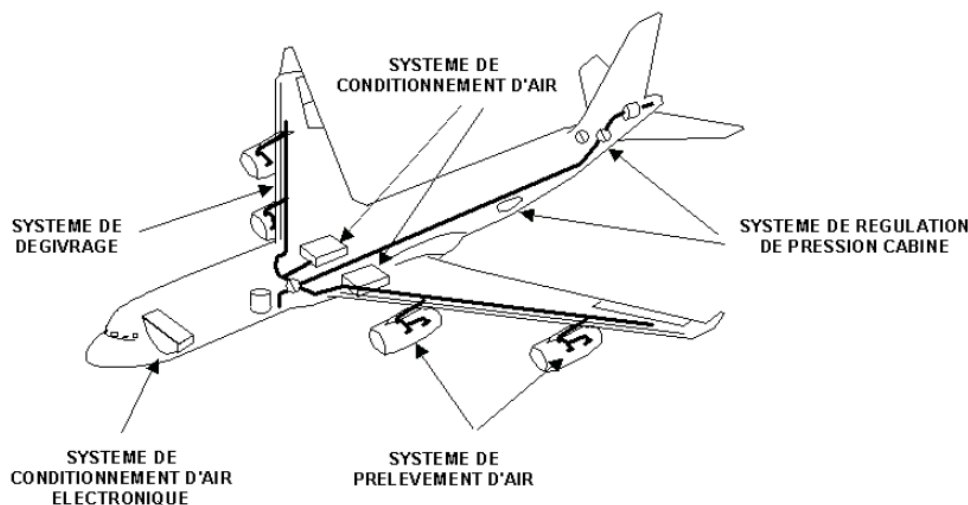


Figure 1 : Implantation des systèmes d'air dans un avion de ligne

Si les vannes de prélèvement moteur (où les températures sont supérieures à 500°C) sont fabriquées en matériaux réfractaires (alliages base nickel ou aciers inoxydables réfractaires) et les vannes basse température en PEI (PolyEtherImide) chargé verre, les pièces tièdes (où la température est typiquement inférieure à 250°C) sont réalisées en alliages d'aluminium. Celles-ci nécessitent, outre l'obtention d'un brut de fonderie puis d'un usinage, un traitement de surface au Chrome contre l'oxydation. Pour des raisons de diminution des coûts et de restriction de l'emploi de substances chimiques dangereuses pour la santé, le recourt à l'emploi de composites à matrice thermoplastique a été proposé.

---

En effet, les matériaux composites thermoplastiques permettent de produire des pièces de géométries compliquées avec des temps de cycles courts. Ils possèdent en outre des propriétés mécaniques spécifiques meilleures que celles des matériaux métalliques et, dans certaines conditions, sont recyclables. L'émergence de matériaux thermoplastiques thermostables hautes performances, tels le PPS (PolyPhénylSulphone), le PI (PolyImide) ou le PEEK (PolyEtherEtherKetone), permet désormais une utilisation en remplacement d'alliages d'aluminium. En effet ces matériaux peuvent supporter des chargements mécaniques importants à des températures élevées.

Une collaboration s'est initiée depuis 2009 avec l'Institut Clément Ader-Albi autour de 2 projets EPICEA financés par la région Midi-Pyrénées. Le premier, CINTHTE (pour Composite Injecté Thermoplastique Haute Température), a mené au choix d'un matériau composite à matrice PEEK renforcé de fibres de carbone courtes à 40% en masse et au développement d'un démonstrateur de corps de vanne. Le second, CINTHTE 2, s'est focalisé sur la résolution des problématiques de lignes de soudure lors du procédé d'injection des pièces qui conduisaient à des éclatements précoces lors des tests de mises en pression. Ces 2 projets ont démontré la faisabilité du développement de pièces en composites à matrice thermoplastique pour des utilisations à des températures en pointe inférieures à 250°C. Pour illustration, la Figure 2 montre l'implantation de pièces implantées sur un pack de conditionnement d'air. Il s'agit d'un coude et d'une vanne qui peuvent être sollicités jusque 1,9 barg à 135°C et 0,75 barg à 100°C respectivement.



*Figure 2 : Pack de climatisation installé sur avion*

Cependant, l'emploi de ces matériaux au-delà de leur température de transition vitreuse entraîne une dépendance au temps de leur comportement mécanique. Il s'agit même d'une double dépendance :

- le matériau va vieillir, ses propriétés vont évoluer avec le temps ;
- le matériau va fluer, il va se déformer en fonction du temps sous chargement constant.

Or, dès qu'il s'agit de dépendre du temps, le problème est de prévoir :

- comment les propriétés du matériau vont évoluer pour le cas échéant limiter la durée de vie des pièces (maintenance préventive) ;
- comment la pièce va se déformer, est-ce que cela affectera l'usage de la pièce (requis dimensionnel), est-ce que cela amènera à une rupture prématurée.

Ainsi, la problématique industrielle est de savoir quelle est la limite d'utilisation du matériau en fonction de la contrainte appliquée, de la température et du temps.

La réponse à cette question passe par une étude du comportement mécanique du matériau à long terme. Basé sur les résultats expérimentaux, le développement de modèles permettra d'extrapoler les résultats.

L'étude se sépare en 4 parties :

La première introduit le matériau de l'étude, son procédé de mise en œuvre et présente les liens qui existent entre le procédé et le comportement mécanique du matériau. Un état de l'art est réalisé sur les phénomènes qui existent aux hautes températures et à long terme. L'objectif de cette partie est de conduire au programme de recherche et à la démarche adoptée. Ainsi, l'accent est mis sur les données déjà disponibles, les paramètres influents, les méthodes employées pour accélérer les essais à long terme et les modèles.

La deuxième partie s'attache à caractériser le comportement mécanique quasi-statique du matériau en température avant et après vieillissement. Le lien entre la mécanique et l'évolution des propriétés physico-chimiques est fait. Une loi d'extrapolation des données à long terme est identifiée et vérifiée. Cette partie permet en outre de limiter l'usage du matériau en fonction de la température et du temps et de cadrer l'étude du comportement mécanique dépendant du temps qui se fera en dessous du seuil d'endommagement.

La troisième partie se propose d'étudier le comportement mécanique dépendant du temps. Une phase expérimentale est mise en place dans le but de déterminer le type de comportement dépendant du temps à long terme et l'effet des paramètres influents. Une modélisation 1D de ce comportement dépendant du temps est implémentée sous Matlab pour identifier les paramètres du modèle et réaliser des premières simulations à long terme. Plusieurs critères de rupture issus de la bibliographie sont introduits pour prévoir le temps à rupture en fonction de la contrainte appliquée et de la température.

Enfin, la quatrième partie de l'étude constitue une application industrielle utilisant l'ensemble des modèles développés. Le modèle dépendant du temps est développé en 3D en intégrant des indicateurs de rupture. La mise en place du modèle et l'identification des paramètres sont explicitées. Des cas de calcul sont réalisés et un est détaillé et commenté.



# - Chapitre 1 -

## Comportement à long terme et en température des polymères et notamment du PEEK et de ses composites

*Ce premier chapitre introduit le matériau de l'étude, un composite à matrice PEEK renforcé à 40% en masse de fibres de carbone courtes. Sa mise en œuvre par injection est présentée ainsi que la microstructure induite (longueur et orientation des fibres, cristallinité) et les propriétés mécaniques qui en découlent. Il présente ensuite les deux phénomènes apparaissant à long terme, à haute température et sous contrainte que sont le vieillissement et le fluage. Les méthodes d'accélération de tests (basés sur des équivalences temps/température) et les modèles de comportement dépendant du temps existants sont présentés pour décrire les phénomènes en fonction des paramètres influents (température, contrainte, orientation des fibres et vieillissement). Enfin, des critères de rupture sont présentés pour la détermination de la durée de vie à long terme, à haute température et sous contrainte de matériaux viscoélastiques.*

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>7</b>
<b>1. MATERIAU DE L'ETUDE</b> .....	<b>7</b>
<b>1.1. Matrice</b> .....	<b>7</b>
1.1.1. Matériau polymère .....	7
1.1.2. Thermoplastiques/thermodurcissables .....	7
1.1.3. Thermoplastiques amorphes/semi-cristallins .....	8
<b>1.2. Fibres de carbone</b> .....	<b>8</b>
<b>1.3. PEEK90HMF40</b> .....	<b>9</b>
1.3.1. Matrice PEEK .....	9
1.3.2. Composite PEEK/Carbone .....	10
<b>1.4. Mise en œuvre et propriétés induites</b> .....	<b>10</b>
1.4.1. Procédé de moulage par injection .....	10
1.4.2. Microstructure induite par le procédé.....	11
1.4.3. Relations Procédé/ Propriétés.....	13
<b>1.5. Conclusion</b> .....	<b>14</b>
<b>2. COMPORTEMENT MECANIQUE EN TEMPERATURE</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1. Comportement mécanique quasi-statique en température</b> .....	<b>14</b>
2.1.1. Comportement élastique des polymères en température .....	14
2.1.2. Influence de la température sur les propriétés mécaniques des composites à matrice polymère ....	15
2.1.3. Comportement mécanique quasi-statique en température du PEEK90HMF40 .....	16

---

<b>2.2. Vieillessement.....</b>	<b>17</b>
2.2.1. Définition, mécanismes physiques et chimiques et influence sur la mécanique .....	17
2.2.2. Vieillessement du PEEK et de ses composites .....	21
2.2.3. Accélération des essais de vieillessement .....	27
2.2.4. Modélisation.....	28
<b>2.3. Conclusion .....</b>	<b>30</b>
<b>3. FLUAGE.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1. Généralités.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2. Paramètres influents .....</b>	<b>33</b>
3.2.1. Température .....	33
3.2.2. Contrainte.....	35
3.2.3. Orientation des fibres .....	36
3.2.4. Vieillessement.....	36
<b>3.3. Prévision de la rupture.....</b>	<b>37</b>
<b>3.4. Modélisation .....</b>	<b>38</b>
3.4.1. Modèles viscoélastiques.....	38
3.4.2. Modèles viscoplastiques.....	44
3.4.3. Modèles de prévision de la rupture .....	44
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>46</b>

## Introduction

Ce premier chapitre présente le cadre de l'étude et l'état de l'art sur les différents points qui seront abordés par la suite. Il vise à cerner les paramètres importants à prendre en compte pour prévoir la durée de vie des matériaux composites à matrices thermoplastiques lorsqu'ils sont soumis à de hautes températures. Enfin, il s'attache à présenter des pistes pour modéliser les différents phénomènes.

Une première partie concerne le matériau de l'étude, le procédé de fabrication par injection haute pression et les propriétés mécaniques induites par le procédé.

Une deuxième partie s'intéresse au comportement mécanique des polymères lorsqu'ils sont soumis à de hautes températures. Ceci inclut le comportement mécanique immédiat et le vieillissement, i.e. comment l'exposition prolongée à la température va faire évoluer leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques. Une méthode d'accélération des essais de vieillissement est décrite.

Une troisième partie traite du fluage des polymères (i.e. l'évolution de leur déformation au cours du temps lorsqu'ils sont soumis à un chargement constant). Les paramètres pertinents et les méthodes pour accélérer les essais sont présentés. Enfin, les modèles utilisés pour décrire le fluage et prendre en compte les différents paramètres influents sont listés.

## 1. Matériau de l'étude

Dans cette première partie, le matériau de l'étude est présenté. Il s'agit d'un matériau composite thermoplastique thermostable renforcé de fibres de carbone courtes (100 à 600 $\mu\text{m}$  [1]). Un matériau composite est par définition un matériau composé d'au moins deux phases distinctes. La plupart du temps, ils sont composés de fibres qui donnent aux matériaux leur résistance mécanique élevée. Ces fibres sont enrobées dans une matrice qui a pour fonction de les maintenir en place tout en leur transférant les efforts. Le matériau de l'étude est un composite à matrice PEEK renforcé par des fibres de carbone courtes. Il est fourni sous forme de granulés par Victrex<sup>®</sup> sous l'appellation PEEK 90HMF40 destiné à être mis en œuvre par injection.

### 1.1. Matrice

#### 1.1.1. Matériau polymère

Un matériau polymère est constitué de chaînes macromoléculaires qui sont la répétition d'un motif élémentaire appelé monomère (e.g. pour un monomère A, la réaction de polymérisation donnera un polymère  $-A-A-\dots-A-A-$ ). La réaction de polymérisation, au cours de laquelle se forment les chaînes macromoléculaires, crée des liaisons de forte énergie entre les monomères (de type covalente dont l'énergie de rupture est de 300 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). La cohésion du matériau est réalisée par des liaisons entre les chaînes.

#### 1.1.2. Thermoplastiques/thermodurcissables

Parmi les polymères, il existe deux grandes familles : les thermodurcissables et les thermoplastiques. Les thermodurcissables sont des matériaux polymères dont les liaisons entre les chaînes sont des liaisons chimiques de forte énergie issue d'une réticulation. A l'inverse, dans les thermoplastiques les chaînes polymères sont reliées entre elles par des liaisons de type van der Waals de plus faible énergie (énergie à rupture de l'ordre de 10 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).



---

### 1.1.3. Thermoplastiques amorphes/semi-cristallins

Dans les thermoplastiques, suivant l'organisation des chaînes, on distingue deux types de thermoplastiques : les thermoplastiques amorphes et les thermoplastiques semi-cristallins. Lorsque les chaînes polymères présentent une organisation aléatoire : c'est le thermoplastique amorphe. Il est caractérisé par sa température de transition vitreuse  $T_g$ . Si les chaînes polymères sont partiellement organisées : c'est le thermoplastique semi-cristallin. Il est caractérisé par une température de transition vitreuse  $T_g$  et une température de fusion  $T_f$ . Lors de la polymérisation, les chaînes macro-moléculaires peuvent avoir tendance à s'organiser en lamelles cristallines séparées de régions amorphes (Figure 3). Ces lamelles forment des structures de tailles plus importantes et sont plus denses et résistantes que les zones amorphes. Le matériau semi-cristallin est également caractérisé par son taux de cristallinité qui donne la proportion de matière à l'état cristallin.

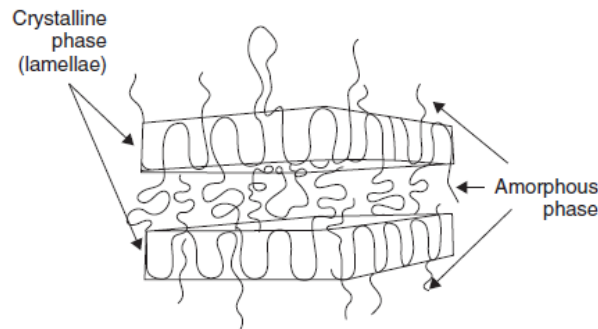


Figure 3 : Structure semi-cristalline [2]

### 1.2. Fibres de carbone

Les fibres de carbone présentent des caractéristiques spécifiques, notamment le module élastique et la contrainte à rupture, très élevées par rapport aux fibres de verre et d'aramide. Leur application en tant que renfort s'est développée depuis les années 60 [3]. Leur production a explosé dans les années 2000 avec l'avènement de l'Airbus A380 et le développement de l'A400M et de l'A350 ou du Boeing 787 composés d'une part grandissantes de matériaux composites renforcés de fibres de carbone [4,5]. 95% des fibres de carbone sur le marché sont obtenues à partir de filament de polyacrylonitrile (PAN) [4]. L'obtention de fibres de carbone se fait par différents traitements thermiques de ce filament PAN comme montré Figure 4.

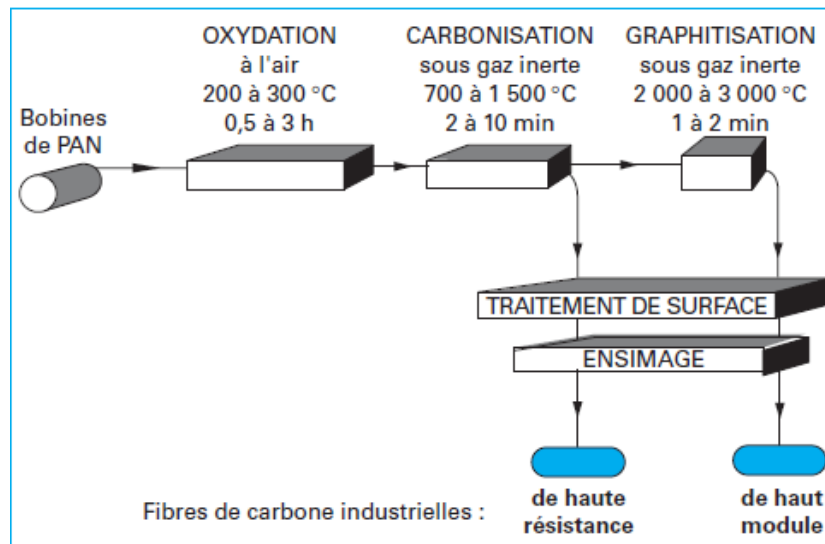


Figure 4 : Procédé de fabrication des fibres de carbone à partir de PAN [3]

La phase de carbonisation permet l'obtention de fibres de carbone possédant une contrainte à rupture élevée. A noter que l'optimum de résistance se situe autour de 1400°C et que le module de la fibre obtenue varie comme la température. La phase de graphitisation a pour effet de densifier la fibre de carbone et ainsi d'obtenir une fibre à haut module (HM) voire très haut module (THM). Les caractéristiques des différentes fibres de carbone sont données dans le Tableau 1 ci-après.

Caractéristiques	Carbone HR	Carbone HM	Carbone THM
Masse volumique $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	1 750	1 810	1 950
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	5 à 7	5 à 7	5 à 7
Module d'Young $E_f$ (GPa)	230	400	600
Contrainte à la rupture $\sigma_{fu}$ (MPa)	3 000–4000	2 800	2 000

Tableau 1 : Caractéristiques des différentes fibres de carbone [6]

### 1.3. PEEK90HMF40

#### 1.3.1. Matrice PEEK

Le PEEK est un matériau polymère thermostable : il conserve sa structure chimique à haute température. Le fabricant indique une température d'utilisation en continu de 250°C [7,8]. C'est un polymère thermoplastique semi-cristallin possédant une température de transition vitreuse de 143°C et une température de fusion de 343°C [1]. Les phases cristallines du PEEK sont plus denses et plus rigides que les phases amorphes. La masse volumique de la phase amorphe de 1,2626g.cm<sup>-3</sup> et celle de la phase cristalline de 1,4006 g.cm<sup>-3</sup> [1,9]. La matrice du matériau de notre étude est un PEEK90G qui présente une viscosité plus faible que les autres références de PEEK. Ceci lui permet de pouvoir former un matériau composite fortement chargé (40% en masse de fibres de carbone) de viscosité suffisamment faible pour pouvoir être injecté [10]. L'enthalpie de fusion du PEEK purement cristallin,

d'une valeur de  $130\text{J.g}^{-1}$ , a été déterminée par Blundell [9]. Sa structure moléculaire (Figure 5) lui confère une bonne stabilité thermique et des coefficients de dilatation thermique faibles. Il présente également une très bonne résistance aux solvants [8].

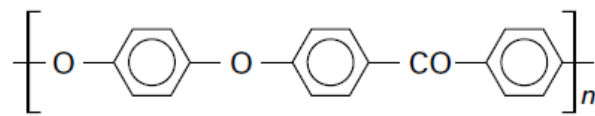


Figure 5 : Molécule de PEEK [8]

Ses excellentes caractéristiques mécaniques en température en ont fait le candidat idéal pour remplacer les matériaux métalliques dans de nombreuses applications.

### 1.3.2. Composite PEEK/Carbone

Le matériau de l'étude est un matériau composite à matrice PEEK renforcé par des fibres de carbone courtes. Il est fourni par le fabricant sous la forme de granulés contenant les fibres de carbone. Ceux-ci sont fabriqués avec une extrudeuse qui reçoit le mélange de fibre et de résine et produit un jonc de thermoplastique renforcé faisant quelques millimètres de diamètre (Figure 6). Ce jonc est refroidi et découpé en granulés par un rotor à lame de tungstène.

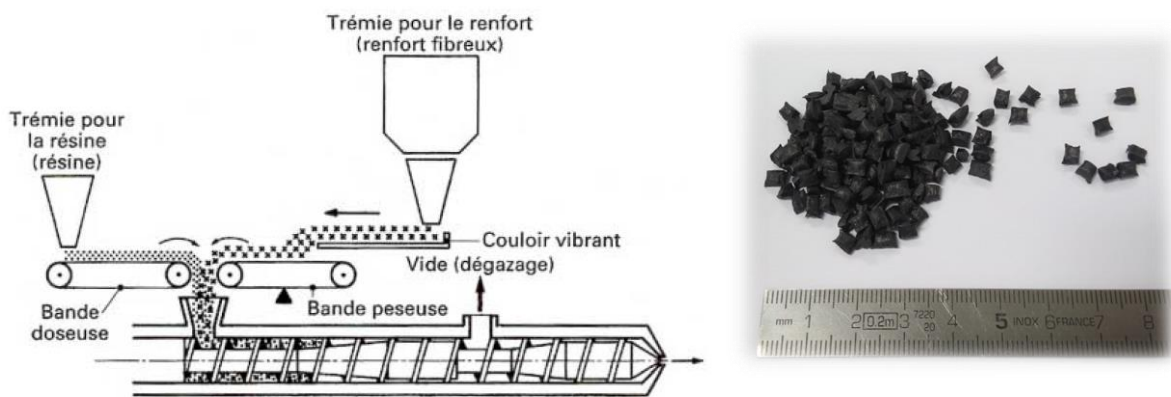


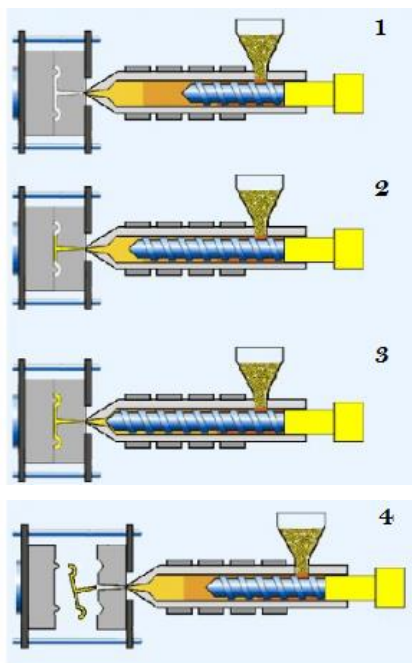
Figure 6 : Méthode de fabrication des granulés [11] et granulés de PEEK/FC utilisés pour l'étude

Le matériau utilisé dans notre étude a une fraction massique de fibres de carbone de 40% soit une fraction volumique d'environ 32% (à noter que cette fraction volumique dépend du taux de cristallinité de la matrice PEEK).

## 1.4. Mise en œuvre et propriétés induites

### 1.4.1. Procédé de moulage par injection

Le procédé de mise en forme du matériau est le moulage par injection haute pression. Il permet d'obtenir des pièces allant de quelques grammes à plusieurs kilogrammes. L'investissement est toutefois non négligeable (coût de la presse et coût du moule) mais se rentabilise par une cadence de moulage importante, qui permet de faire de la grande série. Le procédé se décompose en 4 étapes (voir Figure 7).



1. Les granulés sont fondus, mélangés et dosés à l'aide d'une vis sans fin chauffée au-dessus de la température de fusion ;
2. Le matériau à l'état fluide est injecté dans le moule grâce à la vis qui agit comme un piston ;
3. La pression est maintenue pendant un certain temps avant d'être retirée et la pièce est maintenue dans le moule pour permettre le refroidissement de la matière ;
4. Le moule s'ouvre, la pièce est démoulée et le cycle peut recommencer.

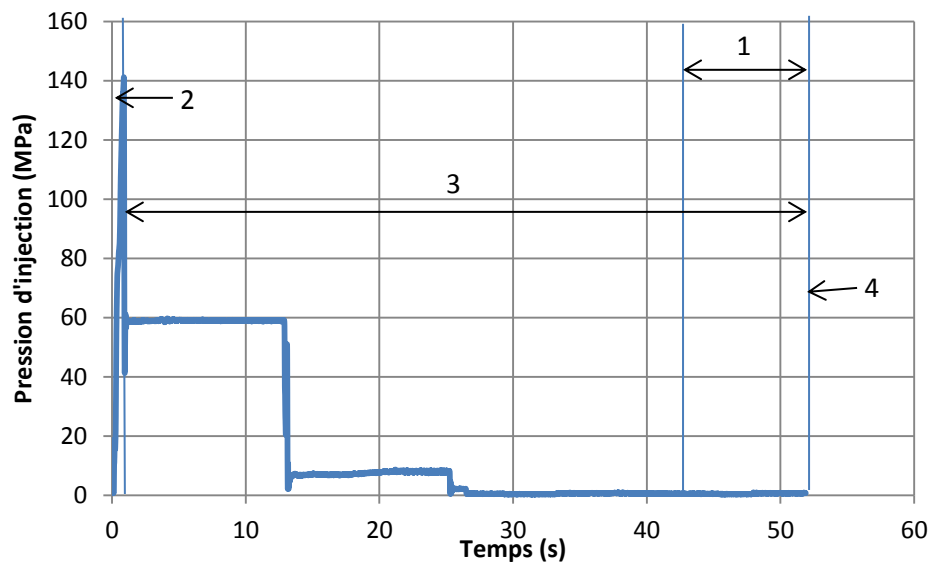


Figure 7 : Principe de l'injection des thermoplastiques [12] et exemple de cycle de pression associé [13]

Différents paramètres sont réglables et influencent la microstructure et les propriétés du matériau [1].

### 1.4.2. Microstructure induite par le procédé

Lors de l'injection, l'écoulement influence l'orientation des fibres dans le matériau composite [14]. Il implique une microstructure du matériau suivant l'épaisseur de la pièce dite cœur/peau. Le cœur a des fibres plutôt orientées perpendiculairement au sens d'injection et les peaux ont des fibres orientées dans le sens d'injection (Figure 8). Cette structure est due au profil des vitesses lors de l'injection du matériau et à la géométrie de la pièce. De plus, il existe une cinétique de réorientation

des fibres [15]. Ceci implique une microstructure différente suivant l'éloignement du point d'injection ainsi que lors de changement brutal de direction de l'écoulement.

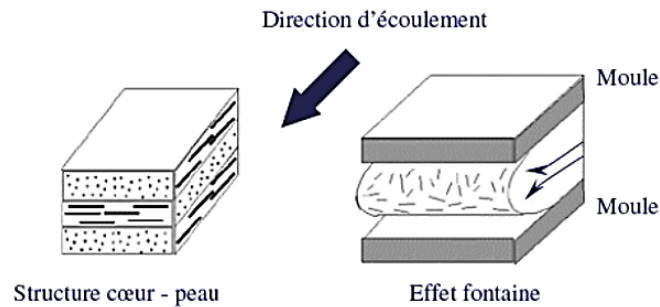


Figure 8 : Structure cœur/peau des matériaux composites injectés [16]

Crevel [1,17] a calculé la densité d'orientation et de longueur des fibres d'une éprouvette ISO 527 [18] injectée en PEEK90HMF40 par analyse d'images. Il obtient les résultats montrés Figure 9. On notera que l'on retrouve une orientation préférentielle à  $0^\circ$  par rapport à la direction d'injection (45% des fibres) puis à  $90^\circ$  (10% des fibres). Les autres orientations sont représentées par moins de 10% de fibres. Ensuite, on notera que les fibres ont une longueur comprise entre  $0\mu\text{m}$  et  $600\mu\text{m}$  avec une longueur moyenne de  $111,5\mu\text{m}$ . La distribution de longueur s'apparente à une loi de Weibull [19,20].

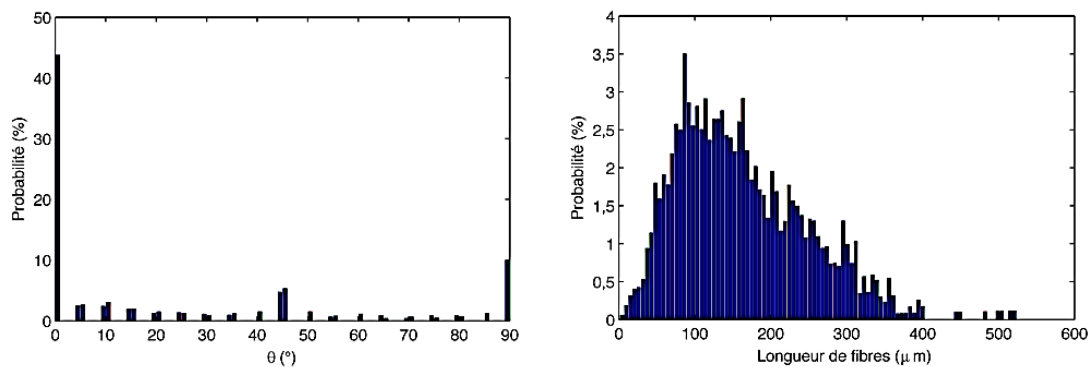


Figure 9 : Distributions d'orientation (à gauche) et de longueur (à droite) des fibres dans une éprouvette ISO527 injectée en PEEK90HMF40 [1,17]

Outre l'orientation du renfort, le procédé a une influence sur la matrice thermoplastique. Gao et Kim [21] ont montré que le taux de refroidissement influence directement le taux de cristallinité du PEEK. Des observations sur coupes micrographiques révèlent que l'augmentation de la vitesse de refroidissement conduit à un développement moins important de la cristallinité autour des fibres. Ils montrent également l'augmentation des propriétés de l'interface fibre/matrice  $\tau_i$  quand la vitesse de refroidissement baisse via la diminution de la longueur critique des fibres  $l_c$  (Cf. Eq. 1).

$$l_c = \frac{\sigma_{rf} \times r_f}{\tau_i} \quad \text{Eq. 1}$$

Où  $\sigma_{rf}$  est la contrainte à rupture des fibres et  $r_f$  leur rayon.

### 1.4.3. Relations Procédé/ Propriétés

Le procédé influence la microstructure du matériau composite : il modifie le taux de cristallinité de la matrice PEEK, les propriétés à l'interface fibre/matrice, la distribution de longueur et d'orientation des fibres. Tous ces paramètres influencent directement les propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres courtes.

Gao et Kim [21] montrent que la baisse de vitesse de refroidissement, qui conduit à l'augmentation de cristallinité, entraîne une rigidification et un renforcement de la matrice (voir Figure 10).

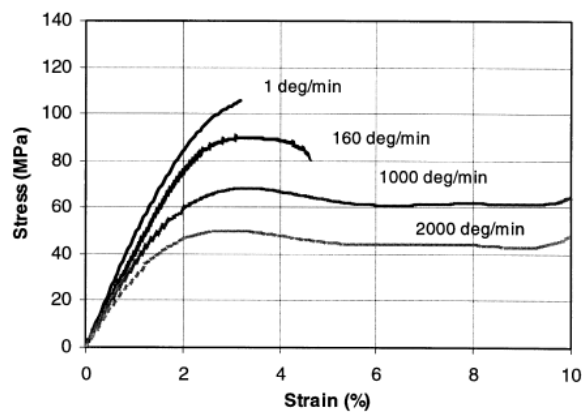


Figure 10 : Courbes de traction obtenues sur un PEEK pur refroidi à différentes vitesses [21]

Crevel [1] a mené une étude paramétrique sur 4 paramètres (la température du moule, la pression de maintien, le temps de maintien et le temps de refroidissement) qui laisse apparaître que le taux de cristallinité augmente avec la pression et/ou le temps de maintien. L'augmentation de ces mêmes paramètres entraîne un retard de l'initiation de l'endommagement. Ceci pourrait être expliqué par l'amélioration de l'interface fibre/matrice.

Des éprouvettes découpées dans des plaques de PEEK 90HMF40 à différents angles par rapport à la direction d'injection (direction où les fibres sont majoritairement orientées) montrent des propriétés mécaniques différentes à température ambiante : plus les fibres sont orientées dans le sens de sollicitation, plus le matériau est rigide et plus sa contrainte à rupture est élevée (Tableau 2).

Orientation par rapport à la direction d'injection	0°		30°		45°		90°	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Contrainte à rupture (MPa)	246,9	8,7	192	7,3	173,4	7,3	119,4	24,7
Module élastique (GPa)	32,92	2,5	16,41	0,86	14,88	1,58	12,21	0,35

Tableau 2 : Propriétés mécaniques à température ambiante du PEEK 90HMF40 en fonction de l'angle de prélèvement de l'éprouvette par rapport à la direction d'injection [22]

## 1.5. Conclusion

Le PEEK 90HMF40 est un matériau composite à matrice thermoplastique semi-cristalline renforcé de 40% en masse de fibres de carbone courtes. Sa microstructure est directement influencée par sa mise en œuvre : l'orientation et la longueur des fibres ainsi que la cristallinité de la matrice dépendent du procédé de mise en forme. Son comportement mécanique est directement lié à sa microstructure. Les liens entre procédé, microstructure et comportement mécanique à température ambiante du matériau ont été étudiés dans la thèse de Crevel [1].

## 2. Comportement mécanique en température

Dans cette deuxième partie, le comportement mécanique en température des matériaux polymères est présenté et une attention particulière est portée sur le PEEK et ses composites. Tout d'abord, l'évolution des propriétés en quasi-statique en fonction de la température est montrée. Ensuite, le vieillissement des matériaux polymères et du PEEK lors de l'exposition prolongée à la température est abordé. Enfin quelques modèles prévoyant l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement et de la température de vieillissement sont présentés.

### 2.1. Comportement mécanique quasi-statique en température

#### 2.1.1. Comportement élastique des polymères en température

Le comportement mécanique des matériaux polymères évolue lorsque la température augmente. La Figure 11 montre l'évolution de la masse volumique  $\rho$  (liée au volume libre intermoléculaire et donc à l'intensité des forces de liaisons) et du module élastique  $E$  d'un polymère lorsque sa température augmente. Cette courbe permet de visualiser 4 phases distinctes.

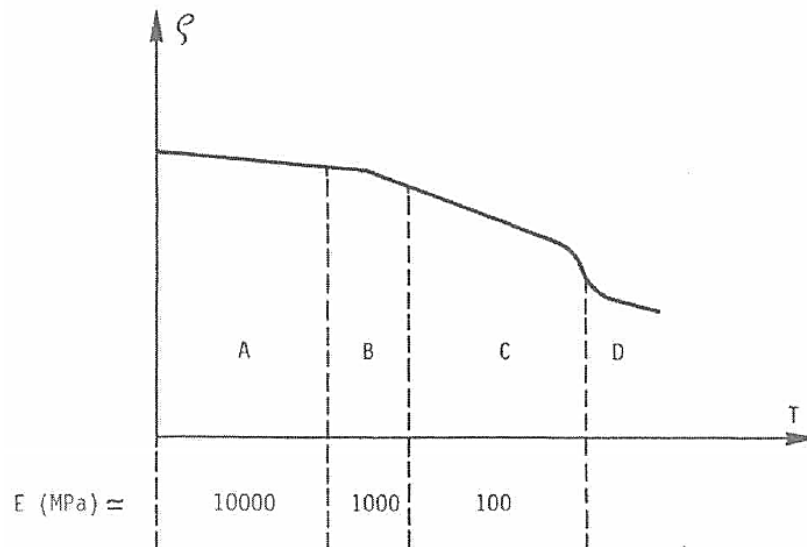


Figure 11 : Evolution de la masse volumique et ordre de grandeur du module élastique d'un polymère en fonction de la température [23]

- A. Etat vitreux : Les chaînes macroscopiques sont bloquées, le polymère est dans l'état vitreux, dur et relativement fragile.
- B. Transition : Durant la transition, l'agitation thermique est suffisante pour que les chaînes se déforment. Les zones amorphes s'assouplissent. Cette transition est caractérisée par la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).
- C. Etat caoutchoutique : L'agitation thermique augmente, les liaisons intermoléculaires sont de plus en plus rares. Le polymère devient très souple. Les chaînes sont très déformables mais leurs mouvements restent limités du fait de leur enchevêtrement.
- D. Etat fluide : Au-dessus de la température de fusion ( $T_f$ ), il n'y a plus de liaison entre les chaînes et le polymère est un fluide visqueux.

### 2.1.2. Influence de la température sur les propriétés mécaniques des composites à matrice polymère

Lorsque la température augmente, les propriétés mécaniques (module élastique et contrainte à rupture) des composites à matrice polymère diminuent [24]. Ceci est dû à l'augmentation de mobilité des chaînes macromoléculaires. Avec l'augmentation de la température et notamment au-dessus de  $T_g$ , les matériaux deviennent plus ductiles, moins rigides et moins résistants.

Les tendances observées sont valables quelle que soit l'orientation des fibres. Takahashi *et al.* [24] ont étudié les propriétés mécaniques en traction d'un composite à matrice PPS (Poly Phenylene Sulphide) renforcé par des fibres de verre courtes en fonction de la température et de l'orientation des fibres. Les résultats (Cf. Figure 12) montrent une baisse de la résistance à rupture avec la température quelle que soit l'orientation des fibres. En outre, la ductilité augmente et le module diminue.



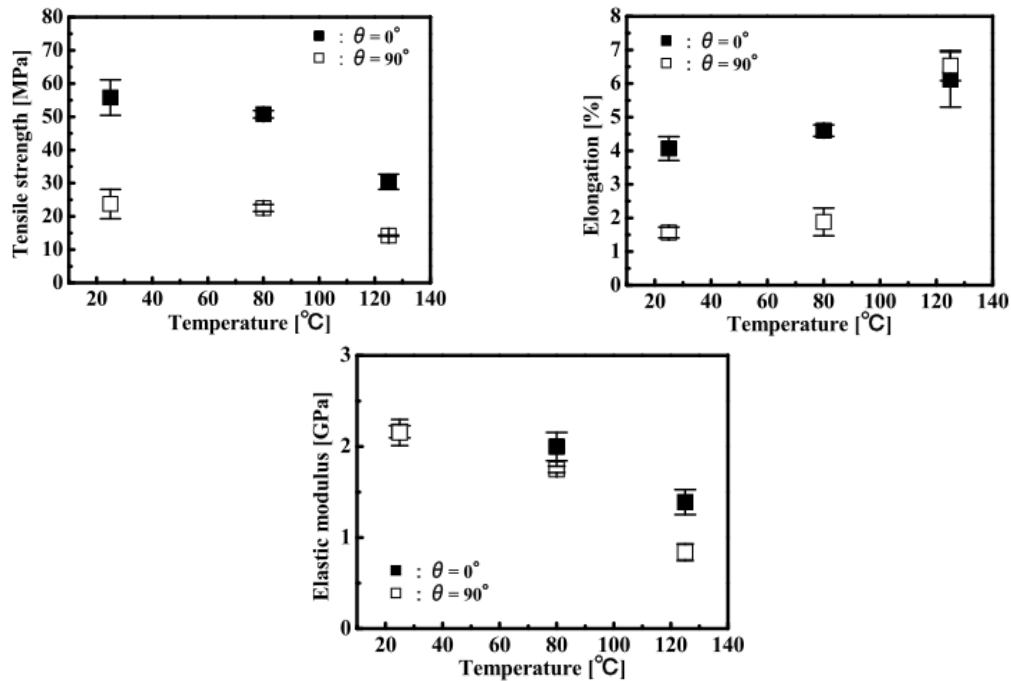


Figure 12 : Effet de la température et de l'orientation par rapport à la direction d'injection sur les propriétés mécaniques (contrainte à rupture, déformation à rupture et module d'élasticité) d'un composite PPS renforcé par des fibres de verre [24]

Cependant, il peut être observé que plus la température est élevée, moins l'orientation des fibres n'a d'influence. En effet, comme le montre la Figure 12, la contrainte à rupture diminue moins pour l'éprouvette prélevée à  $90^\circ$  que pour celle prélevée à  $0^\circ$ . De même, Hashemi [25] qui a travaillé sur les lignes de soudure frontales (zones de rencontre des flux de matière lors de l'injection et où l'orientation des fibres est perpendiculaire à l'écoulement) d'un ABS (Acrylonitrile Butadiène Styène) renforcé par des fibres et billes de verre a montré que l'influence de la ligne de soudure était d'autant plus faible que la température était élevée.

En outre, Valentin [26] a montré que la longueur des fibres joue un rôle moindre quand la température augmente.

### 2.1.3. Comportement mécanique quasi-statique en température du PEEK90HMF40

Le comportement mécanique en traction monotone quasi-statique du PEEK90HMF40 à  $23^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$  a été étudié lors des projets régionaux CINTHTE. La Figure 13 montre l'allure des courbes de traction obtenues sur éprouvettes ISO 527 [18] injectées.

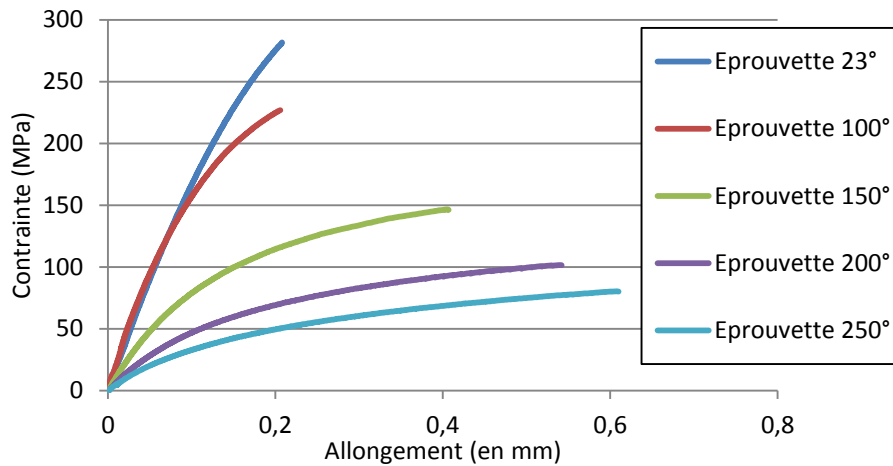


Figure 13 : Courbes de traction obtenues à différentes températures sur éprouvettes injectées en PEEK 90HMF40 [22]

On retrouve les tendances explicitées pour les matériaux polymères en général : un comportement plus ductile et moins rigide lorsque la température augmente. A noter qu'entre 23°C et 150°C, il y a une augmentation du module d'élasticité. Cette augmentation n'est pas encore expliquée. Les principaux résultats sont rappelés dans le Tableau 3.

Température (°C)	23	100	150	200	250
Module d'élasticité longitudinal (GPa)	49	55	26	15	12
Contrainte à la rupture (MPa)	280	190	147	102	80

Tableau 3 : Module élastique et contrainte à rupture du PEEK 90HMF40 en fonction de la température [22]

## 2.2. Vieillessement

### 2.2.1. Définition, mécanismes physiques et chimiques et influence sur la mécanique

Le vieillissement est l'évolution des propriétés, notamment mécaniques, d'un matériau dans le temps. Il peut être dû à l'évolution microstructurale de la matière (on parle d'un vieillissement physique) ou être dû à l'évolution de la structure chimique (on parle alors de vieillissement chimique) [27]. Le vieillissement chimique peut être dû à divers agents comme la température, le rayonnement UV ou ionisant. Nous nous limitons au vieillissement dû à la température élevée (typiquement entre  $T_g$  et  $T_f$ ) sous air à pression atmosphérique.

Le vieillissement physique correspond à l'évolution lente réversible de la structure du polymère due à son instabilité propre [28]. Lorsqu'un polymère amorphe est chauffé au-dessus de sa  $T_g$ , il est dans un état d'équilibre. Lorsqu'il est refroidi en dessous de cette température, il se retrouve hors de son état d'équilibre. Si la température est suffisamment élevée (typiquement au-dessus de la température de transition secondaire  $T_\beta$  en dessous de laquelle il ne peut plus y avoir de mouvements des chaînes), il va rejoindre sa position d'équilibre avec le temps (Figure 14) [29].

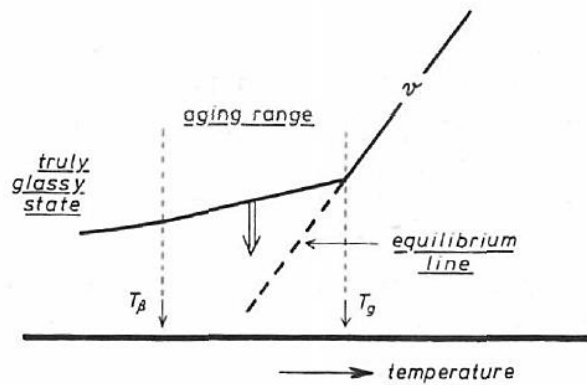


Figure 14 : Evolution du volume libre en fonction de la température pour un matériau amorphe [29]

Ce vieillissement se traduit par une réorganisation des chaînes composant le polymère, qui devient alors plus dense et rigide du fait de la baisse de leur mobilité lorsque le matériau approche de l'équilibre.

Dans les polymères semi-cristallins, la phase cristalline est stable et représente un obstacle à la réorganisation des chaînes : le vieillissement ne survient pas dans la même échelle de temps que les polymères amorphes. Dans les composites, ce sont les renforts qui diminuent la mobilité des chaînes. Pour ces matériaux (semi-cristallins et/ou composites), le vieillissement se produit de la même manière que pour les matériaux amorphes mais survient à des températures supérieures à  $T_g$  [29]. A noter que lors de la mise en œuvre des matériaux polymères, il est nécessaire d'éviter un trop grand déséquilibre qui conduirait à une modification de la géométrie de la pièce fabriquée lors du vieillissement. Cependant, même si le vieillissement en dessous de  $T_g$  est possible, il n'a pas été noté de changement, ni de la cristallinité, ni des propriétés mécaniques sur un composite PEEK renforcé de fibres de carbone [30].

Le vieillissement chimique désigne tout processus impliquant une modification de la structure chimique du polymère ou de ses adjuvants [27]. Le vieillissement thermique des polymères s'initie lorsque l'énergie thermique retire un atome d'hydrogène au polymère ( $R_1 - R_2$ ) qui génère un radical  $R_1 - R_2^\bullet$  (le  $\bullet$  indique l'électron réactif). Cette première étape s'appelle l'amorçage. Ce radical est instable et réactif et peut minimiser son énergie de différentes façons (Tableau 4).

Dissociation	$R_1-R_2^\bullet \rightarrow R_1 + R_2^\bullet$	Rupture de chaîne
Réaction avec d'autres espèces chimiques	$R_1-R_2^\bullet + A \rightarrow R_1-A + R_2$	Notons que A peut être de l'oxygène
Isomérisation	$R_1-R_2^\bullet \rightarrow R_2-R_1^\bullet$	Réarrangement de la structure du polymère
Ionisation	$R_1-R_2^\bullet \rightarrow R_1-R_2^\bullet + e^-$	Perte d'un électron, formation d'un ion
Désactivation	$R_1-R_2^\bullet + R_1-R_2^\bullet \rightarrow R_1-R_2-R_1-R_2 + \text{énergie}$	Le radical réagit avec un autre radical et rejette de l'énergie (réticulation)
Transfert d'énergie intramoléculaire	$R_1-R_2^\bullet \rightarrow \bullet R_1-R_2$	Réarrangement du radical avec une autre partie de la même molécule
Transfert d'énergie intermoléculaire	$R_1-R_2^\bullet + R_3-R_4 \rightarrow R_1-R_2^\bullet R_3-R_4^\bullet$	Transfert du radical à une molécule voisine
Luminescence	$R_1-R_2^\bullet \rightarrow R_1-R_2 + \text{lumière}$	Rejet d'énergie sous forme de lumière

Tableau 4 : Réactions possibles d'un radical produit par dégradation thermique [31]

Dans le cas de la thermo-oxydation (i.e. d'un vieillissement thermique sous air), l'amorçage se poursuit par une phase de propagation où le radical réagit avec l'oxygène de l'environnement pour former un radical peroxy ( $RO_2^\bullet$ ) puis un radical hydroperoxyde ( $ROOH$ ) par arrachement d'un hydrogène au polymère ( $RH$ ). Ceci forme un radical réactif ( $R^\bullet$ ) et l'hydroperoxyde se dégrade ensuite en produits non réactifs dans la dernière phase de terminaison et le cycle recommence.

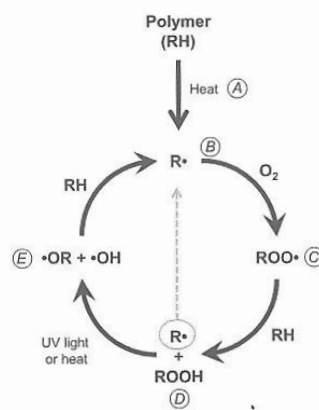


Figure 15 : Cycle de la thermo-oxydation [31]

A noter que le vieillissement chimique est inhomogène : la réaction de thermo-oxydation qui se produit nécessite l'oxygène présent dans l'environnement. Il est alors clair que la surface en contact avec l'environnement va être plus affectée que le cœur du matériau. Des mesures de module élastique d'indentation dans l'épaisseur d'une résine époxy après vieillissement sous différentes atmosphères, pendant différentes durées montrent que la couche oxydée est de l'ordre de 0,5mm [32]. On remarque que plus le temps de vieillissement est élevé et/ou plus la pression partielle en oxygène de

l'environnement est élevée et plus la dégradation est importante (Figure 16). Les tests de flexion 4 points menés sur des éprouvettes de résine montrent l'apparition de fissures uniformément distribuées qui s'initient à partir de la surface en traction de l'éprouvette (Figure 17).

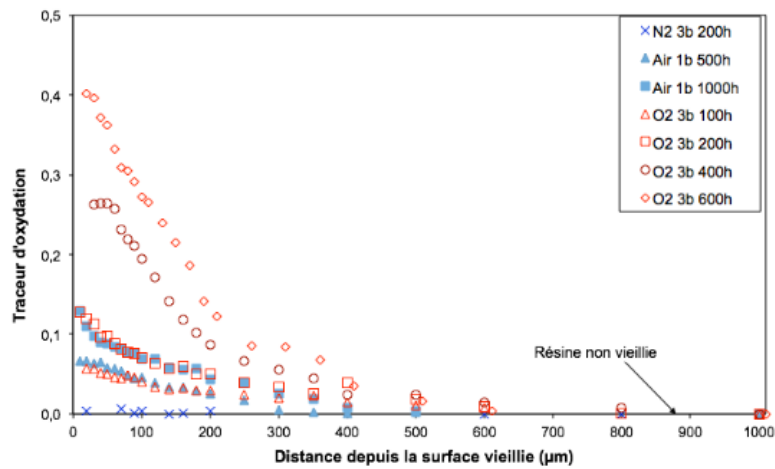


Figure 16 : Evolution du module obtenu par indentation en fonction de la distance par rapport à la surface vieillie d'une résine époxy [32]

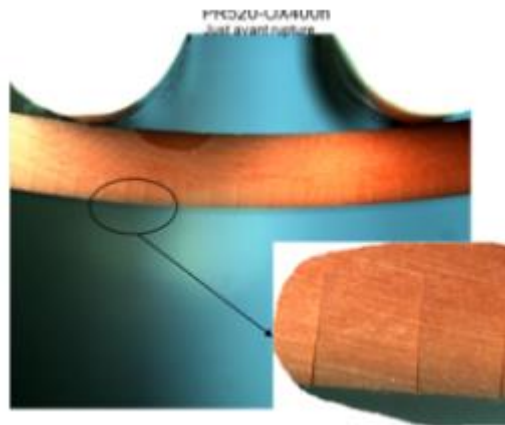


Figure 17 : Apparition de fissures sur éprouvette époxy en flexion 4 points [32]

Il est relevé que le vieillissement thermique influence uniquement la déformation à rupture [27]. Lors du vieillissement, le comportement du matériau reste identique et si l'on relie les points (contrainte à rupture, déformation à rupture) obtenus pour différentes durées de vieillissement, cela redonnerait la courbe de traction du matériau non vieilli (voir Figure 18).

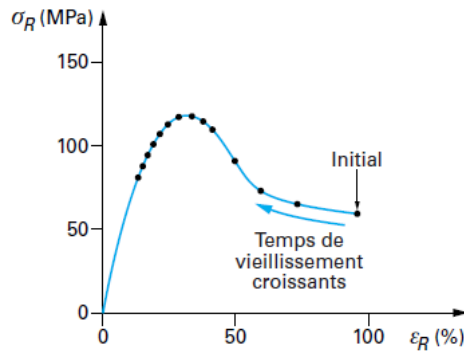


Figure 18 : Evolution la déformation à rupture en fonction du temps de vieillissement [27]

Cependant, le vieillissement peut provoquer un changement de rigidité ou de résistance mécanique. Ainsi, Lyons [33] a montré que le vieillissement de PPA (polyphthalamides) et de PA (polyamides) pouvait provoquer, au moins à court terme, une rigidification, une baisse de la ductilité et une hausse de la contrainte à rupture. Il attribue ces changements au vieillissement et la baisse à plus long terme de la résistance mécanique à l'oxydation. De même, Ghasemzadeh *et al.* [34] ont étudié l'effet d'un vieillissement thermique à 85°C pendant 400h et 1028h sur les propriétés mécaniques d'un polypropylène renforcé de fibres courtes de verre et/ou de lin. Ils notent une augmentation de la contrainte à rupture et du module ainsi qu'une baisse de la déformation à rupture (mesurées à 23°C et 121°C, i.e. au-dessus de  $T_g$ ) quel que soient le taux et le type de fibres. Ils expliquent ces modifications par une amélioration de l'interface fibre/matrice.

## 2.2.2. Vieillissement du PEEK et de ses composites

On l'a vu précédemment, le vieillissement des polymères semi-cristallins se produit surtout au-dessus de  $T_g$ . Beaucoup d'études traitent du vieillissement chimique du PEEK au-dessus de sa température de fusion [35–38]. Nous allons par la suite nous cantonner aux températures situées entre la  $T_g$  et  $T_f$ . Le vieillissement est l'évolution des propriétés du matériau. Une attention particulière sera portée sur les propriétés mécaniques du PEEK vieilli. Cependant, pour comprendre l'évolution de ses propriétés mécaniques, il est nécessaire de connaître les modifications qui se produisent dans le matériau.

### 2.2.2.1. Aspects physico-chimiques

A court terme, il est reporté par de nombreux auteurs que le PEEK subit une recristallisation lors d'un recuit entre la température de transition vitreuse et la température de fusion [39–41]. Cette recristallisation peut être annihilée par un chauffage au-dessus de la température de fusion du matériau suivie d'un refroidissement contrôlé. Elle correspond à un perfectionnement des lamelles des cristallites qui s'épaississent par réorganisation des parties amorphes qui les séparent (Figure 19) [39].

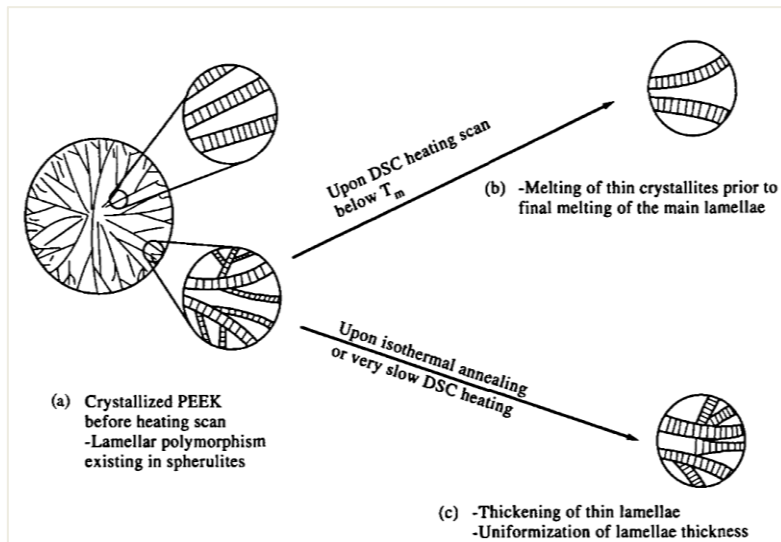


Figure 19 : Phénomène de perfectionnement cristallin lors d'un recuit au-dessus de  $T_g$  [39]

Ce perfectionnement cristallin peut être mis en évidence par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry – DSC). Il se manifeste par l'apparition d'un pic endothermique secondaire correspondant à la fusion précoce des lamelles cristallines d'épaisseurs plus faibles que celles formées lors du refroidissement à partir d'une température supérieure à la température de fusion (Figure 20) [39–42].

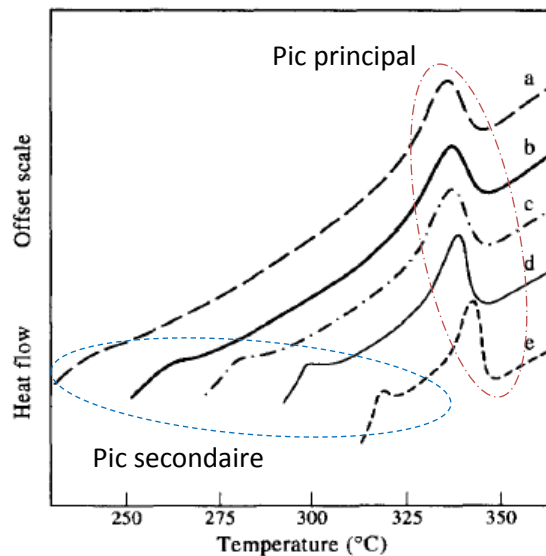


Figure 20 : Apparition d'un pic secondaire sur les graphes DSC d'un PEEK vieilli pendant 30 min à 230°C a. 250°C b. 270°C c. 290°C d. et 310°C e. [39]

Le recuit à différentes températures (de la plus élevée à la plus faible) entraîne l'apparition de différents pics secondaires à des températures légèrement au-dessus de la température de recuit [39,43]. Lors d'un recuit isotherme prolongé, le pic secondaire se déplace vers les températures élevées [39,40,44].

On notera qu'il est possible de relier l'épaisseur des lamelles cristallines ( $e_c$ ) à leur température de fusion ( $T_f$ ) par la formule de Gibbs-Thomson :

$$e_c = \frac{2 \cdot \sigma_e \cdot T_{f0}}{\rho_c \cdot \Delta H_{f0} \cdot (T_{f0} - T_f)} 10^{-9} \quad \text{Eq. 2}$$

Où  $\sigma_e$  est l'énergie de surface entre les parties amorphes et cristallines,  $T_{f0}$  est la température de fusion du cristal parfait,  $\rho_c$  est la densité de la phase cristalline,  $\Delta H_{f0}$  est l'enthalpie de fusion du cristal parfait.

On peut donc voir que plus l'épaisseur du cristal est petite, plus sa température de fusion est faible.

On notera également que ce perfectionnement cristallin peut être dû à un phénomène de chimicristallisation : lors du vieillissement chimique, les ruptures de chaînes polymères créent des chaînes plus courtes qui se réarrangent plus facilement [44]. Ce phénomène reste néanmoins minoritaire comparé au phénomène de cristallisation par recuit car ce dernier apparaît même à court terme et à des températures où les coupures de chaînes (et donc la chimicristallisation) sont rares.

Enfin, Courvoisier [44] a travaillé sur le vieillissement du PEEK sous air entre 250°C et 320°C. Elle propose deux mécanismes différents en fonction de la température de vieillissement et de la température de début de fusion, mesurée dans le cas de son étude à 290°C (Figure 21) :

- En dessous de la température de début de fusion (290°C), l'épaisseur des lamelles principales est réduite avant de se stabiliser et les lamelles secondaires s'épaississent avec le temps ;
- Au-dessus de 290°C, l'épaisseur des lamelles principales et secondaires augmente avec le temps.

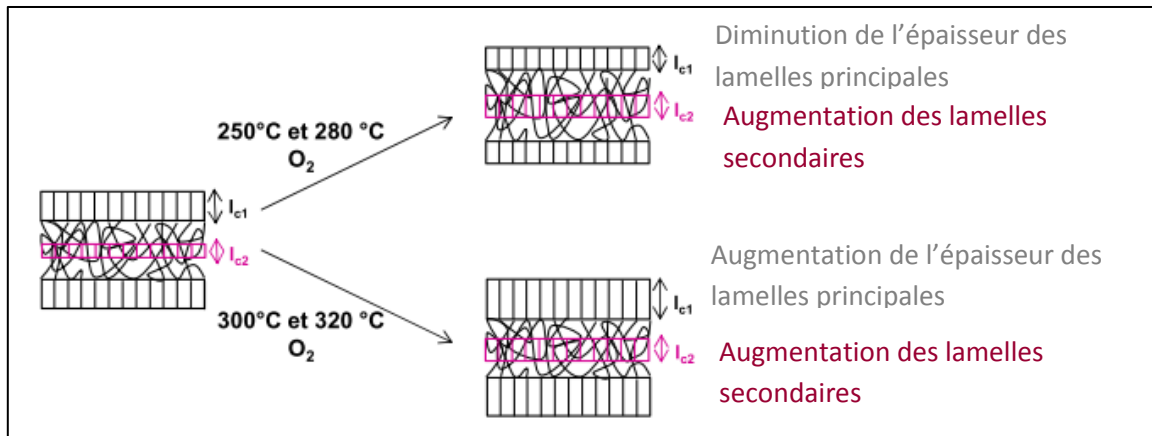


Figure 21 : Mécanismes de perfectionnement cristallin en fonction de la température de vieillissement [44]

Ces phénomènes s'expliquent puisque pour les températures au-delà du début de la fusion, les lamelles cristallines principales peuvent fondre et se réorganiser pour s'épaissir.

Le taux de cristallinité augmente à court terme puis peut diminuer à plus long terme. Il augmente d'autant plus et d'autant plus vite que la température de recuit est élevée : Buggy et Carew [40] mesurent un maximum du taux de cristallinité de 27,2% (pour 18,7% avant recuit) au bout de 48 semaines à 250°C et de 45,7% (pour 24% mesuré avant recuit) au bout de 3 jours à 310°C. De même, Arzak *et al.* [41] montrent que la cristallinité augmente avec la température de recuit pour un temps donné (1h et 24h dans leur étude). Ils notent qu'en dessous de la  $T_g$ , le vieillissement affecte très peu la



crystallinité. Courvoisier [44] mesure aussi, quelles que soient les conditions de vieillissement, une augmentation du taux de cristallinité dès les premiers temps. Même si elle note une stabilisation de la cristallinité pour un vieillissement à 250°C et 280°C, elle remarque une baisse avec le temps pour les températures de vieillissement plus élevées. Cette baisse est attribuée à la réticulation des lamelles cristallines principales qui ne pourront plus recristalliser lors du refroidissement. De même, Sinmazçelik et Yilmaz [45] notent une baisse du taux de cristallinité après vieillissement à 310°C pendant 1h de PEEK450G pur et renforcé par des fibres de carbone ou de verre.

Courvoisier [44,46] a également étudié le vieillissement chimique en température et sous air du PEEK pendant jusque 10000h à 250°C et 180h à 320°C. A partir du schéma mécanistique de thermo-oxydation développé par Bolland et Gee [47,48], elle a adapté un schéma mécanistique pour modéliser la cinétique de vieillissement du PEEK :

Etape	Réaction	Constante de réaction
(I <sub>0</sub> )	$Polymère \rightarrow 2R^\bullet + \gamma_{0C}CO + \gamma_{0B}B + \gamma_{0Q}Q + \gamma_{0P}Ph + \gamma_{0S}S$	(k <sub>0</sub> )
(I <sub>u</sub> )	$ROOH \rightarrow 2R^\bullet + \gamma_{1C}CO_2 + \gamma_{1AB}AB + \gamma_{1Q}Q + \gamma_{1P}Ph + \gamma_{1H}H_2O + \gamma_{1S}S$	(k <sub>1u</sub> )
(II)	$R^\bullet + O_2 \rightarrow 2RO_2^\bullet$	(k <sub>2</sub> )
(III)	$RO_2^\bullet + RH \rightarrow ROOH + R^\bullet$	(k <sub>3</sub> )
(IV)	$R^\bullet + R^\bullet \rightarrow RR + \gamma_{4F}F + \gamma_{4BF}BF + \gamma_{4X}X - \gamma_{4S}S$	(k <sub>4</sub> )
(V)	$RO_2^\bullet + R^\bullet \rightarrow 2R^\bullet + \gamma_{5C}CO_2 + \gamma_{5AB}AB + \gamma_{5Q}Q + \gamma_{5P}Ph + \gamma_{5BP}BP + \gamma_{5AN}An + \gamma_{5S}S + \gamma_{5X}X$	(k <sub>5</sub> )
(VI)	$RO_2^\bullet + RO_2^\bullet \rightarrow 2R^\bullet + \gamma_{6C}CO_2 + \gamma_{6AB}AB + \gamma_{6Q}Q + \gamma_{6P}Ph + \gamma_{6BP}BP + \gamma_{6AN}An + \gamma_{6F}F + \gamma_{6BF}BF + \gamma_{6S}S + \gamma_{6X}X + O_2$	(k <sub>6</sub> )
(VII)	$AB + AB \rightarrow An + H_2O - S$	(k <sub>7</sub> )
(VIII)	$AB + Ph \rightarrow BP + H_2O - S$	(k <sub>8</sub> )

Tableau 5 : Schéma mécanistique de thermo-oxydation du PEEK [44]

Le schéma mécanistique présenté précédemment montre trois étapes :

- L'amorçage se fait au niveau de la chaîne macromoléculaire qui produit des radicaux (I<sub>0</sub>) et par décomposition des hydroperoxydes (ROOH) (I<sub>u</sub>).
- La propagation consiste en la réaction d'un radical avec l'oxygène de l'air (II) qui produit deux radicaux peroxy (RO<sub>2</sub><sup>•</sup>). Celui-ci arrache ensuite un atome d'hydrogène au polymère (RH) (III).
- Les réactions (IV) à (VIII) constituent la terminaison. Elles entraînent la formation d'espèces non réactives (monoxyde (CO) et dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), benzaldéide (B), quinone (Q), phénol (Ph), acide benzoïque (AB), fluorénone (F), dibenzofurane (BF), benzoate de phenyl (BP) et anhydride benzoïque (An).

On notera que les  $k_i$  correspondent aux constantes de réaction et les  $\gamma_i$  aux rendements de formations des différentes espèces. Enfin, la réticulation ( $X$ ) prédomine largement sur la rupture de chaînes ( $S$ ). C'est également le phénomène prépondérant qui se produit à long terme. En effet, elle note que son matériau n'est plus soluble dans le trichloroacétique à 80°C après 41h à 320°C, 88h à 300°C et pour des temps supérieurs à 55h à 280°C. Cette insolubilité peut être reliée à l'augmentation de  $T_g$  du matériau et donc à la masse moléculaire (i.e. à la réticulation) du matériau. Mylläri *et al.* [49] qui ont travaillé sur le vieillissement de fibres de PEEK 151G n'observent plus de fusion, même à 450°C, après 64 jours de vieillissement à 250°C. Arzak *et al.* [41] notent eux aussi une baisse de la solubilité du PEEK 450G dans l'acide sulfurique et une baisse du MFI (melt flow index) qui traduit une augmentation du poids moléculaire du polymère après vieillissement.

Courvoisier [44] a également mesuré l'épaisseur de la couche oxydée dans le PEEK via différentes techniques : par observations optique (via le changement de couleur), par spectroscopie infrarouge (via la mesure de la concentration de benzoate de phényle) et par nano-indentation (via l'évolution du module d'indentation). Elle note que la technique d'indentation n'est pas la plus adaptée pour un polymère semi-cristallin à l'état vitreux (cette technique n'a permis de mesurer la couche oxydée que pour une température de vieillissement de 300°C). Enfin, elle mesure une épaisseur de couche oxydée qui croît avec le temps, et d'autant plus vite que la température est élevée, et qui se stabilise, quelle que soit la température, entre 600µm et 750µm.

#### **2.2.2.2. Aspects mécaniques**

Le vieillissement en température et sous air modifie la structure physique et chimique du PEEK et de ses composites. Ces modifications entraînent l'évolution des propriétés mécaniques.

Buggy et Carew [40] ont mesuré le module d'élasticité et la contrainte à rupture en flexion d'un stratifié APC-2 unidirectionnel (matériau composite PEEK renforcé de fibres de carbone continues AS4). Ils n'observent pas de changement des propriétés mécaniques (module autour de 100GPa et contrainte à rupture autour 2300MPa) jusque 16 semaines à 250°C et 3 jours à 310°C. A plus long terme, ils notent une chute de ces propriétés (module de 63,8GPa et contrainte à rupture de 373MPa après 76 semaines à 250°C).

Jar *et al.* [43] ont travaillé sur un PEEK 450G moulé par injection avec un moule à 120°C (i.e. induisant un refroidissement rapide et donc une cristallinité faible). Ce PEEK a été vieilli pendant 7min, 20min, 90min et 26heures à la température de 250°C, i.e. à court terme. Ils notent un module élastique, mesuré à 23°C, qui augmente peu (+2%) en fonction du temps de vieillissement. Les module à 160°C augmente de manière beaucoup plus importante (+50%) mais de moins en moins rapidement avec le temps de vieillissement (Figure 22).

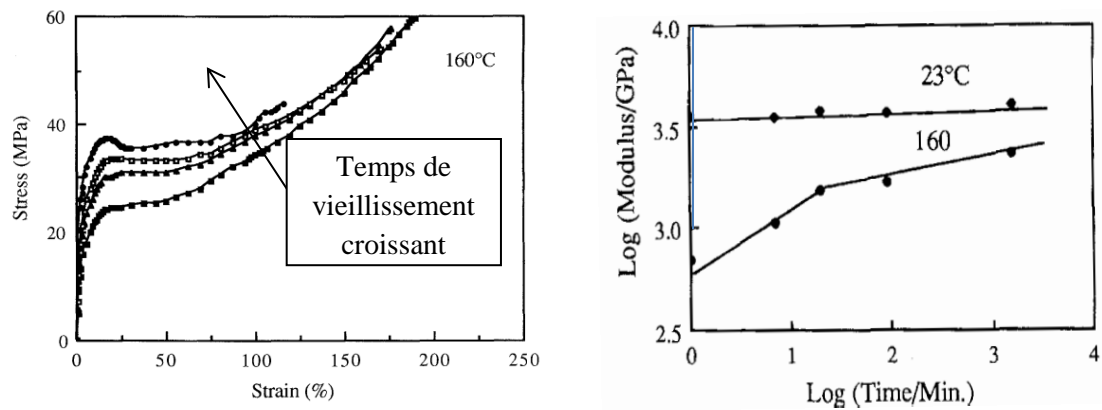


Figure 22 : Courbes de traction à 160°C d'un PEEK 450G vieilli pendant 7min, 20min, 90min et 26h (gauche) et évolution des modules mesurés à 23°C et à 160°C en fonction du temps de vieillissement à 250°C (droite) [43]

Des observations semblables ont été faites par Arzak et al. [41] qui ont étudié un PEEK 450G vieilli à 100°C, 150°C, 200°C, 250°C et 300°C pendant 1h et 24h : pour une température de vieillissement supérieure à  $T_g$  le module d'élasticité ainsi que la contrainte d'écoulement et la contrainte à rupture augmentent avec la température de vieillissement. Dans le même temps, la déformation à rupture et la résistance à l'impact diminuent. Ces modifications de propriétés se font d'autant plus que la température et le temps sont élevés. De même, Mylläri *et al.* [49] ont étudié les propriétés mécaniques de fibres de PEEK 151G après vieillissement à 250°C sous air pendant jusque 128 jours. Ils notent une augmentation de la résistance à rupture (qui passe de 92MPa à 123MPa), une rigidification (module qui passe de 2,6GPa à 3GPa) et une baisse de la ductilité (déformation à rupture qui passe de 315% à 8%).

Enfin, Sinmazçelik et Yilma [45], qui ont également travaillé sur le PEEK450G pur et renforcé par des fibres de carbone ou verre, ont montré une hausse du module de flexion après vieillissement de 1h à 310°C. Cependant, même s'ils mesurent une hausse de la contrainte maximum en flexion pour le PEEK pur, ils notent une baisse pour les composites. Enfin, ils mesurent une baisse importante de la résilience après vieillissement.

Pour le PEEK Victrex®, les courbes représentant le pourcentage de la contrainte initiale en fonction du temps de vieillissement peuvent être décomposées en deux en fonction du temps (Figure 23). A court terme une augmentation de la contrainte à rupture initiale et à plus long terme une baisse progressive de cette contrainte à rupture [10]. Ces observations sont valables pour différentes températures (260°C, 300°C et 320°C) dans des proportions différentes. En effet, l'augmentation de contrainte à rupture après vieillissement à 260°C est plus faible que celle observée après vieillissement à 300°C et 320°C. Ceci laisse supposer un comportement à court terme et un comportement à long terme. A noter également que le vieillissement à 150°C n'entraîne pas de modification de la contrainte à rupture au moins jusque 2500h de vieillissement.

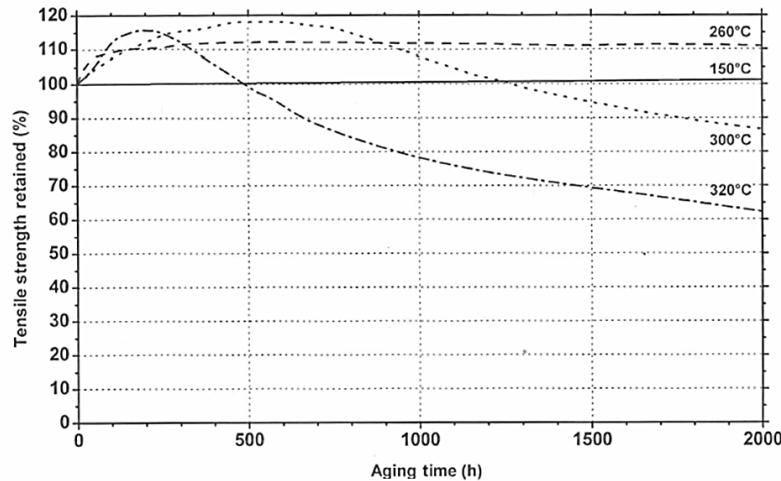


Figure 23 : Pourcentage de la contrainte à rupture initiale en traction en fonction du temps de vieillissement sur un PEEK pur pour différentes températures [10]

### 2.2.3. Accélération des essais de vieillissement

On l'a vu précédemment, la température accélère l'évolution de certains phénomènes (cristallisation secondaire, réaction de thermo-oxydation et dégradation des propriétés mécaniques). Il est possible de relier le temps à la température. Les normes présentent des méthodes basées sur ce principe et permettent d'accélérer les essais de vieillissement en les effectuant à des températures plus importantes [50,51]. La loi utilisée est la loi d'Arrhenius qui donne la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température (Eq. 3).

$$k(T) = C \times e^{\frac{-E_a}{R.T}} \quad \text{Eq. 3}$$

Avec :

- $C$  une constante ;
- $E_a$  l'énergie d'activation de la réaction (en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ;
- $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;
- $T$  la température (en K).

Ainsi, pour une propriété  $D$  donnée, on a :

$$\begin{cases} D(t, T) = D(a_T \times t, T_{réf}) \\ \log(a_T) = \frac{E_a}{2,3 \times R} \times \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{réf}} \right) \end{cases} \quad \text{Eq. 4}$$

A noter que cette formulation impose l'unicité de l'énergie d'activation de la réaction chimique, i.e. l'unicité du phénomène physique en jeu sur l'intervalle de températures où l'on applique cette formule. De ce fait, on considèrera qu'entre la  $T_g$  et la température de fusion un seul phénomène est présent : en effet, la mobilité des chaînes étant différente en dessous de  $T_g$ , dans la plage entre  $T_g$  et la température de fusion et au-dessus de la température de fusion, il est fort possible que les phénomènes soient différents dans chacune de ces plages de température. Ceci est montré sur le PEEK par Courvoisier qui a tracé les graphes d'Arrhenius ( $\log(\text{propriété})$  en fonction de  $1/T$ ) du temps

d'induction et de la vitesse d'accumulation de deux produits de la dégradation du PEEK. Entre 250°C et 320°C, ces graphes correspondent à des droites. Au-delà de la température de fusion (pour rappel 343°C) une nouvelle droite avec une pente différente est mise en évidence. L'unicité de la pente dans l'intervalle de température implique l'unicité de l'énergie d'activation.

Pratiquement, la méthode consiste à faire vieillir le matériau à des températures au-dessus de la température d'utilisation (mais dans un intervalle de température où l'on suppose avoir les mêmes phénomènes physiques en jeu) et de mesurer l'évolution des propriétés souhaitées à intervalles croissants. L'idée consiste ensuite à décaler ces différentes courbes de manière à pouvoir les superposer. La courbe représentant le logarithme du décalage en fonction de l'inverse de la température doit être linéaire. La pente donne l'énergie d'activation qui permet d'extrapoler dans l'intervalle de températures voulu. La Figure 24 ci-après récapitule la méthode.

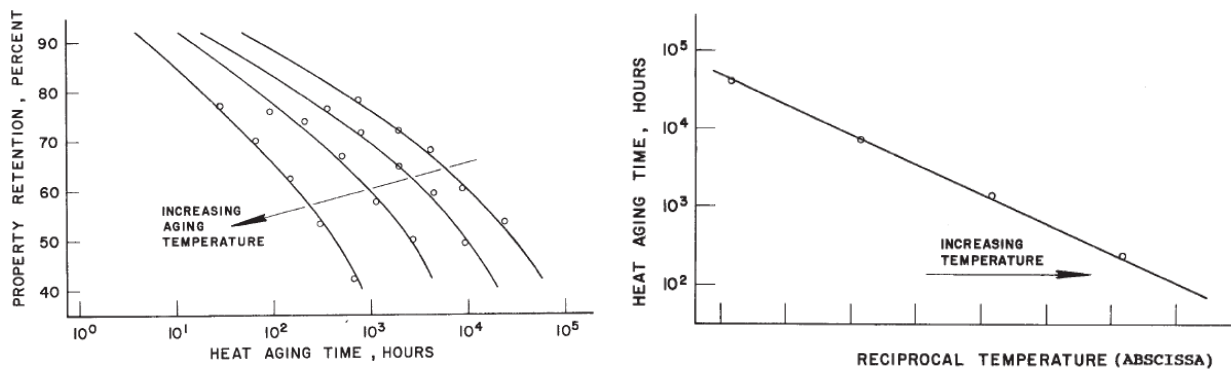


Figure 24 : Récapitulatif de la méthode d'accélération du vieillissement [50]

## 2.2.4. Modélisation

Le vieillissement peut s'étudier via le taux de conversion qui est la dérivée par rapport au temps de la conversion (Eq. 5).

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0 - M_f} \quad \text{Eq. 5}$$

Avec :

- $M_0$  la masse initiale de l'échantillon ;
- $M_f$  sa masse résiduelle ;
- $M$  sa masse à l'instant  $t$ .

Le taux de conversion peut être exprimé de façon générale suivant Eq. 6 [37].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad \text{Eq. 6}$$

Avec :

- $k(T)$  la constante de réaction qui dépend de la température via la loi d'Arrhenius (Eq. 3) ;
- $f(\alpha)$  une fonction qui crée une dépendance vis-à-vis de la conversion.

Nam et Seferis [37] ont développé un modèle de dégradation pour le PEEK 450G sous des températures largement au-dessus de la température de fusion (de 460°C jusque 500°C). Partant du fait que deux réactions se produisent, ils proposent un taux de conversion suivant Eq. 7.

$$\begin{cases} \frac{d\alpha}{dt} = k[y_1(1 - \alpha) + y_2\alpha(1 - \alpha)] \\ \sum_i y_i = 1 \end{cases} \quad \text{Eq. 7}$$

Ils montrent qu'une seule énergie d'activation est nécessaire pour modéliser la perte de masse entre 460°C et 500°C.

Ce modèle a été utilisé à des températures encore plus importantes (566°C, 575°C et 620°C) par Kim *et al.* [38] pour modéliser la baisse des propriétés mécaniques (module et contrainte à rupture) en flexion d'un APC-2. Ils partent de l'observation que la baisse des propriétés mécaniques est liée à la perte de masse et utilisent comme définition de la conversion l'Eq. 8.

$$\alpha = 1 - \frac{P}{P_0} \quad \text{Eq. 8}$$

Dans leur étude, ils déterminent un rapport  $\frac{y_2}{y_1}$  négligeable. Ceci réduit l'équation de Nam et Seferis à Eq. 9.

$$\frac{d(P/P_0)}{dt} = -k(P/P_0) \quad \text{Eq. 9}$$

La relation entre vieillissement et propriétés mécaniques a été étudiée par certains auteurs. Une relation empirique (Eq. 10) a été utilisée avec succès [52,53]

$$\frac{\sigma^R}{\sigma_{initiale}^R} = B \cdot \exp(-k(T) \times t^a) \quad \text{Eq. 10}$$

Avec :

- $B$  et  $a$  des paramètres matériaux ;
- $k(T)$  la constante de réaction qui dépend de la température via la loi d'Arrhenius (Eq. 3) ;
- $t$  le temps ;
- $\sigma_{initiale}^R$  et  $\sigma^R$  la contrainte à rupture initiale et au temps  $t$  respectivement.

Ces lois, conduisent uniquement à la prévision de la baisse de la contrainte à rupture. Notre matériau, comme montré précédemment, possède une phase de consolidation à court terme suivi d'une phase de dégradation. Ce type de comportement a été observé sur la température de transition vitreuse d'une résine époxy (thermodurcissable amorphe) subissant un vieillissement thermique [54,55]. La phase d'augmentation est liée à une augmentation de la part de matière réticulée (post-cuisson) et la phase de baisse est liée à la rupture de chaînes due à la dégradation thermique de la résine. Il est postulé le schéma mécanistique suivant :



Avec :

- $B$  et  $a$  des paramètres matériaux
- $k_1(T)$  et  $k_2(T)$  les taux de réaction dépendant de la température suivant la loi d'Arrhenius (Eq. 3) ;
- $X$  la matière réticulée ;
- $A, B, C$  et  $D$  des espèces chimiques.

La variation de la concentration en espèce réticulée  $[X(t)]$  en fonction du temps de vieillissement  $t$  s'écrit comme suit (Eq. 12) :

$$\frac{d[X(t)]}{dt} = \frac{k_1[A]_0}{(k_1[A]_0 t + 1)^2} - k_2[X(t)] \quad \text{Eq. 12}$$

Il est défini le taux de réticulation normalisé (Eq. 13) :

$$\tau_R(t) = \frac{[X(t)]}{[A]_0} \quad \text{Eq. 13}$$

Avec  $[A]_0$  la concentration de l'espèce  $A$  au temps  $t=0s$

Pour mesurer le taux de réticulation normalisé, la formule de Di Marzio est utilisée :

$$T_g(\tau_R) = T_{g\infty} - c \times T_{g\infty}^2 \times (1 - \tau_R) \quad \text{Eq. 14}$$

Avec :

- $T_{g\infty}$  la valeur de la  $T_g$  lorsque le matériau est totalement réticulé ;
- $c$  une constante.

Ce dernier modèle, bien que non appliqué à la même propriété peut se révéler pertinent pour la modélisation de l'évolution de la contrainte à rupture en fonction du temps de vieillissement.

### 2.3. Conclusion

Le matériau en température devient plus ductile et moins rigide. Sa résistance mécanique baisse avec la température. Ceci est dû à l'augmentation de la mobilité des chaînes du polymère notamment au-dessus de  $T_g$ .

Lors d'un vieillissement à haute température et sous air, le matériau montre une évolution en deux temps :

- A court terme, le matériau se renforce, devient plus rigide et moins ductile. Cette évolution à court terme peut être expliquée par un perfectionnement cristallin.
- A plus long terme, ses propriétés chutent. Ceci s'explique par la dégradation de la matrice qui accélère le moment de la rupture. Cette dégradation, essentiellement due à la réticulation rend la matrice PEEK fragile.

Des modélisations existent pour rendre compte de la perte de masse due à la dégradation du matériau et peuvent être transposées à la perte des propriétés mécaniques. Cependant, ces modélisations ne prévoient pas l'augmentation des propriétés mécaniques à court terme. Néanmoins, il existe un modèle en deux temps qui prévoit la hausse puis la baisse de la  $T_g$  d'une résine époxy et qui pourrait être adapté à l'évolution des propriétés mécaniques du PEEK 90HMF40.

## 3. Fluage

### 3.1. Généralités

Le fluage est l'évolution de la déformation en fonction du temps qui résulte de l'application d'une charge constante [56]. Schématiquement, le fluage peut être décomposé en 3 phases (Figure 25).

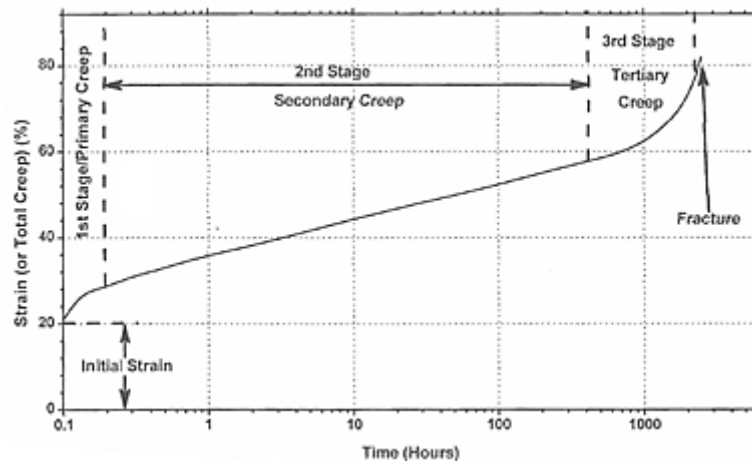


Figure 25 : Différentes phases d'un essai de fluage [57]

La phase de fluage primaire où la vitesse de déformation diminue jusqu'à atteindre une valeur stable qui correspond au fluage secondaire. Lorsque la déformation devient trop importante, de l'endommagement se développe et la vitesse de fluage s'accélère. Cette dernière phase est la phase de fluage tertiaire.

Le comportement visqueux d'un matériau, i.e. son comportement dépendant du temps, s'étudie par des essais de fluage suivi d'une recouvrance (i.e. évolution de la déformation après retrait de la charge) (Figure 26). L'application de la charge conduit immédiatement à l'apparition d'une déformation élastique  $\varepsilon_0$ . Il se développe au cours du temps une déformation dite visqueuse  $\varepsilon_v(t)$ . Cette déformation dépendante du temps peut être décomposée en une part réversible (dite viscoélastique) et une part non réversible (dite viscoplastique). La recouvrance permet de connaître l'évolution de la viscoplasticité [58,59].

On définit la complaisance de fluage  $D(t)$  comme suit :

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad \text{Eq. 15}$$



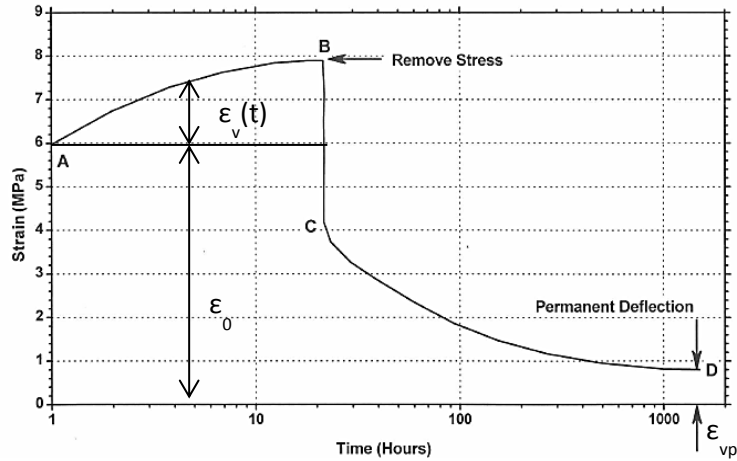


Figure 26 : Essai de fluage/recouvrance [57]

Dans la littérature, on trouve également des personnes travaillant sur la relaxation [60,61]. Dans ce cas, la déformation est imposée et c'est la contrainte qui évolue au cours du temps. On définit un module de relaxation :

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} \quad \text{Eq. 16}$$

La viscoélasticité peut être linéaire ou non linéaire. Elle est linéaire lorsque la déformation viscoélastique dépend linéairement de la contrainte appliquée. Elle respecte alors les principes de superposition (Eq. 17) et celui de proportionnalité (Eq. 18) [62].

$$\epsilon_{ve\_lin}(t, \sigma_1 + \sigma_2) = \epsilon_{ve\_lin}(t, \sigma_1) + \epsilon_{ve\_lin}(t, \sigma_2) \quad \text{Eq. 17}$$

$$\epsilon_{ve\_lin}(t, \lambda\sigma) = \lambda\epsilon_{ve\_lin}(t, \sigma) \quad \text{Eq. 18}$$

On parle de viscoélasticité non linéaire si elle ne respecte pas ces principes. Pour les composites à matrice thermoplastique, la plage de linéarité de la viscoélasticité se limite aux faibles contraintes [54,58,59,62]. Pour déterminer le seuil de non linéarité, outre le fait de vérifier l'un des principes énoncé ci-dessus, il est possible de tracer des courbes isochrones [54,58]. Elles correspondent à la déformation viscoélastique observée en fonction de la contrainte de fluage pour une durée donnée. La limite de linéarité de la viscoélasticité est directement la limite de linéarité de la courbe obtenue Figure 27.

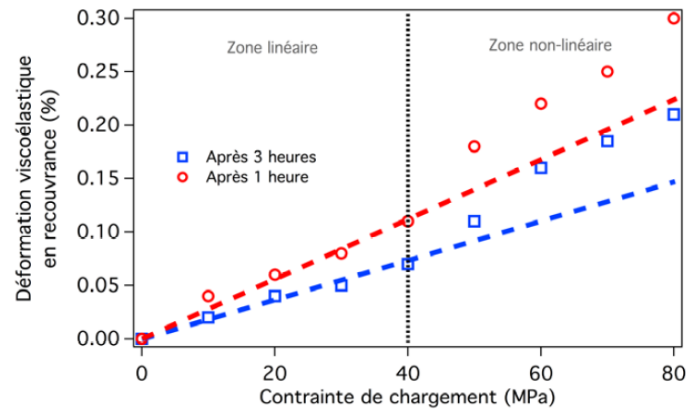


Figure 27 : Courbes isochrones obtenues sur un PPS/carbone après essais de fluage à 120°C et détermination de la limite de la limite de linéarité [58]

La viscoplasticité est une déformation permanente dépendant du temps. Après un temps infini de recouvrance, la déformation résiduelle est la déformation viscoplastique (Figure 26).

### 3.2. Paramètres influents

Différents paramètres influencent le fluage et il sera nécessaire de les prendre en compte.

#### 3.2.1. Température

Tout d'abord, le fluage est thermiquement accéléré. Le mode de déformation des matériaux polymères explique cette dépendance à la température.

En dessous de  $T_g$  les chaînes sont largement immobiles et il n'y a pas ou peu de dépendance des propriétés viscoélastiques à la température. C'est dans la zone de transition vitreuse que cette dépendance apparaît. Ceci s'interprète par le fait que les temps de relaxation qui constituent le spectre viscoélastique décroissent rapidement avec l'accroissement de la température.

Les courbes de fluage obtenues à différentes températures présentent des ressemblances et peuvent être décalées horizontalement les unes par rapport aux autres (selon l'axe des temps) pour former une seule courbe lissée (Figure 28).

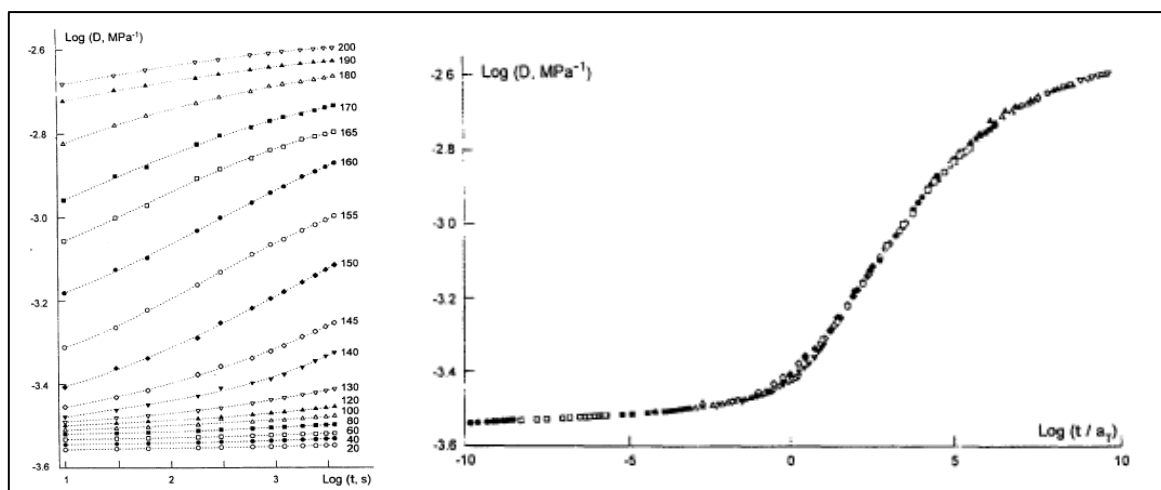


Figure 28 : Exemple de superposition temps/température sur la compliance de fluage d'un PEEK [63]

Cette méthode décrite par Ferry [64] est très utilisée et connue sous le nom de principe d'équivalence temps/température (Time Temperature Superposition Principle-TTSP). Elle permet d'obtenir une courbe, appelée courbe maîtresse, à une température de référence (celle dont la courbe n'a pas été décalée). Cette courbe peut couvrir une plage temporelle inatteignable expérimentalement à partir d'essais de courtes durées à différentes températures.

Le décalage horizontal, noté  $a_T$  peut être donné par plusieurs lois :

- La loi de William-Landels-Ferry (WLF) si  $T \in [T_g; T_g + 100^\circ\text{C}]$  [64].

$$\log(a_T) = \frac{-C_1 \times (T - T_{réf})}{C_2 + T - T_{réf}} \quad \text{Eq. 19}$$

Avec :

- $C_1$  et  $C_2$  des paramètres ;
- $T$  et  $T_{réf}$  les températures d'essai et de référence respectivement, exprimées en K.

- La loi d'Arrhenius hors de cet intervalle de température.

$$\log(a_T) = \frac{E_a}{2,3 \times R} \times \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{réf}} \right) \quad \text{Eq. 20}$$

Avec :

- $E_a$  l'énergie d'activation ;
- $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ;
- $T$  et  $T_{réf}$  les températures d'essai et de référence respectivement, exprimées en K.

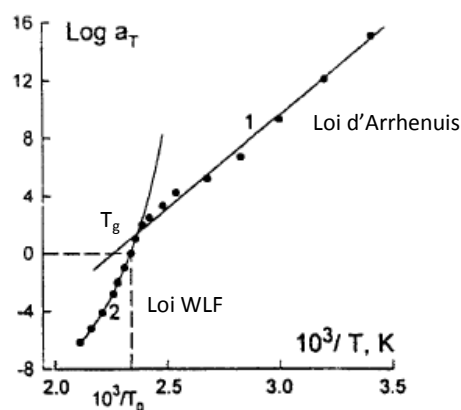


Figure 29 : Evolution du facteur de décalage de la Figure 28 en fonction de la température [63]

Pratiquement, si la plage de température est faible, la loi d'Arrhenius peut être appliquée même si  $T \in [T_g; T_g + 100^\circ\text{C}]$ . L'application de cette dernière loi sur la plage de température est conditionnée à l'unicité de l'énergie d'activation, i.e. à la linéarité de la courbe ( $\log(a_T) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ ).

On peut alors obtenir la complaisance de fluage  $D(t)$  à une température  $T$  à partir de la courbe maîtresse à la température de référence  $T_{réf}$  par un décalage horizontal  $a_T$  :

$$D(t, T) = D(t \times a_T, T_{réf}) \quad \text{Eq. 21}$$

Il peut exister un décalage vertical lors de changements de température. Celui-ci est alors principalement lié à la dilatation thermique du matériau. Ce facteur peut être déterminé à partir des masses volumiques  $\rho$  et  $\rho_{réf}$  du matériau aux températures respectives  $T$  et  $T_{réf}$  par Eq. 22.

$$b_T = \frac{T \times \rho}{T_{réf} \times \rho_{réf}} \quad \text{Eq. 22}$$

La complaisance de fluage à la température s'obtient alors à partir de la courbe maîtresse à la température de référence selon Eq. 23 [64]:

$$D(t, T) = \frac{1}{b_T} \times D(t \times a_T, T_{réf}) \quad \text{Eq. 23}$$

Pour que le principe d'équivalence temps/température soit applicable, il faut qu'il y ait une correspondance parfaite de chaque courbe lors du décalage. Il faut qu'il y ait un même coefficient de décalage pour chaque fonction viscoélastique. La variation du coefficient de décalage par rapport à la température doit correspondre à l'expérience (i.e. respecter les lois données ci-dessus).

### 3.2.2. Contrainte

On l'a vu, la viscoélasticité dépend de la contrainte appliquée. Elle peut en dépendre linéairement ou non linéairement. Certains auteurs appliquent le principe de superposition temps/contrainte dérivé du principe de superposition temps/température. Le principe est le même que précédemment mais c'est la contrainte qui varie lors des différents essais de fluage et non plus la température. Qaiser et Price [65] ont appliqué la méthode sur un Polycarbonate. Des courbes obtenues par essais de courtes durées à différentes contraintes sont décalées sur l'axe des temps pour former une courbe maîtresse à une contrainte de référence. Un décalage vertical est nécessaire pour obtenir une courbe lissée (Figure 30).

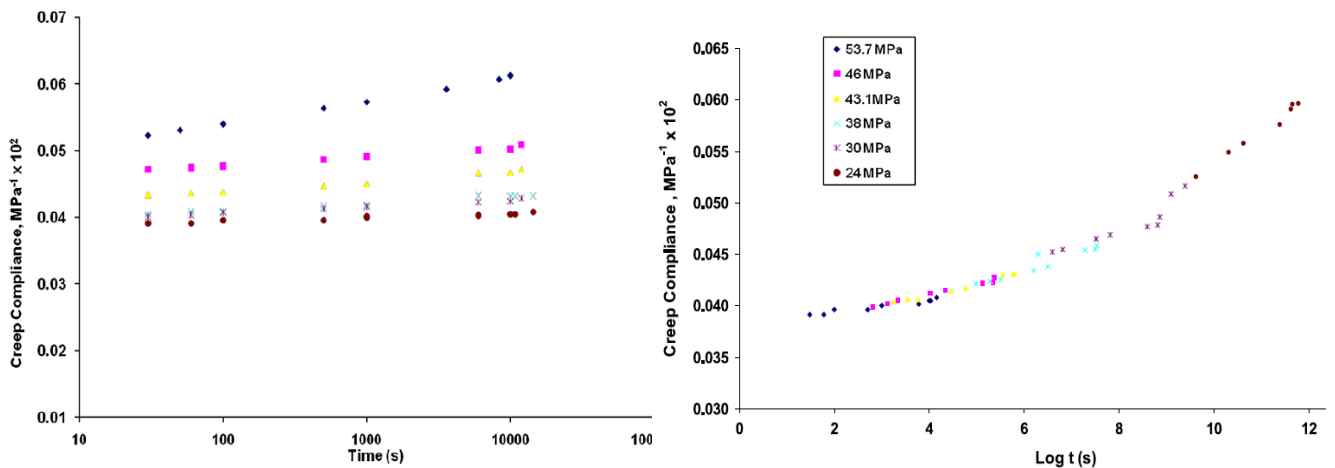


Figure 30 : Exemple de superposition temps/contrainte sur la complaisance de fluage d'un polycarbonate [65]

On peut alors obtenir la complaisance de fluage  $D(t)$  à une contrainte  $\sigma$  à partir de la courbe maîtresse à la contrainte de référence  $\sigma_{réf}$  par un décalage horizontal  $a_\sigma$  (Eq. 24).

$$D(t, \sigma) = D\left(\frac{t}{a_\sigma}, \sigma_{réf}\right) \quad \text{Eq. 24}$$

### 3.2.3. Orientation des fibres

L'orientation des fibres, de même qu'elle influence de manière substantielle le comportement quasi-statique des matériaux composites à matrice organique, joue un rôle important dans leur comportement dépendant du temps. Ceci est évident pour les composites à fibres continues pour lesquelles, il est couramment considéré un fluage nul dans le sens des fibres [54,58]. Staub [66] a travaillé sur la modélisation de la viscoélasticité linéaire d'un composite à matrice viscoélastique renforcé par des fibres courtes élastiques lors d'essais de relaxation. Il a calculé les différentes composantes du tenseur de rigidité en fonction du temps et montre l'importance de la direction d'orientation des fibres (Figure 31 a.) [66]

Cependant, il montre que toutes ces composantes peuvent être normalisées et se superposer à celle de la matrice (Figure 31 b.).

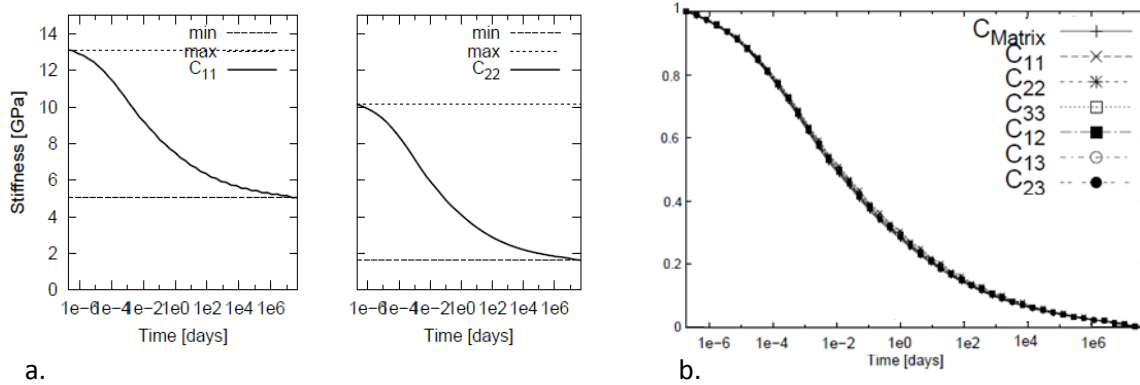


Figure 31 : Tenseur de relaxation d'un composite à matrice viscoélastique renforcé de fibres élastiques a. Exemple sur deux composantes b. Ensemble des composantes normalisées du composite et de celle de la matrice [66]

### 3.2.4. Vieillessement

Le vieillissement physique d'un matériau polymère est dû à son instabilité propre. Vieillissant, il devient de plus en plus stable et cela modifie son comportement mécanique en fluage. Les courbes de fluage isothermes pour différents temps de vieillissement présentent un décalage horizontal  $a_{t_e}$ . Il est possible de définir un taux de décalage  $\mu$  qui permet de mesurer l'influence du temps de vieillissement  $t_e$  suivant Eq. 25 [29].

$$\mu = \frac{d [\log(a_{t_e})]}{d [\log(t_e)]} \quad \text{Eq. 25}$$

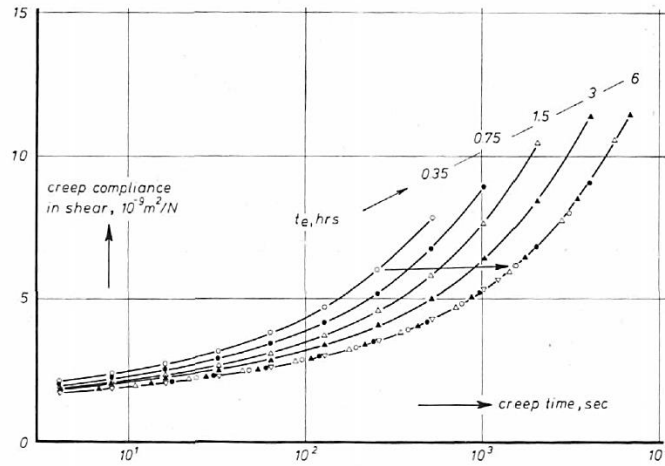


Figure 32 : Complaisance de fluage en fonction du temps de vieillissement et courbe maîtresse obtenue sur un fromage en poudre après trempe de 177°C à 157°C [29]

### 3.3. Prédiction de la rupture

La prédiction du temps à rupture en fonction de la température et de la contrainte appliquée est très importante lors de l'utilisation de matériaux travaillant en fluage. En effet, même si le matériau n'est pas soumis à une sollicitation élevée, le fluage à long terme entraîne à terme la ruine du matériau.

Miyano *et al.* [67,68] ont développé une méthode de test accéléré pour déterminer la contrainte à rupture en fluage de matériaux composites à matrice organique. Cette méthode est basée sur la loi de cumul linéaire des dommages qui donne le temps à rupture  $t^*$  pour un chargement  $\sigma(t)$  donné par Eq. 26.

$$\int_0^{t^*} \frac{dt}{t_c[\sigma(t)]} = 1 \quad \text{Eq. 26}$$

Où  $t_c[\sigma]$  correspond au temps à rupture en fluage du matériau soumis à une charge  $\sigma$ .

Ils commencent par déterminer une courbe maîtresse de la contrainte à rupture en fonction du temps à rupture à partir d'essais à différentes températures et différentes vitesses de sollicitation et en appliquant le principe de superposition temps/température. Partant de la loi de cumul linéaire des dommages et du fait que leur matériau possède un comportement élastique fragile, ils relient le temps à rupture obtenu par essai à taux de déformation constant  $t_s$  au temps à rupture en fluage  $t_c$ . Ceci leur permet d'obtenir la courbe maîtresse du temps à rupture en fluage en fonction de la contrainte appliquée.

Cette méthode a été comparée à des valeurs de temps à rupture obtenues en fluage. Les essais se font à différentes températures et l'application du principe d'équivalence temps/température en utilisant des décalages identiques à ceux déterminés précédemment permet d'obtenir une courbe maîtresse du temps à rupture en fluage. Les deux méthodes conduisent à des résultats très proches (Figure 33).

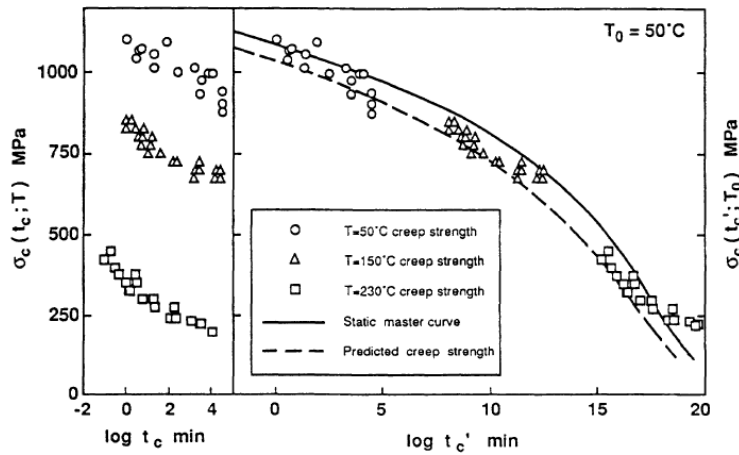


Figure 33 : Comparaison des temps à rupture en fluage et à vitesse de déformation constante selon différentes méthodes [67]

La réussite de ce type d'analyse réside dans le fait que sur la plage de température considérée, la dépendance au temps des phénomènes observés est due aux mêmes causes physiques que les propriétés viscoélastiques.

### 3.4. Modélisation

#### 3.4.1. Modèles viscoélastiques

##### 3.4.1.1. Modèles viscoélastiques linéaires

Pour modéliser la viscoélasticité linéaire des matériaux, des modèles rhéologiques à base de ressorts et d'amortisseur sont utilisés. Parmi ceux-là, on peut citer le modèle de Maxwell qui consiste en un ressort de rigidité  $E$  et un amortisseur de viscosité  $\eta$  en série (Figure 34). La réponse à un chargement de fluage entre  $t = 0$  et  $t = t_1$  sous une contrainte  $\sigma_0$  est donnée par Eq. 27 et la recouvrance qui suit est donnée par Eq. 28 (Cf. Figure 34).

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} + \frac{\sigma_0}{\eta} t \text{ pour } t \in [0, t_1] \quad \text{Eq. 27}$$

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{\eta} t_1 \text{ pour } t > t_1 \quad \text{Eq. 28}$$

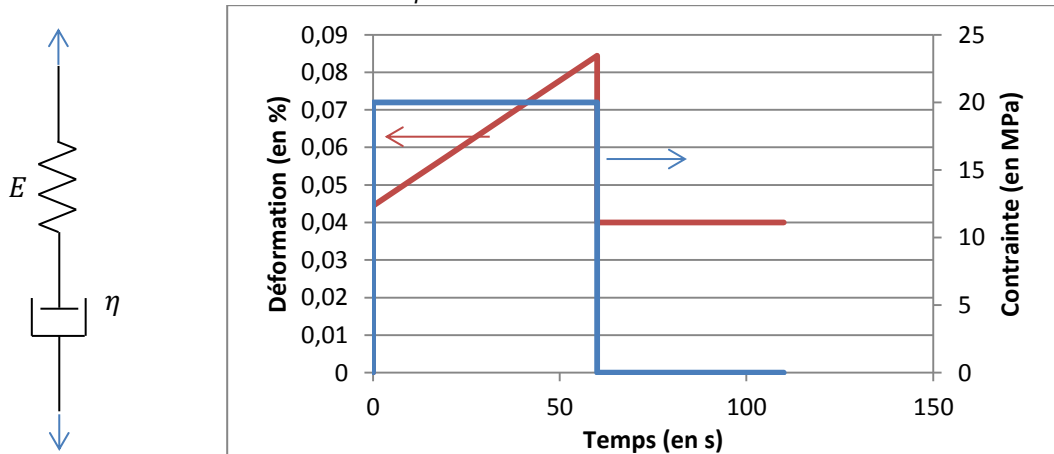


Figure 34 : Modèle de Maxwell et sa réponse à un chargement de fluage suivi d'une recouvrance

Ce modèle est adapté au comportement d'un fluide viscoélastique de viscosité  $\eta$ .

Pour décrire le comportement des solides viscoélastiques, il est utilisé en parallèle avec un ressort qui lui permet de rendre compte de la recouvrance. Le modèle ainsi formé est appelé modèle du solide généralisé ou de Zener. Sa réponse au chargement précédent est donné par Eq. 29 et Eq. 30 et montrée Figure 35.

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} \left[ 1 - \frac{e}{E+e} \exp\left(-\frac{t}{\tau_F}\right) \right] \text{ pour } t \in [0, t_1] \quad \text{Eq. 29}$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(t_1) * \exp\left(-\frac{t-t_1}{\tau_F}\right) \text{ pour } t > t_1 \quad \text{Eq. 30}$$

Avec  $\tau_F = \eta \frac{e+E}{Ee}$  le temps de relaxation du modèle.

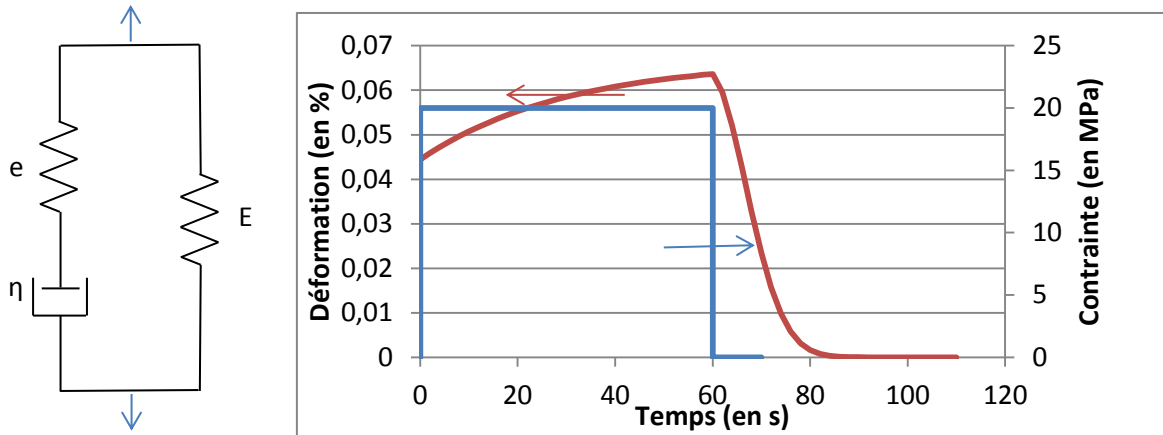


Figure 35: Modèle de Zener et sa réponse à un chargement de fluage suivi d'une recouvrance

Le modèle de Zener est plus adapté à rendre compte d'un essai de fluage/recouvrance réel. Cependant, ce modèle ne prend en compte qu'un seul mécanisme de relaxation via un temps de relaxation  $\tau_F$ . Ce modèle peut être développé pour prendre en compte de plus nombreux temps de relaxation en ajoutant des couples ressort/amortisseur en parallèle, il est alors appelé sous le nom de modèle de Maxwell généralisé (Figure 36).

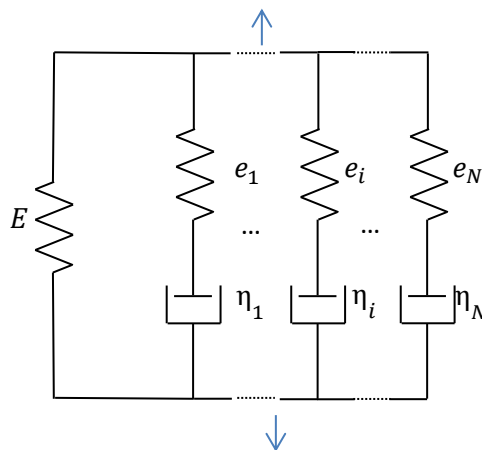


Figure 36 : Modèle de Maxwell généralisé



La viscoélasticité linéaire peut être écrite sous la forme de l'équation héréditaire suivante :

$$\begin{cases} \varepsilon(t) = D_0 \cdot \sigma(t) + \int_0^t \Delta D(t - \tau) \cdot \frac{d\sigma}{d\tau} d\tau \\ \Delta D(t) = \sum D_i \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)\right) \end{cases} \quad \text{Eq. 31}$$

Avec :

- $D_0$  la complaisance instantanée ;
- $\Delta D(t)$  la complaisance de fluage transitoire, sous la forme d'une série de Prony où  $D_i$  représente la souplesse du  $i^{\text{ème}}$  élément de Maxwell associée au temps de relaxation  $\tau_i$ .

Cette série de Prony peut être vue comme la partie non instantanée d'un modèle de Maxwell généralisé. Pour l'identification, on fixe généralement les temps de relaxation sous la forme  $\tau_i = 10^i$  avec  $i \in \llbracket n_1, n_2 \rrbracket$  et on cherche les  $D_i$  [53,58,62,69].

D'autres formes de complaisance de fluage transitoire existent parmi lesquelles la formule empirique de Findley [69] définie suivant Eq. 32.

$$\Delta D(t) = Ct^n \quad \text{Eq. 32}$$

Avec  $C$  et  $n$  des paramètres dépendant du matériau.

Il existe un modèle viscoélastique spectral (Cf. Eq. 33) beaucoup utilisé pour la description du comportement viscoélastique des composites stratifiés [54,58]. Celui-ci, écrit dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles, associe à chaque mécanisme visqueux  $\xi_i$  de temps de relaxation  $\tau_i$ , un coefficient  $\mu_i$  par l'intermédiaire d'un spectre continu.

$$\begin{cases} \dot{\xi}_i = \frac{1}{\tau_i} (\mu_i L_R^{-1} : \sigma - \xi_i) \\ \dot{\varepsilon}_{ve} = \sum_i \dot{\xi}_i \end{cases} \quad \text{Eq. 33}$$

Avec  $L_R$  l'inverse du tenseur d'anisotropie des effets visqueux possédant les mêmes symétries que le tenseur de rigidité élastique  $L$ .

Albouy [58] et Schieffer [54] utilisent un spectre Gaussien :

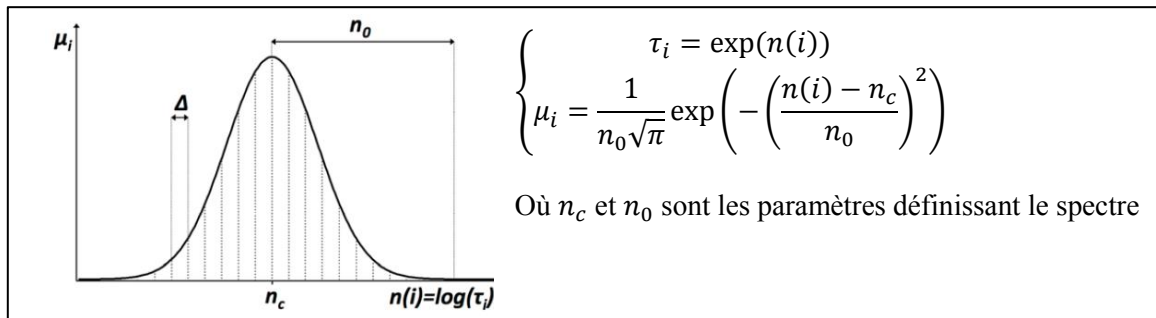


Figure 37 : Détermination des poids des mécanismes visqueux avec un spectre Gaussien [54]

Ce modèle nécessite donc l'identification de  $L_R$ ,  $L$  et des paramètres du spectre  $n_c$  et  $n_0$ .

### 3.4.1.2. Modèles viscoélastiques non linéaires

Au-delà d'un certain niveau de contrainte, qui peut être relativement bas, la viscoélasticité devient non linéaire [54,58,59,62,70]. Divers modèles sont utilisés dans la littérature.

Hadid *et al.* [71] ont modifié la loi de Findley de manière à prendre en compte la dépendance à la contrainte appliquée. L'étude est menée sur un composite à matrice polyamide 66 renforcé par des fibres de verre courtes en flexion. La loi de Findley modifiée est donnée Eq. 34.

$$\varepsilon_{ve}(t) = a\sigma^b t^{c \cdot \exp(d \cdot \sigma)} \quad \text{Eq. 34}$$

Avec  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  sont des constantes à identifier.

Le modèle le plus utilisé pour rendre compte de la viscoélasticité non linéaire est le modèle de Schapery [53,58,59,62,72]. Il dérive de la même démarche que celle adoptée pour l'obtention de l'équation de la viscoélasticité linéaire en introduisant des fonctions non linéarisantes dans la formulation. De cette démarche découle l'équation [73] :

$$\varepsilon_i(t) = \frac{\partial \varphi}{\partial \sigma_i} + \left( \frac{\partial a_3}{\partial \sigma_i} \sigma_j + a_3 \delta_{ij} \right) \int_0^t \Delta D_{jk} (\Psi - \Psi') \frac{d}{d\tau} \left[ \frac{a_3}{a_2} \sigma_k(\tau) \right] d\tau \quad \text{Eq. 35}$$

Avec :

- $\Psi = \int_0^t \frac{a_2(\sigma(t'))}{a_1(\sigma(t'))} dt'$  et  $\Psi' = \int_0^\tau \frac{a_2(\sigma(t'))}{a_1(\sigma(t'))} dt'$  les temps réduits ;
- $\varphi$  est l'énergie associée au matériau non linéaire élastique ;
- $a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  sont des fonctions de la contrainte.

Cette équation est surtout connue sous sa forme unidimensionnelle [58]. Elle s'obtient en intégrant Eq. 36 dans Eq. 35 [73].

$$\begin{cases} \varphi = \int_0^\sigma g_0(\sigma) D_0 \sigma d\sigma \\ \frac{\partial a_3}{\partial \sigma_i} \sigma_j + a_3 \delta_{ij} = g_1(\sigma) \\ \frac{a_3}{a_2} = g_2(\sigma) \end{cases} \quad \text{Eq. 36}$$

Il vient alors Eq. 37.

$$\varepsilon(t) = g_0(\sigma) D_0 \sigma(t) + g_1 \int_0^t \Delta D (\Psi - \Psi') \frac{d}{d\tau} [g_2 \sigma(\tau)] d\tau \quad \text{Eq. 37}$$

Avec :

- $\Psi = \int_0^t \frac{dt'}{a_\sigma}$  et  $\Psi' = \int_0^\tau \frac{dt'}{a_\sigma}$  les temps réduits ;
- $a_\sigma$ ,  $g_0$ ,  $g_1$  et  $g_2$  les fonctions non linéarisantes dépendant de  $\sigma$ .

Pour être thermodynamiquement admissibles,  $a_\sigma$ ,  $g_0$ ,  $g_1$  et  $g_2$  doivent être positives. Les pentes de  $g_0$  et  $g_1$  doivent être positives (i.e. que  $g_0$  et  $g_1$  doivent être monotones et croissantes). Les fonctions  $g_2$  et  $a_\sigma$  doivent être monotones [62]. Cependant de nombreux auteurs ont identifié des fonctions qui ne répondent pas à ces exigences [58,69].

La signification des différentes fonctions non linéarisantes est la suivante :

- $a_\sigma$  régit la vitesse de déformation (plus  $a_\sigma$  est faible et plus la vitesse de fluage est élevée) ;
- $g_0$  correspond à la non linéarité instantanée ;
- $g_1$  est liée au saut de déformation lors de la décharge de l'essai fluage/recouvrance (son identification nécessite donc une recouvrance [69]) ;
- $g_2$  a le même rôle que  $g_0$  mais dans le cas des déformations visqueuses.

La loi unidimensionnelle a été adaptée aux cas tridimensionnels en changeant les scalaires par des tenseurs et en rendant  $g_0$ ,  $g_1$  et  $g_2$  fonctions d'invariant du tenseur des contraintes (e.g. Lai et Bakker [69] rendent  $g_1$  et  $g_2$  des fonctions de  $\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{3}{2} s_{ij} s_{ij}}$ , où  $s_{ij}$  est la partie déviatorique du tenseur des contraintes, et  $g_0$  et  $a_\sigma$  des fonctions du premier invariant des contraintes). Ce faisant, il vient Eq. 38.

$$\varepsilon_i(t) = g_0 D_{ij}^{(0)} \sigma_j(t) + g_1 \int_0^t \Delta D_{ij}(\Psi - \Psi') \frac{d}{d\tau} [g_2 \sigma_j(\tau)] d\tau \quad \text{Eq. 38}$$

Lévesque [62,73] précise que ces « transformations » n'entrent pas dans le cadre de la thermodynamique et peuvent conduire à des cas non thermodynamiquement viables.

A noter enfin que lorsque les fonctions non linéarisantes sont toutes égales à 1, l'équation de Schapery (Eq. 37) se réduit à celle de la viscoélasticité linéaire (Eq. 31).

Il est nécessaire d'identifier les différentes fonctions non linéarisantes sur l'ensemble de la plage des contraintes utiles. La connaissance de la complaisance transitoire de fluage est nécessaire *a priori*. Elle est déterminée dans la zone de viscoélasticité linéaire. L'identification de ce modèle peut être faite par essais fluage/recouvrance à différents niveaux de contrainte. C'est la technique qui est couramment employée [58,69]. Le modèle est réduit pour le fluage/recouvrance et les fonctions non linéarisantes sont identifiées pour chaque niveau de contrainte. Ceci peut conduire à des fonctions oscillantes qui n'ont pas de sens physiques [62,73]. Pour pallier à ce problème d'oscillation, Albouy [58] donnent aux fonctions non linéarisantes la forme d'un polynôme de degré 2. Lévesque [62] pose un cas de chargement particulier (Figure 38) pour prendre en compte les phases de chargement et de déchargement (supposées immédiates par la plupart des auteurs). Cette méthode permet également d'éviter les oscillations des fonctions.

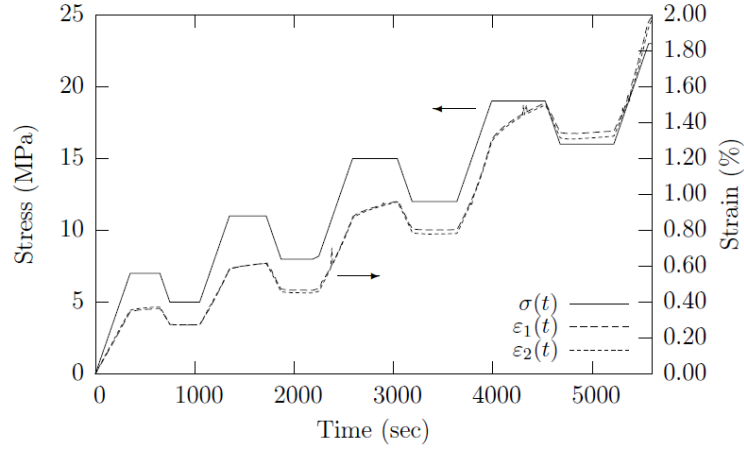


Figure 38 : Cas de chargement et réponse expérimentale choisie par Lévesque[62] pour identifier les fonctions non linéarisantes du modèle de Schapery

Golden *et al.* [72] ont développé une méthodologie pour déterminer le modèle de Schapery via des essais dynamiques. Cette méthode leur permet en peu de temps d'identifier les fonctions non linéarisantes pour un polyéthylène basse densité utilisé dans les ballons sondes.

La prise en compte de la température et du vieillissement par le modèle de Schapery se fait par l'intermédiaire du temps réduit (Eq. 39) qui peut intégrer des décalages temporels liés à ces deux paramètres [53,54,69].

$$\Psi(t) = \int_0^t \frac{dt'}{a_\sigma a_T a_{te}} \quad \text{Eq. 39}$$

Avec :

- $a_\sigma$  le décalage lié à la contrainte ;
- $a_T$  celui lié à la température ;
- $a_{te}$  celui lié au vieillissement.

Le modèle spectral peut également être non linéarisé. Pour ce faire, Schieffer [54] introduit une fonction  $g$  :

$$g = 1 + \beta \left( \sqrt{\sigma : L_R^{-1} : \sigma} \right)^p \quad \text{Eq. 40}$$

Avec :

- $L_R^{-1}$  le tenseur d'anisotropie des effets visqueux ;
- $\beta$  et  $p$  deux paramètres.

Cette fonction est ensuite introduite dans les lois d'évolutions Eq. 33 qui deviennent :

$$\begin{cases} \dot{\xi}_i = \frac{1}{\tau_i} (\mu_i g L_R^{-1} : \sigma - \xi_i) \\ \dot{\varepsilon}_{ve} = g \sum_i \dot{\xi}_i \end{cases} \quad \text{Eq. 41}$$

---

### 3.4.2. Modèles viscoplastiques

La viscoplasticité correspond à l'écoulement de la matière de manière irréversible sous chargement de fluage. Contrairement à la plasticité, la visco-plasticité dépend du temps. Dans les polymères, elle doit être appliquée lorsque la limite d'élasticité ou de viscoélasticité est atteinte.

Différents modèles de viscoplasticité existent. Un modèle unidirectionnel développé par Zapas et Crissman [74] est utilisé associé avec le modèle viscoélastique de Schapery [58,75]. Ce modèle donne la déformation irréversible dépendante du temps de la manière suivante :

$$\varepsilon_{vp}(t) = \Phi \left( \int_0^t \hat{g}(\sigma(\xi)) d\xi \right) \quad \text{Eq. 42}$$

Avec :

- $\Phi$  est une fonctionnelle ;
- $\hat{g}$  une fonction de la contrainte.

Zapas et Crissman [74] supposent  $\Phi$  sous la forme suivante :

$$\Phi \left( \hat{g}(\sigma(\xi)) \right) = \left( \hat{g}(\sigma(\xi)) \right)^n \quad \text{Eq. 43}$$

Avec  $n$  un paramètre.

Pasricha [75] puis Albouy [58] utilise  $\hat{g}$  sous la forme d'une loi puissance :

$$\hat{g} = C\sigma^N \quad \text{Eq. 44}$$

Avec  $C$  et  $N$  les paramètres.

Pour un essai de fluage sous chargement  $\sigma_0$  constant, on obtient :

$$\varepsilon_{vp}(t) = C^n \sigma_0^{Nn} t^n \quad \text{Eq. 45}$$

L'identification d'un tel modèle se fait par essais de fluage/recouvrance. Nordin et Varna [59] montrent l'additivité des déformations plastiques pour  $k$  paliers de fluage d'une durée  $t_k$  sous une charge fixe  $\sigma_k$ , on a :

$$\varepsilon_{vp} \left( \sum_k t_k \right) = C \left( \sum_k \sigma_k^{Nn} t_k^n \right) \quad \text{Eq. 46}$$

Ceci permet l'obtention de  $n$  avec un seul échantillon.

### 3.4.3. Modèles de prévision de la rupture

Guedes [76] passe en revue différents critères énergétiques de rupture en fluage. En supposant un chargement de fluage uniaxial et un matériau de complaisance instantanée  $D_0$  dont la complaisance transitoire est décrite par une loi puissance (Eq. 32), il compare quatre critères :

Le critère de Reiner-Weisenberg (R-W) qui stipule que  $W_s(t) \leq \frac{D_0}{2} \sigma_R^2$  où  $\sigma_R$  est la contrainte à rupture en quasi-statique et  $W_s(t)$  est l'énergie libre stockée (Cf. Eq. 51). Avec les hypothèses prises précédemment, il est obtenu :

$$t_f = \left( \frac{1}{2 - 2^n} \right)^{\frac{1}{n}} \left( \frac{D_0}{C} \right)^{\frac{1}{n}} \left( \frac{1}{\gamma} - 1 \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 47}$$

---

Le critère du travail de contrainte maximum (MWS) tel que  $W_t(t) \leq \frac{D_0}{2} \sigma_R^2$  où  $W_t(t)$  est l'énergie totale définie par Eq. 52 :

$$t_f = \left( \frac{1}{2} \frac{D_0}{C} \right)^{\frac{1}{n}} \left( \frac{1}{\gamma} - 1 \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 48}$$

Le critère de déformation maximum (MS) selon lequel  $\varepsilon(t) \leq D_0 \sigma_R^2$  :

$$t_f = \left( \frac{D_0}{C} \right)^{\frac{1}{n}} \left( \frac{1}{\gamma} - 1 \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 49}$$

Le critère de Reiner-Weissenberg modifié (M-RW) qui stipule  $W_s(t) \leq \left( \frac{D_0}{2} \sigma_R \right) \sigma(t)$  :

$$t_f = \left( \frac{1}{2 - 2^n} \right)^{\frac{1}{n}} \left( \frac{D_0}{C} \right)^{\frac{1}{n}} \left( \frac{1}{\sqrt{\gamma}} - 1 \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 50}$$

Avec :

- $\gamma = \frac{\sigma_0^2}{\sigma_R^2}$  ;
- $W_s(t)$  l'énergie libre stockée correspond à l'énergie accumulée dans les ressorts de tout modèle composé de ressorts et d'amortisseurs. Elle est définie comme suit :

$$W_s(t) = \sigma(t) \times \varepsilon(t) - \frac{1}{2} \times D_0 \times \sigma^2(t) - \frac{1}{2} \times \int_0^t \int_0^t \Delta D (2t - \tau_1 - \tau_2) \times \frac{d\sigma(\tau_1)}{d\tau_1} \times \frac{d\sigma(\tau_2)}{d\tau_2} d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{Eq. 51}$$

- $W_t(t)$  l'énergie totale est classiquement définie comme suit :

$$W_t(t) = \int_0^t \sigma(\tau) \frac{\partial \varepsilon(\tau)}{\partial \tau} d\tau \quad \text{Eq. 52}$$

La comparaison des différents modèles aux résultats expérimentaux faits par Miyano *et al.* [77] montre que le critère de Reiner-Weissenberg modifié et le critère de déformation maximum donnent de bonnes prédictions (Figure 39). On notera en effet l'inversion entre le critère de RW et celui de M-RW dans la Figure 39.

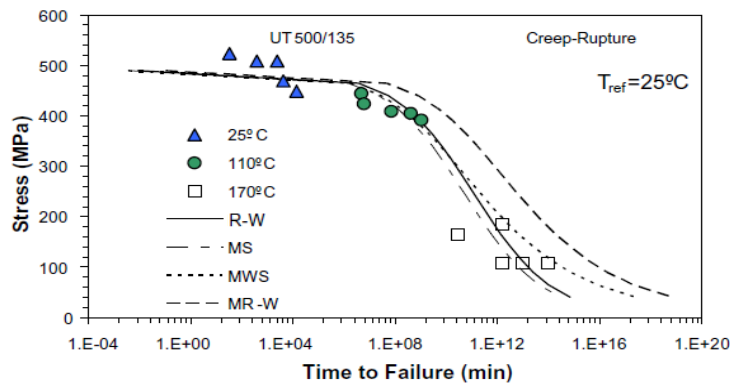


Figure 39 : Comparaison des modèles de prévision de la rupture aux données expérimentales [76]

---

Ces différents critères prédisent plutôt bien les données expérimentales. Cependant, il faut noter que les données expérimentales sont obtenues à partir d'essais de courtes durées et que les phénomènes de vieillissement ne sont pas pris en compte.

## Conclusions

Le vieillissement à long terme et en température du PEEK 90HMF40 doit s'appuyer sur la liaison entre l'aspect physico-chimique et l'aspect mécanique. En effet, le comportement mécanique de la matrice PEEK et de ses composites est lié à son taux de cristallinité : celui-ci impacte directement les propriétés mécaniques, aussi bien en quasi-statique qu'en fluage et d'autant plus au-dessus de  $T_g$ . Cette cristallinité découle de l'histoire thermique que voit le matériau durant sa vie, et ce, à partir de sa mise en œuvre.

De plus, à long terme et aux températures envisagées (entre la température de transition vitreuse et la température de fusion), le matériau subit des modifications chimiques qui le renforcent (réticulation prépondérante à long terme), le rendent plus fragile (baisse de la résilience) et le dégradent en surface (peuvent conduire à une rupture précoce). Ces modifications chimiques peuvent également conduire à une baisse de la cristallinité. Le principe d'équivalence temps/température permet d'accélérer les essais de vieillissement. Notons enfin que l'évolution des propriétés mécaniques (notamment la baisse de contrainte à rupture) peut être modélisée.

Le comportement en fluage est dépendant de nombreux paramètres qui doivent être pris en compte tels que la température, l'orientation des fibres, le chargement appliqué, le vieillissement. Des méthodes permettent d'accéder rapidement et de manière fiable à l'influence de ces paramètres. Le principe d'équivalence temps/température permet d'accélérer le temps et de quantifier certaines données à long terme à partir d'essais de courtes durées (données viscoélastiques et de manière moins évidente les données à rupture). Les paramètres influençant le fluage peuvent être intégrés dans la loi de comportement viscoélastique par l'intermédiaire de temps réduits introduisant des facteurs de décalage temporel. Des critères de rupture en fluage existent et prédisent de manière satisfaisante la rupture sous chargement de fluage.

## - Chapitre 2 -

# Comportement mécanique en température en quasi- statique après vieillissement

*Le comportement mécanique en quasi-statique à haute température après vieillissement sous air à des températures supérieures à  $T_g$  est étudié dans ce deuxième chapitre. Le plan d'expérience mis en place montre le lien entre l'évolution de la microstructure du matériau (blocage de chaînes puis dégradation en surface) sur le comportement mécanique qui devient plus rigide et moins ductile à des température supérieures à  $T_g$  et moins résistant à toutes les températures après un certain temps de vieillissement. L'influence du vieillissement, qui retarde et ralentit le développement de l'endommagement et de la plasticité, est caractérisé. L'influence de la température, de l'orientation des fibres sur le comportement mécanique est étudiée. L'extrapolation des données avec la loi d'Arrhenius fournit des résultats cohérents avec les valeurs expérimentales.*

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>49</b>
<b>1. METHODES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>49</b>
1.1. Mise en œuvre du matériau.....	49
1.2. Protocole de vieillissement .....	50
1.3. Protocole de mesure de la masse, de la densité et de la section.....	50
1.4. Protocole de mesure DSC.....	51
1.5. Protocole de mesure DMA .....	52
1.6. Protocole de caractérisation mécanique.....	54
<b>2. EVOLUTION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES.....</b>	<b>55</b>
2.1. Masse, densité et section.....	55
2.2. Evolution de la cristallinité.....	57
2.3. Evolution de la $T_g$ .....	59
2.4. Bilan des paramètres physico-chimiques après vieillissement.....	61
<b>3. EVOLUTION DU COMPORTEMENT MECANIQUE QUASI-STATIQUE EN TEMPERATURE .....</b>	<b>61</b>
3.1. Comportement à température ambiante (en dessous de la température de transition vitreuse) ....	61



---

<b>3.2.</b>	<b>Comportement au-dessus de la température de transition vitreuse .....</b>	<b>63</b>
3.2.1.	Essais à 150°C.....	63
3.2.2.	Essais à 250°C.....	69
<b>3.3.</b>	<b>Bilan du comportement mécanique après vieillissement .....</b>	<b>76</b>
<b>3.4.</b>	<b>Observation des faciès de rupture.....</b>	<b>76</b>
<b>3.5.</b>	<b>Equivalence temps de vieillissement/température de vieillissement .....</b>	<b>78</b>
3.5.1.	Prévision des propriétés mesurées à 23°C.....	78
3.5.2.	Prévision des propriétés mesurées à 150°C.....	79
3.5.3.	Prévision des propriétés mesurées à 250°C.....	80
3.5.4.	Bilan de l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement .....	82
<b>4.</b>	<b>LIEN ENTRE MECANIQUE ET STRUCTURE DU MATERIAU .....</b>	<b>82</b>
	<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>86</b>

## Introduction

Soumis à de hautes températures, typiquement entre la température de transition vitreuse (143°C) et la température de fusion (343°C), le PEEK et ses composites subissent des changements de structures (physiques, chimiques) qui influencent leur comportement mécanique. Peu d'études existent sur le vieillissement à long terme de ce matériau et encore moins sur l'effet du vieillissement sur le comportement mécanique notamment au-dessus de  $T_g$ .

L'objectif est donc ici de comprendre comment le vieillissement à long terme influence les propriétés mécaniques en lien avec la structure du matériau. Le comportement mécanique, étudié à des températures supérieures à  $T_g$ , permettra de constituer une base de données nécessaire à la définition d'une loi d'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement. Elle constituera également un préalable à l'étude du fluage car c'est avec elle que sera défini les limites d'étude de ce phénomène. Enfin, l'influence de l'orientation des fibres, de la température d'essai et de la géométrie de l'éprouvette sur la prévision du vieillissement devra être prise en compte.

Ce deuxième chapitre décrit les protocoles expérimentaux utilisés pour caractériser le matériau. Il présente dans une deuxième partie les résultats physico-chimiques et les résultats mécaniques qui permettent de calculer l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement. Enfin, une dernière partie s'applique à lier la mécanique à l'évolution des propriétés physico-chimiques du matériau.

## 1. Méthodes expérimentales

### 1.1. Mise en œuvre du matériau

Le matériau thermoplastique est mis en œuvre par injection sur une presse DK 65/160. Des éprouvettes haltères sont injectées suivant la norme ISO527. Ce type d'éprouvettes donne des résultats mécaniques très optimistes car les fibres de la section utile dans l'éprouvette sont orientées majoritairement dans le sens de la sollicitation. De plus, l'influence de l'orientation des fibres sur le vieillissement doit être investiguées. C'est pour ces deux raisons que des plaques carrées de 80mm de côté et 2mm d'épaisseur ont également été injectées (Figure 40). Ces plaques permettent la découpe d'éprouvettes ISO527/1A avec 3 orientations différentes par rapport au sens d'injection (0°, 45° et 90°). La technique du fraisage mécanique a été préférée à la découpe par jet d'eau car elle a entraîné sur des essais préliminaires des variations moins importantes sur les résultats (Cf. Annexe D).

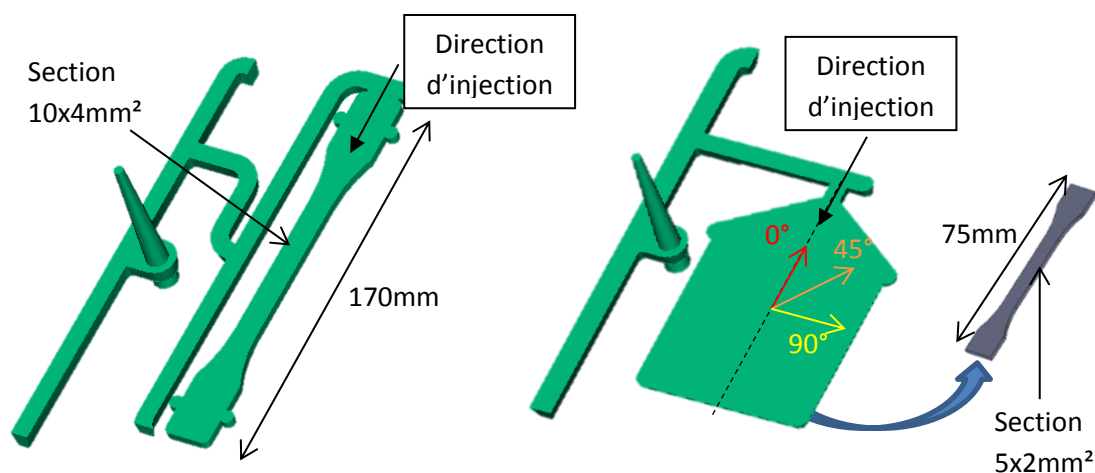


Figure 40 : Eprouvettes et plaques injectées

Les paramètres d'injection utilisés sont présentés dans le Tableau 6. Ils permettent d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques [1,17] (module et contrainte à rupture).

$T_{\text{matière}} (^\circ\text{C})$	420
$T_{\text{moule}} (^\circ\text{C})$	200
$P_{\text{maintien}} (\text{MPa})$	80
$T_{\text{maintien}} (\text{s})$	12
$T_{\text{refroidissement}} (\text{s})$	55

Tableau 6 : Paramètres d'injection utilisés pour la fabrication des éprouvettes et plaques

## 1.2. Protocole de vieillissement

Le plan de vieillissement choisi présente 4 températures de vieillissement. Ces températures sont nécessaires pour identifier et valider la loi d'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement. Pour chaque température de vieillissement, 5 temps de vieillissement permettent d'observer la phase de renforcement puis celle de dégradation. Ces temps ont été choisis à l'aide de la norme ASTM D3045-2 [50] et des données de la littérature [10,30,31]. Les températures et temps choisis sont présentés dans le Tableau 7.

Température de vieillissement ( $^\circ\text{C}$ )	Temps de vieillissement (jours)
320 $^\circ\text{C}$	2 / 4 / 8 / 16 / 32
300 $^\circ\text{C}$	6 / 12 / 24 / 48 / 96
280 $^\circ\text{C}$	16 / 32 / 64 / 128 / 256
250 $^\circ\text{C}$	90 / 180 / 360 / 540 / 720

Tableau 7 : Plan de vieillissement

Les vieillissements ont été effectués en enceintes ventilées et les échantillons ont été placés sur des grilles de manière à ce que l'air puisse circuler tout autour d'eux.

## 1.3. Protocole de mesure de la masse, de la densité et de la section

L'objectif est de suivre l'évolution de la masse et de la densité du matériau après vieillissement. La densité est mesurée par immersion suivant la norme ISO 1183-1 [78]. La masse des éprouvettes est mesurée successivement dans l'air puis dans l'eau grâce au dispositif montré Figure 41.

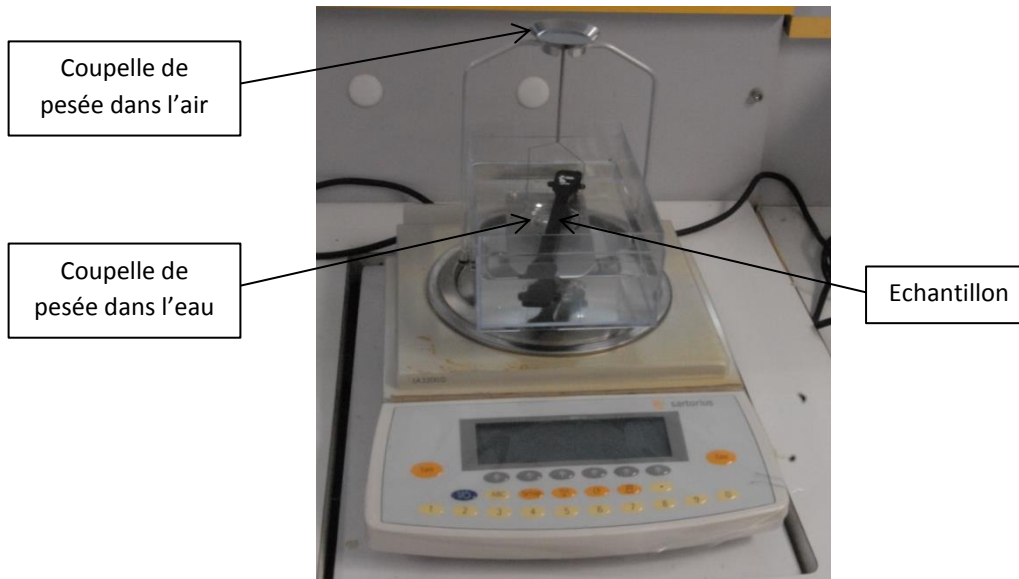


Figure 41 : Dispositif de pesée hydrostatique

Des coupes micrographiques ont été réalisées sur plusieurs éprouvettes lors de l'injection pour s'assurer de l'absence de porosités. La masse volumique s'obtient alors par Eq. 53.

$$\rho_{\text{échantillon}} = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}} \rho_{\text{eau}} \quad \text{Eq. 53}$$

La mesure de la section de la zone utile de chaque éprouvette est réalisée avec un pied à coulisse avant et après vieillissement. Trois mesures de l'épaisseur et de la largeur sont réalisées pour chaque éprouvette injectée.

#### 1.4. Protocole de mesure DSC

Des essais DSC sont menés sur tous les échantillons vieillis. Ils ont été systématiquement découpés au même emplacement dans les éprouvettes injectées et vieillis et ont une masse de l'ordre de 6mg (Cf. Figure 42). Ils sont représentatifs du matériau vieilli car ils sont découpés sur l'ensemble de l'épaisseur de l'éprouvette.

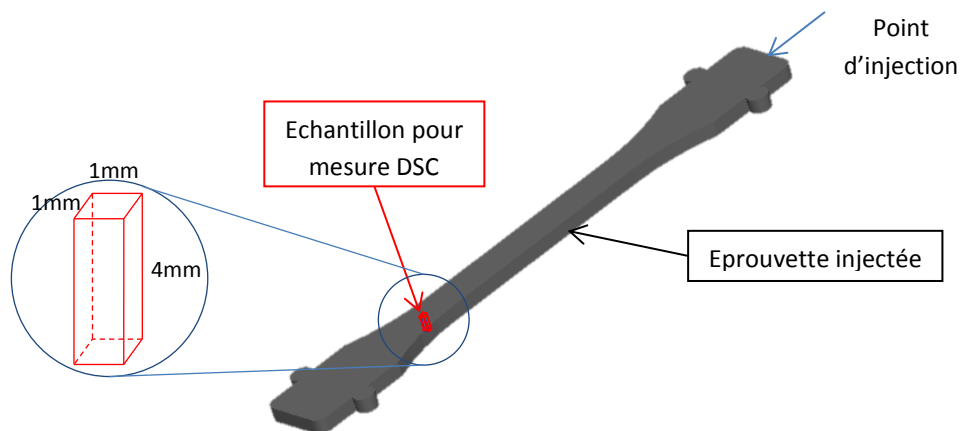


Figure 42 : Découpe des échantillons pour la mesure DSC

Le protocole de mesure, réalisée sous azote, est montré Figure 43. Il se compose d'une phase de montée de la température ambiante à 400°C pour analyser la fusion du matériau vieilli. La température est stabilisée pendant 5min pour annuler l'histoire thermique de l'échantillon puis une descente à -20°C/min est réalisée afin de cristalliser l'ensemble des échantillons de façon identique. Après 5min à 25°C, une seconde montée en température à 10°C/min est faite jusque 400°C pour analyser la fusion du matériau recristallisé.

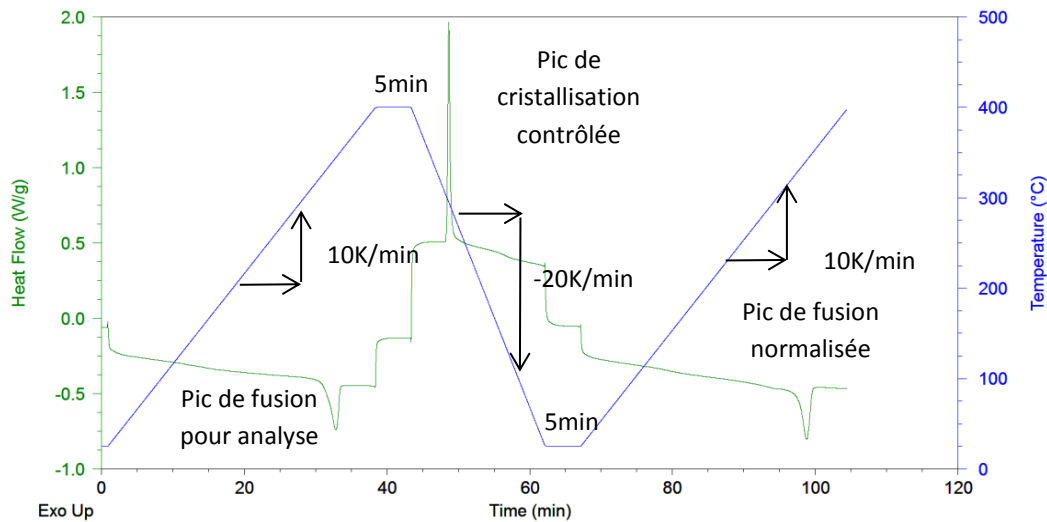


Figure 43 : Protocole d'essai DSC

Ce protocole a initialement été développé pour s'affranchir des erreurs liées au taux massique de fibres contenu dans les échantillons découpés [1]. Ici, le vieillissement affecte chimiquement le matériau qui ne peut se recristalliser à 100% lors du refroidissement.

Le taux de cristallinité est calculé sur les deux montées en température suivant Eq. 54 :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\omega \times \Delta H_0} \times 100 \quad \text{Eq. 54}$$

Où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion de l'échantillon,  $\omega$  est la part massique de matrice dans le matériau (60% dans notre cas) et  $\Delta H_0$  l'enthalpie de fusion du PEEK 100% cristallin [9] qui est prise à 130J.g<sup>-1</sup>.

### 1.5. Protocole de mesure DMA

La DSC ne permet pas d'obtenir sur notre matériau des mesures de températures de transition vitreuse fiables. Le saut de capacité calorifique massique ( $C_p$ ) est peu marqué et difficilement mesurable. Les essais dynamiques (DMA) permettent de capter plus aisément la transition vitreuse [79]. Ils sont réalisés à 1Hz sur une Perkin Elmer DMA 8000 en flexion 3 points encastés avec un balayage en température entre 25°C et 300°C à 5°C/min. Un déplacement de 0,05mm permet d'obtenir des résultats dans la zone de viscoélasticité linéaire (Annexe G). En raison de la faible capacité de la machine (10N), des éprouvettes de faible épaisseur représentatives du matériau sont prélevées dans les éprouvettes injectées et vieilles (Cf. Figure 44 et Figure 45). Pour avoir des modules dynamiques comparables à ceux que l'on obtiendrait en traction, les courbes de module de stockage sont décalées verticalement de manière à correspondre aux valeurs de module élastique à 23°C déterminées par essais de traction [80].

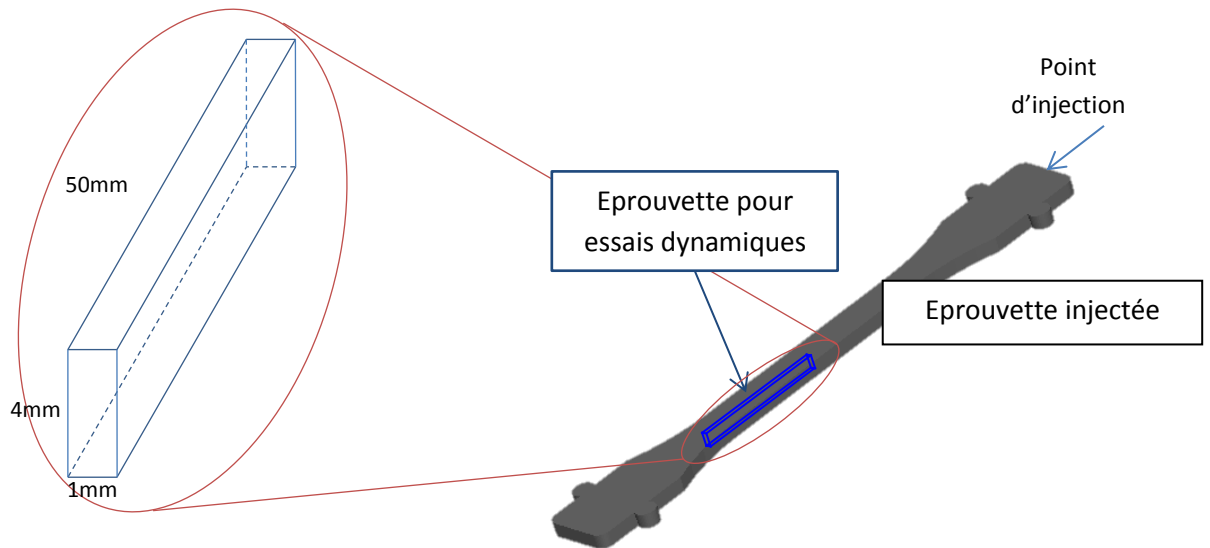


Figure 44 : Découpe des échantillons pour la mesure DMA

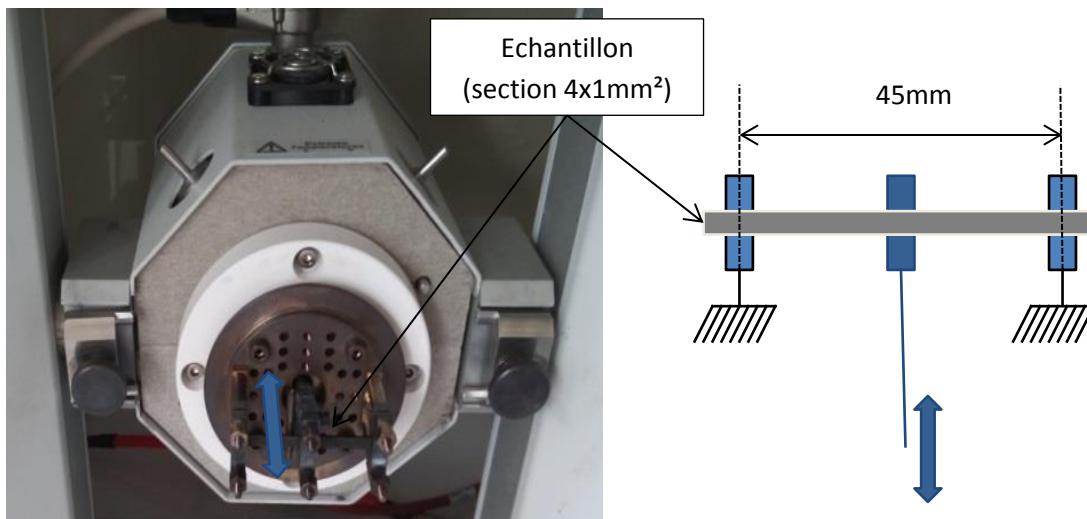


Figure 45 : Dispositif expérimental pour les essais dynamiques en flexion 3 points encastrés

Ce type d'essais permet d'accéder au module de stockage, au module de perte et au facteur de perte (défini comme le rapport du module de perte sur le module de stockage). La température de transition vitreuse peut alors être déterminée comme la température de pic du facteur de perte ou comme la température au début de la baisse de module de stockage comme le montre la Figure 46.

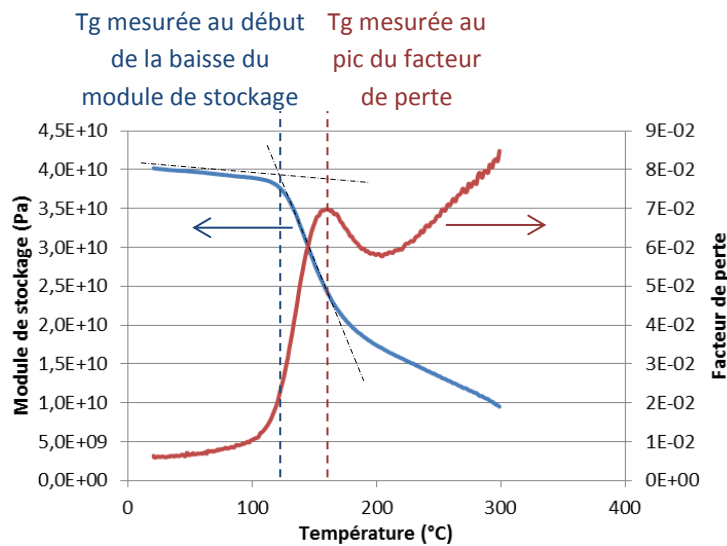


Figure 46 : Méthodes de mesure de la température de transition vitreuse

## 1.6. Protocole de caractérisation mécanique

L'objectif des essais mécaniques est de mesurer les propriétés mécaniques usuelles obtenues en traction (module d'élasticité, contrainte et déformation à rupture) ainsi que les paramètres de plasticité et d'endommagement. Toutes ces propriétés sont mesurées à température ambiante, 150°C et 250°C (i.e. en dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse).

Deux types d'essais sont donc réalisés pour chaque température (voir Figure 47) :

- Des essais monotones pour mesurer le module élastique, la déformation et la contrainte à rupture. Le module est la pente de la courbe de traction (mesurée entre 1MPa et 5MPa pour l'ensemble des essais pour s'assurer de la linéarité de la courbe quelle que soit la température de l'essai).
- Des essais avec relâchements élastiques pour mesurer, outre les propriétés usuelles susmentionnées, l'initiation et l'évolution de la plasticité et de l'endommagement. 7 points de mesure sont réalisés dont 1 dans la zone linéaire de la courbe de traction monotone. L'endommagement est calculé à partir du 1<sup>er</sup> et du i<sup>ème</sup> module sécant suivant l'équation Eq. 55 :

$$d = 1 - \frac{E_i}{E_1} \quad \text{Eq. 55}$$

Cette méthode a été proposée pour pallier aux incertitudes importantes sur la détermination du module élastique [81] conduisant à du bruit sur la mesure de l'endommagement. La déformation résiduelle  $\varepsilon^p_i$  est mesurée à la fin de la décharge.

Ces essais sont pilotés en vitesse de déplacement imposée (1mm/min) ce qui donne une vitesse de déformation de  $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour les éprouvettes injectées et de  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  pour les éprouvettes découpées. Les essais ont été menés sur une machine INSTRON 100kN pour les essais à température ambiante et à 150°C pour les éprouvettes vieillies à 320°C et 300°C. Le reste des essais a été mené sur une MTS250kN. La mesure de la déformation est réalisée avec un extensomètre INSTRON 8862 ou MTS 634.33F-01 ayant une base de 25mm.

Pour les essais à hautes températures (150°C et 250°C), le protocole inclus une stabilisation en température du montage (enceinte, mors et rallonges) pendant 1h. L'éprouvette est ensuite maintenue 30min dans l'enceinte avant de lancer l'essai. Ainsi, on s'assure que l'éprouvette soit à la température de consigne (Cf. Annexe A).

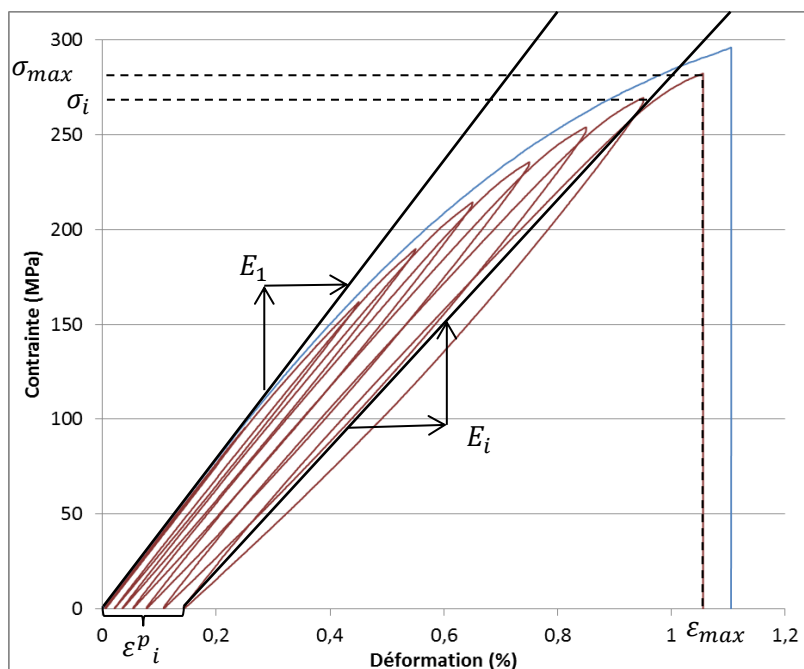


Figure 47 : Propriétés mesurées par essais de traction monotones et avec relâchements élastiques (ici, à 23°C)

## 2. Evolution des propriétés physico-chimiques

### 2.1. Masse, densité et section

L'évolution de la masse, de la densité et de la section des éprouvettes est montrée Figure 48. La perte de masse des échantillons ne varie pas significativement (inférieur à 1,5%) pour les temps de vieillissement les plus courts (jusqu'à 8 jours à 320°C, 24 jours à 300°C, 64 jours à 280°C et 360 jours à 250°C). Pour les temps plus longs, elle augmente pour atteindre 7% pour les échantillons vieillis à 320°C pendant 32 jours, 16,5% pour ceux vieillis à 300°C pendant 96 jours et 23% pour ceux vieillis à 280°C pendant 576 jours. La densité du matériau augmente dès lors que le matériau est vieilli : on note une augmentation de l'ordre de 0,5% pour les 3 premiers lots d'éprouvettes vieillis à 320°C, 300°C et 280°C. Pour les temps les plus longs, la densité augmente jusqu'à 1,2% de la densité initiale. La réduction de section suit les mêmes tendances que la baisse de masse (peu d'évolution à court terme puis baisse importante). Cette réduction de section est la conséquence d'une dégradation de la surface du matériau qui devient pulvérulente.



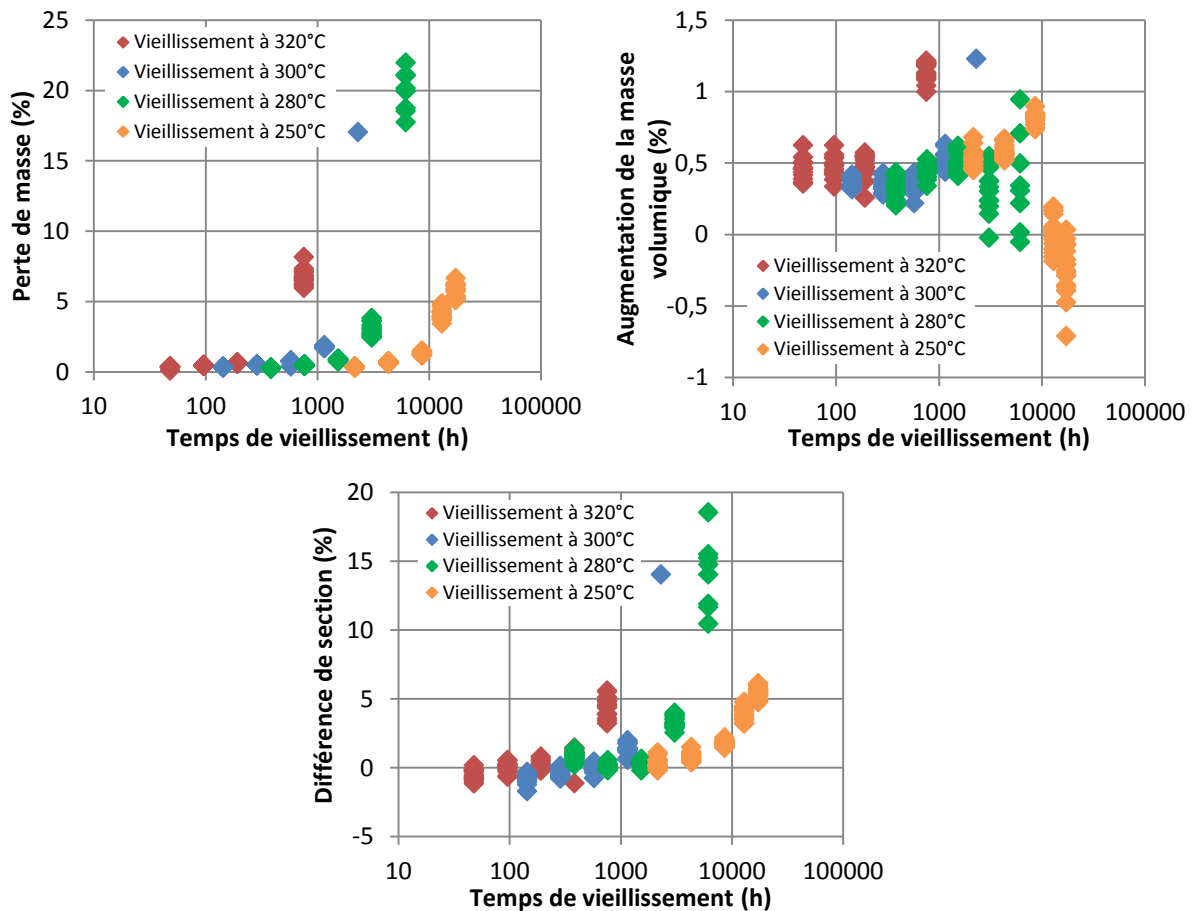


Figure 48 : Perte de masse, évolution de la masse volumique et de la section des éprouvettes après vieillissement à 320°C (rouge), à 300°C (bleu), à 280°C (vert) et à 250°C (orange)

L'observation de cette poudre qui se forme en surface révèle (Cf. Figure 49) qu'il s'agit uniquement de fibres de carbones nues. La matrice PEEK s'est totalement dégradée et transformée en composés volatiles. La matrice qui a une masse volumique située entre  $1,2626\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  et  $1,4006\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  et les fibres qui ont une masse volumique de l'ordre de  $1,8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  expliquent également l'envolée de la masse volumique qui coïncide avec la perte de masse et la diminution de section.

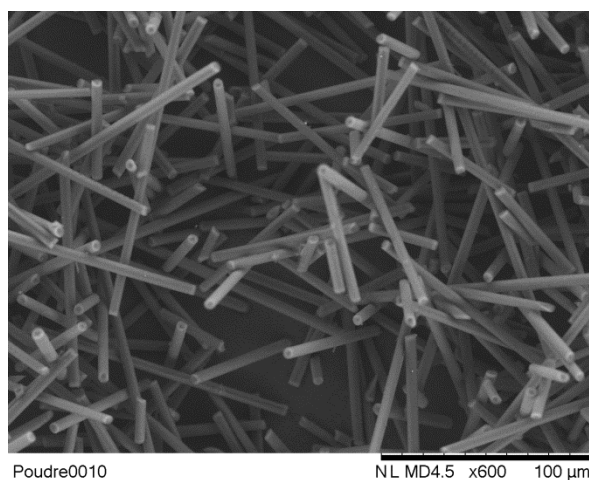


Figure 49 : Observation MEB de la pulvérulence

## 2.2. Evolution de la cristallinité

Les thermogrammes obtenus lors de la première montée en température montrent que la morphologie cristalline évolue avec la température de vieillissement. Après vieillissement à 320°C, il n'y a pas d'apparition de pic secondaire : le pic de fusion principal se décale vers les températures faibles. Après vieillissement à 300°C, 280°C ou 250°C, un ou plusieurs pics de fusion secondaires (de température de fusion plus faible) apparaissent en plus du pic de fusion principal. Les pics de fusion secondaires, apparaissant initialement au-dessus de la température de vieillissement, progressent avec le temps de vieillissement vers les températures hautes tandis que le pic de fusion principal se décale vers les températures basses. A plus long terme, les températures de fusion des pics augmentent avec le temps de vieillissement. De plus, la largeur des pics tendent à diminuer avec le temps de vieillissement en même temps que leur amplitude augmente.

Lors de la seconde montée en température, les thermogrammes ne montrent plus qu'un pic de fusion. Ce pic de fusion se décale vers les températures faibles lorsque le temps de vieillissement augmente. Ce décalage se fait d'autant plus rapidement que les températures de vieillissement sont élevées. On note pour les temps les plus longs et pour les températures les plus faibles un étalement du pic de fusion.

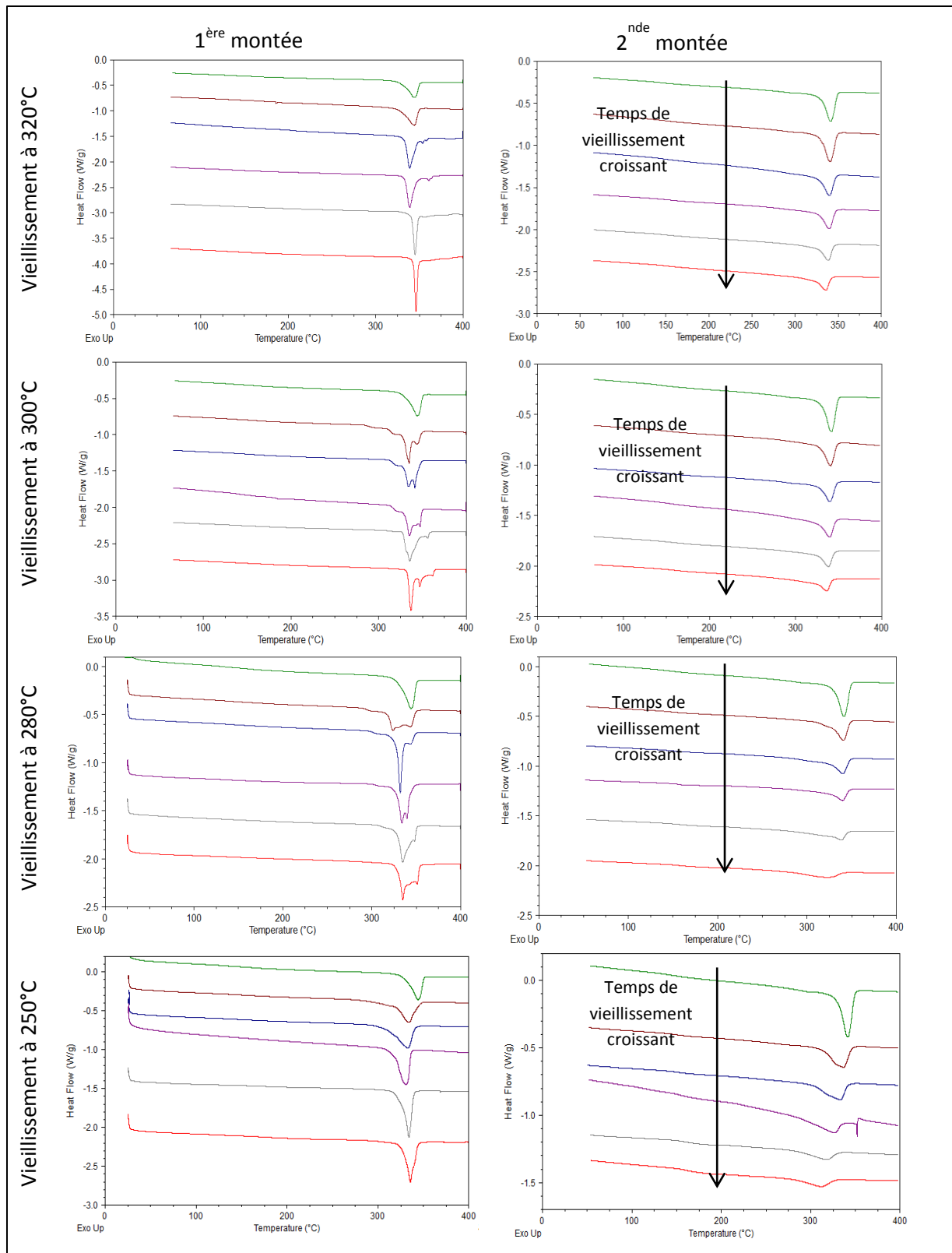


Figure 50 : Thermogrammes DSC obtenus pour les deux phases d'analyse pour les différentes conditions de vieillissement

Outre la morphologie cristalline, le taux de cristallinité évolue. Sans vieillissement, le taux de cristallinité est de 32% (ce qui est cohérent avec la masse volumique mesurée  $1,46\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Après vieillissement, il augmente pour atteindre une valeur avoisinant les 45% (qui devrait provoquer une

augmentation de la masse volumique de 0,9% alors que l'augmentation de masse volumique mesurée est de 0,4%). Pour les deux temps de vieillissement les plus longs à 320°C, il décroît vers 33%. Pour les autres températures de vieillissement, il reste constant autour de 45%.

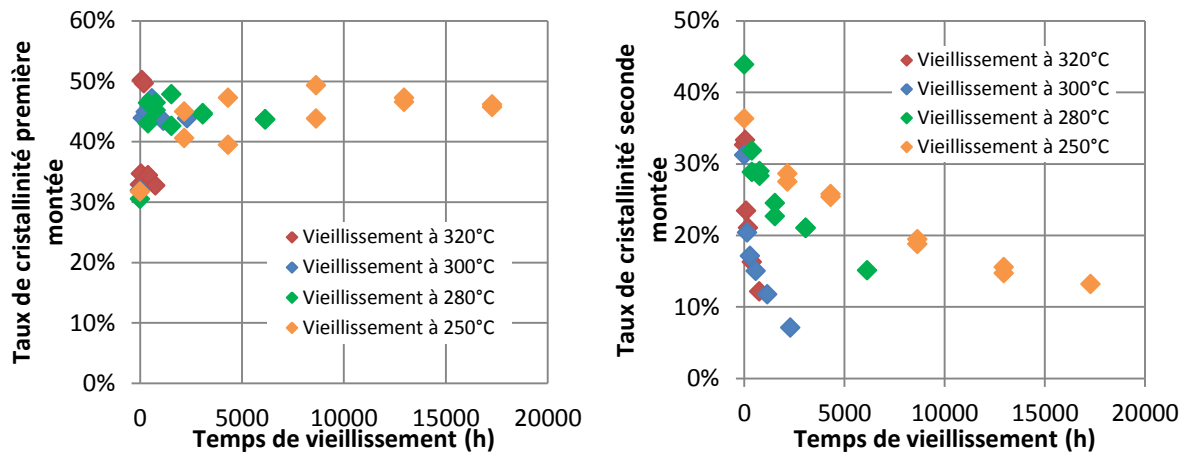


Figure 51 : Evolution de la cristallinité avec le vieillissement lors de la première fusion (à gauche) et lors de la seconde fusion (à droite) après vieillissement à 320°C (rouge), à 300°C (bleu), à 280°C (vert) et à 250°C (orange)

Le taux de cristallinité obtenu après fusion et recristallisation contrôlée est inchangé pour l'échantillon non vieilli. Il diminue en revanche avec le temps de vieillissement quelle que soit la température. Ceci montre l'irréversibilité des phénomènes qui se produisent lors du vieillissement et permettent de comparer l'évolution de ces phénomènes irréversibles en fonction du vieillissement.

### 2.3. Evolution de la $T_g$

Le vieillissement fait augmenter le module de stockage au-dessus de  $T_g$  et diminue le facteur de perte (voir Figure 52). Ceci est signe d'une baisse de la viscoélasticité du matériau [79,82] et est d'autant plus marqué que la température est supérieure à la température de transition vitreuse. Pour les températures de vieillissement de 280°C et 250°C, une transition secondaire apparaît sur la courbe de module de stockage au-dessus de la température de vieillissement. Notons, qu'elle n'est observable que pour ces températures de vieillissement car le balayage en température n'excède pas 300°C. Cette transition se décale vers les températures élevées lorsque le temps de vieillissement augmente pour finalement disparaître des courbes. Cette transition est non seulement visible sur le module de stockage mais également sur le facteur de perte.

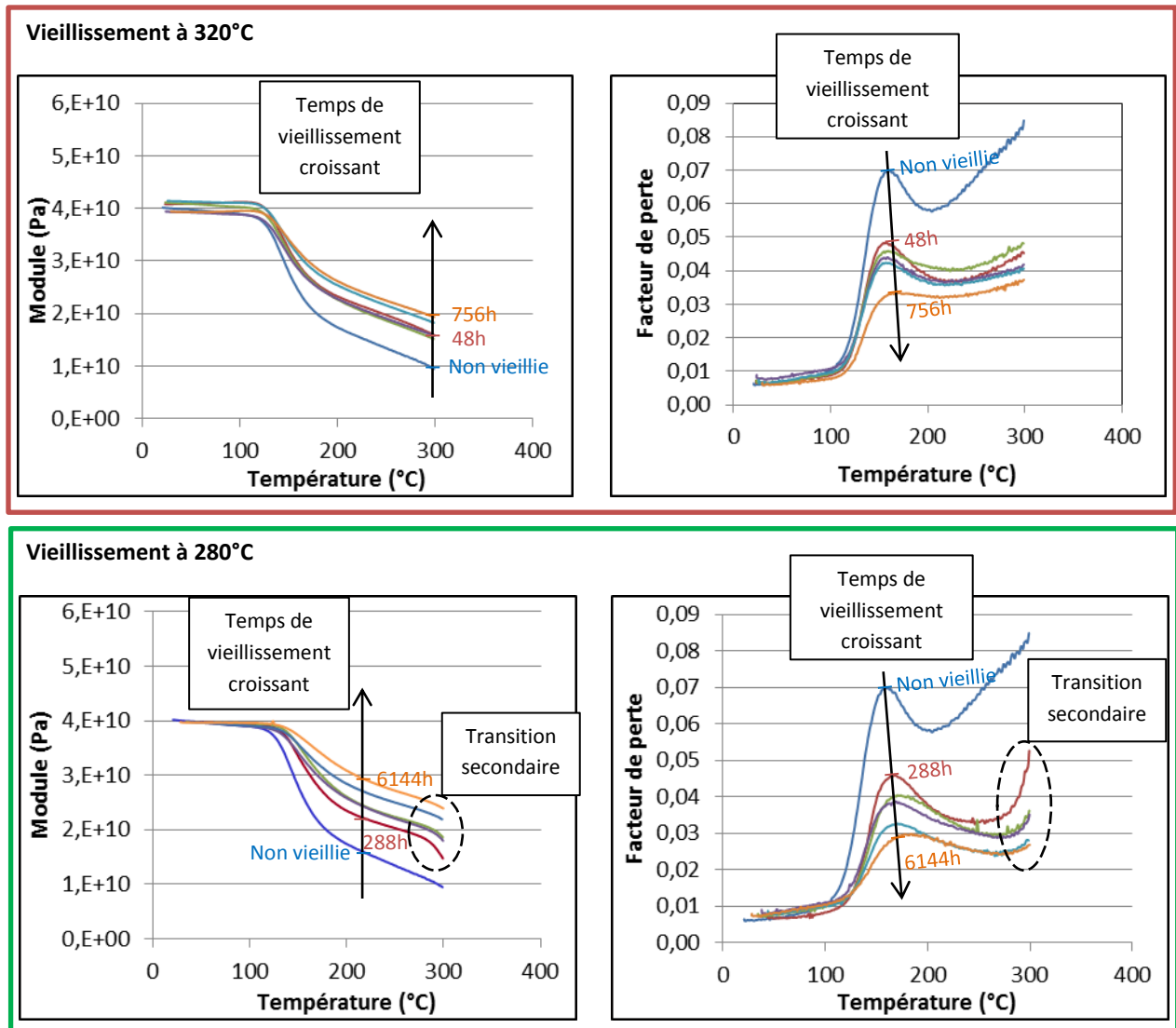


Figure 52 : Evolution du module de stockage et du facteur de perte après vieillissement à 320°C et 280°C

Une tendance à l'augmentation de  $T_g$  est marquée pour toutes les températures de vieillissement et quelle que soit la méthode de mesure utilisée. Cette augmentation est d'autant plus marquée que la température de vieillissement est faible et les temps longs. Les résultats demeurent bruités et une analyse quantitative est rendue difficile. Cependant, cette augmentation de  $T_g$  corrobore le fait que le vieillissement bloque les chaînes macromoléculaires (recristallisation et réticulation). Cette augmentation, malgré la stabilisation du taux de cristallinité vue précédemment, permet de montrer l'existence des deux phénomènes (recristallisation et réticulation).

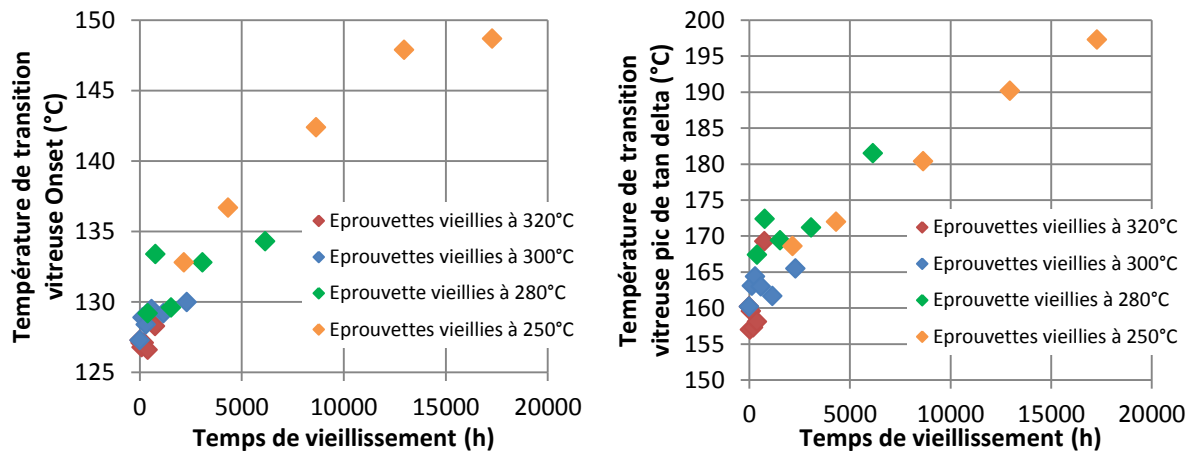


Figure 53 : Evolution de la Tg mesurée au point d'inflexion du module de stockage (à gauche) et sur le pic de tan  $\delta$  (à droite) sur des échantillons vieillis à 320°C (rouge), à 300°C (bleu), à 280°C (vert) et à 250°C (orange)

## 2.4. Bilan des paramètres physico-chimiques après vieillissement

L'étude des propriétés physico-chimiques a montré que le vieillissement provoque :

- Une augmentation de la masse volumique dès les premiers temps de vieillissement qui peut être liée à l'augmentation de cristallinité ;
- Une évolution de la morphologie cristalline qui influence directement la réponse élastique dépendante du temps et de la température ;
- Une réticulation des chaînes qui réduit le caractère viscoélastique du matériau au-dessus de  $T_g$  ;
- Une perte de masse liée à la volatilisation de la matrice en surface qui provoque une modification de la masse volumique sur le plus long terme (après 8 jours à 320°C, 24 jours à 300°C, 48 jours à 280°C et 360 jours à 250°C).

Enfin, une réduction de la section des éprouvettes due à la volatilisation de la matrice a été observée. Dans la suite, le comportement du matériau est observé et les propriétés mesurées seront calculées en utilisant la section des éprouvettes vieilles pour ne pas tenir compte de cet effet de structure.

## 3. Evolution du comportement mécanique quasi-statique en température

### 3.1. Comportement à température ambiante (en dessous de la température de transition vitreuse)

Les courbes de traction monotone des éprouvettes vieilles à 320°C pendant jusque 32 jours obtenues à température ambiante sont données Figure 54.

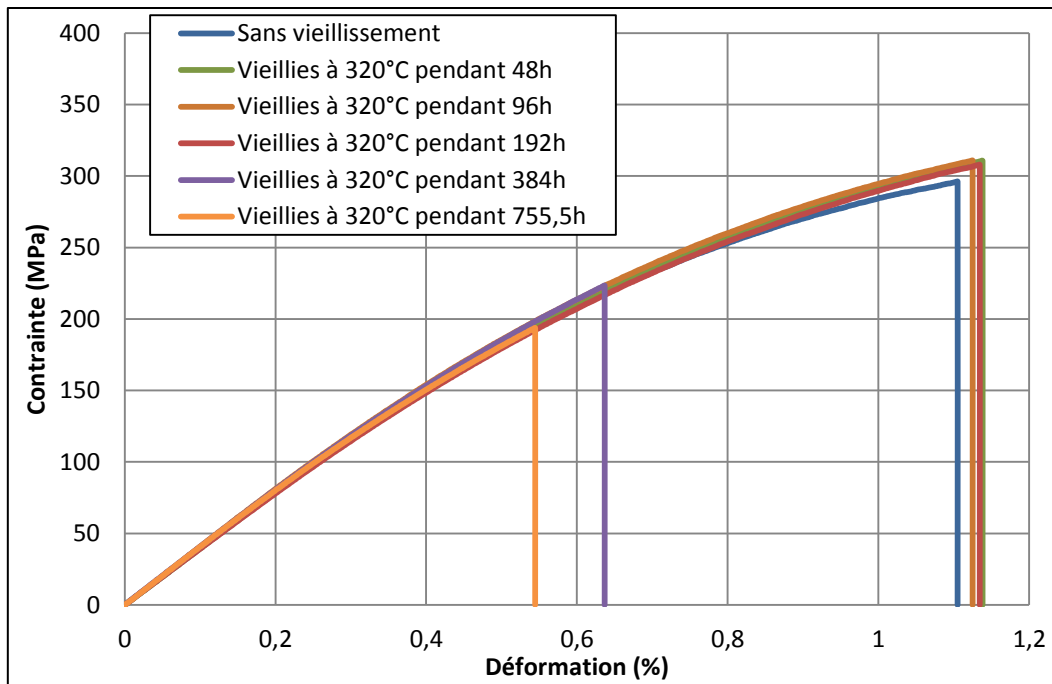


Figure 54 : Courbes de traction des éprouvettes non vieilles et vieilles à 320°C pendant 48h, 96h, 192h, 384h et 755,5h

Le matériau présente un comportement identique : quel que soit le temps de vieillissement, les courbes de traction se superposent et seule la déformation, donc la contrainte, à rupture diffère. Pour un vieillissement de 2, 4 et 8 jours, la déformation et par conséquent la contrainte à rupture augmentent (elles passent respectivement de 1,10% à 1,13% et de 293MPa à 307MPa). Pour les temps de vieillissement plus longs (16 et 32 jours) la déformation diminue drastiquement (jusqu'à atteindre 0,54%) ce qui entraîne une chute de la contrainte à rupture (189MPa).

Les valeurs de module, contrainte à rupture et déformation à rupture mesurées à température ambiante sont présentées pour l'ensemble des conditions de vieillissement Figure 55. Le module élastique ne varie pas de manière significative avec le vieillissement et ce, quels que soient la température et le temps de vieillissement. Il oscille autour de 40GPa. Les évolutions de déformation et contrainte à rupture sont similaires pour les 4 températures de vieillissement : il y a une augmentation à court terme, puis une baisse rapide à plus long terme. Le temps de vieillissement où se situe le début de cette baisse de la contrainte à rupture varie en fonction de la température de vieillissement. Il est d'autant plus long que la température de vieillissement est faible (8 jours à 320°C, 24 à 300°C, 32 à 280°C et 90 à 250°C).

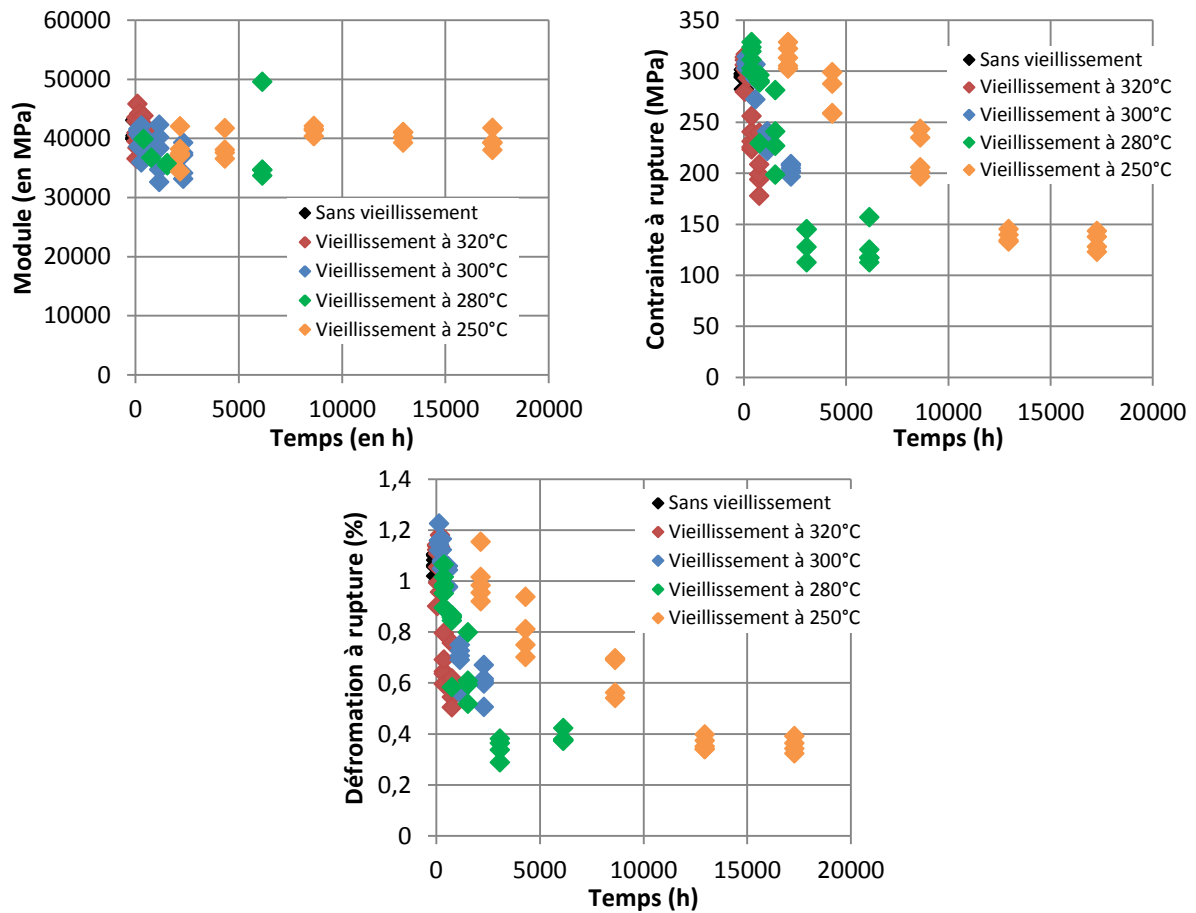


Figure 55 : Module élastique, contrainte et déformation à rupture mesurés à température ambiante sur les éprouvettes injectée après vieillissement à 320°C (rouge), à 300°C (bleu), à 280°C (vert) et à 250°C (orange)

## 3.2. Comportement au-dessus de la température de transition vitreuse

### 3.2.1. Essais à 150°C

Les courbes de traction obtenues à 150°C après vieillissement à 320°C sont montrées dans la Figure 56 ci-après :



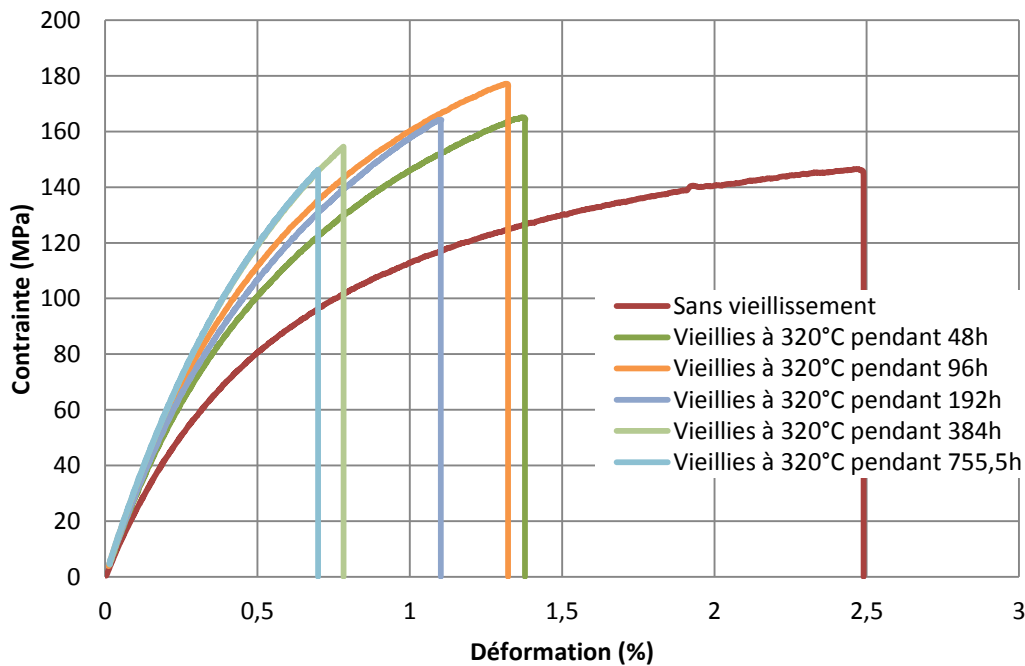


Figure 56 : Courbes de traction obtenues à 150°C sur les éprouvettes non vieilles et vieilles à 320°C pendant 48h, 96h, 192h, 384h et 755,5h

Le temps de vieillissement rend le matériau plus rigide (son module passe de 27GPa sans vieillissement à 32GPa après 32 jours de vieillissement) et moins ductile (dans le même temps sa déformation à rupture passe de 2,3% à 0,7%). Sa contrainte à rupture augmente à court terme (de 140MPa sans vieillissement, elle atteint 170MPa après 8 jours de vieillissement à 320°C) puis diminue à plus long terme (pour atteindre 142MPa après 32 jours de vieillissement). Le comportement mécanique semble se stabiliser pour les temps de vieillissement les plus longs. De la même manière que pour les essais à température ambiante, une fois le comportement stabilisé, c'est la déformation à rupture qui diminue.

Comme le montre la Figure 57, ces observations sont valables quelle que soit la température de vieillissement. On notera que le module d'élasticité augmente rapidement puis tend vers une valeur limite qui est d'autant plus élevée que la température de vieillissement est basse : il atteint 32GPa après vieillissement à 320°C et jusque 40GPa après vieillissement à 250°C. En revanche, il baisse pour les temps de vieillissement les plus longs (6144h de vieillissement à 280°C et 17280h à 250°C). On peut également noter que la valeur maximale de la contrainte à rupture dépend de la température de vieillissement (170MPa après vieillissement à 320°C, 178MPa à 300°C, 191MPa à 280°C et 205MPa à 250°C). La déformation à rupture est d'autant plus faible que la température de vieillissement est basse (0,7% après vieillissement à 320°C, 0,62% à 300°C, 0,34% à 280°C).

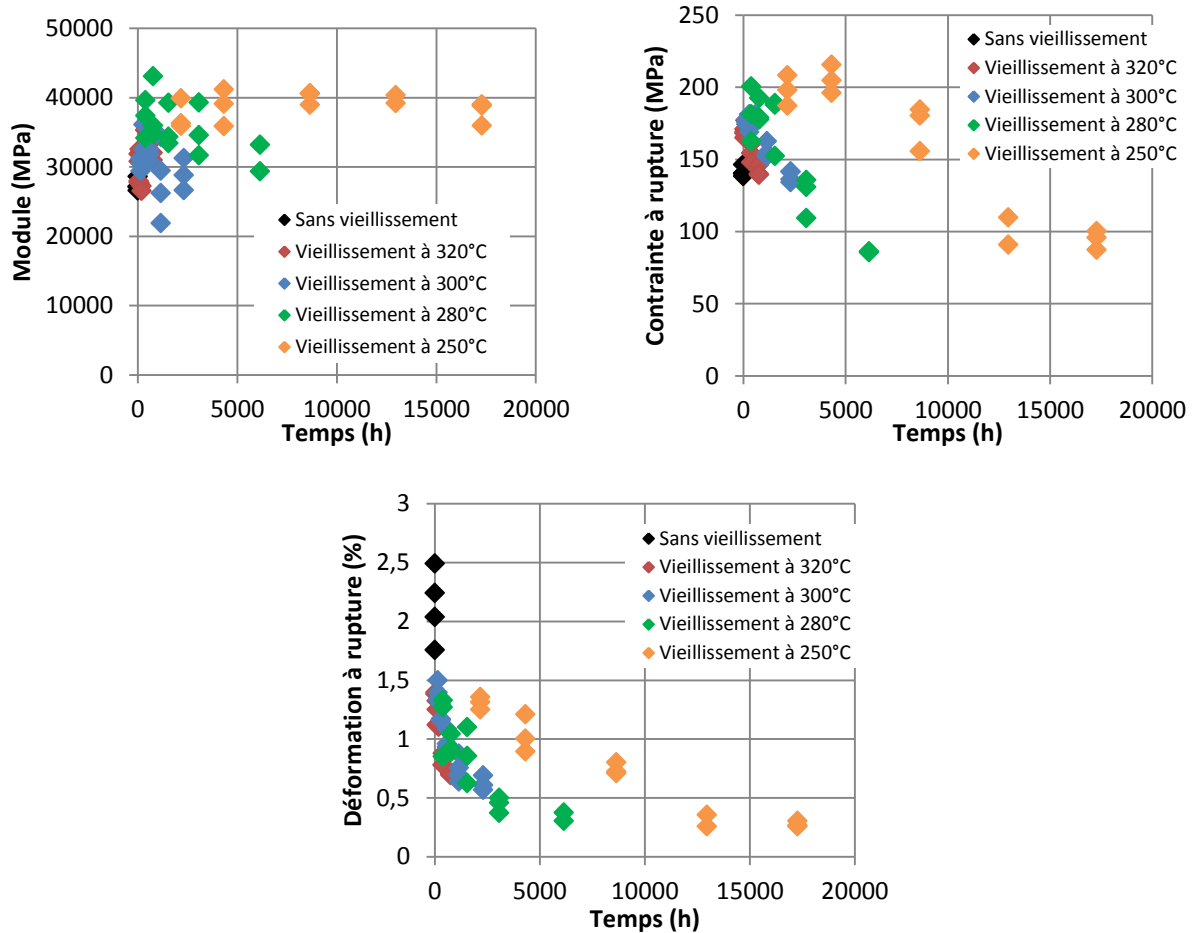


Figure 57 : Module élastique, contrainte et déformation à rupture mesurés à 150°C sur les éprouvettes injectées sans vieillissement (noir) et après vieillissement à 320°C (rouge), à 300°C (bleu), à 280°C (vert) et à 250°C (orange)

L'évolution des paramètres de plasticité et d'endommagement est montrée Figure 58. L'endommagement est retardé et ralenti avec le vieillissement : son initiation se fait à une contrainte plus élevée et son évolution est moins rapide. En revanche, l'influence des conditions de vieillissement (temps et températures) n'est *a priori* pas significative.

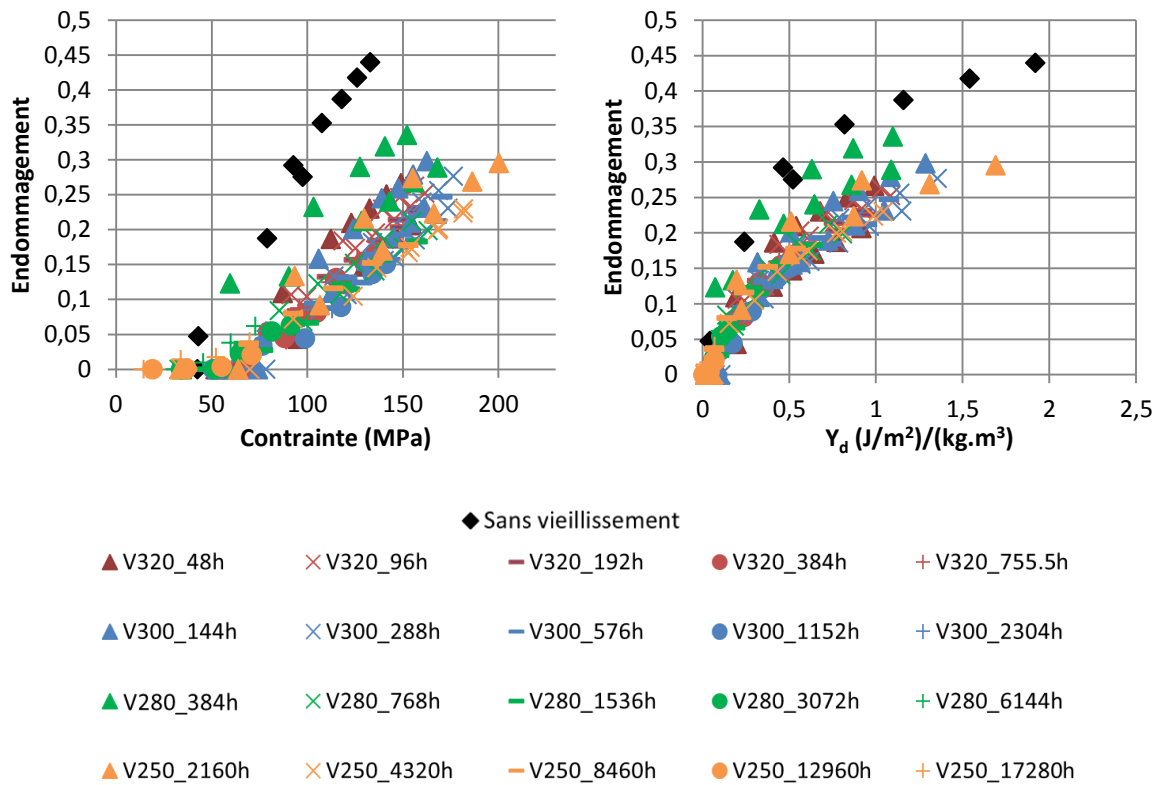


Figure 58 : Evolution de l'endommagement en fonction de la contrainte de traction appliquée ou du taux de restitution de densité d'énergie pour les différentes conditions de vieillissement

De manière à pouvoir introduire l'endommagement dans le code de calcul Abaqus, il est nécessaire de définir l'évolution de l'endommagement en fonction du taux de restitution de densité d'énergie  $Y_d$  [23] :

$$Y_d = \frac{1}{2} \frac{\sigma_i^2}{E_i(1 - d_i)^2} \quad \text{Eq. 56}$$

L'évolution de l'endommagement peut ensuite être décrite par une loi logarithmique (Cf. Eq. 57). Dans cette loi, les paramètres  $d_0$  et  $\alpha_d$  représentent l'endommagement lorsque le taux de restitution d'énergie est unitaire et la vitesse de développement de l'endommagement. Le seuil d'endommagement est un paramètre qui peut être calculé à partir de  $d_0$  et  $\alpha_d$  et qui représente l'énergie nécessaire pour produire le premier endommagement dans le matériau. L'évolution du seuil d'endommagement et des paramètres  $d_0$  et  $\alpha_d$  est montré Figure 59.

$$d = d_0 + \alpha_d \cdot \ln(Y_d) \quad \text{Eq. 57}$$

L'endommagement évolue avec le vieillissement : le temps de vieillissement pour une température donnée entraîne la diminution de la vitesse d'apparition de l'endommagement. En revanche, l'augmentation du seuil d'endommagement qui est marquée après vieillissement à 320°C et 300°C ne l'est plus après vieillissement à 280°C et 250°C. Pour ces deux derniers cas, il n'y a pas d'évolution significative du seuil d'endommagement. Néanmoins, il est clair que comme le module élastique augmente, la contrainte nécessaire pour créer le premier endommagement est plus élevée.

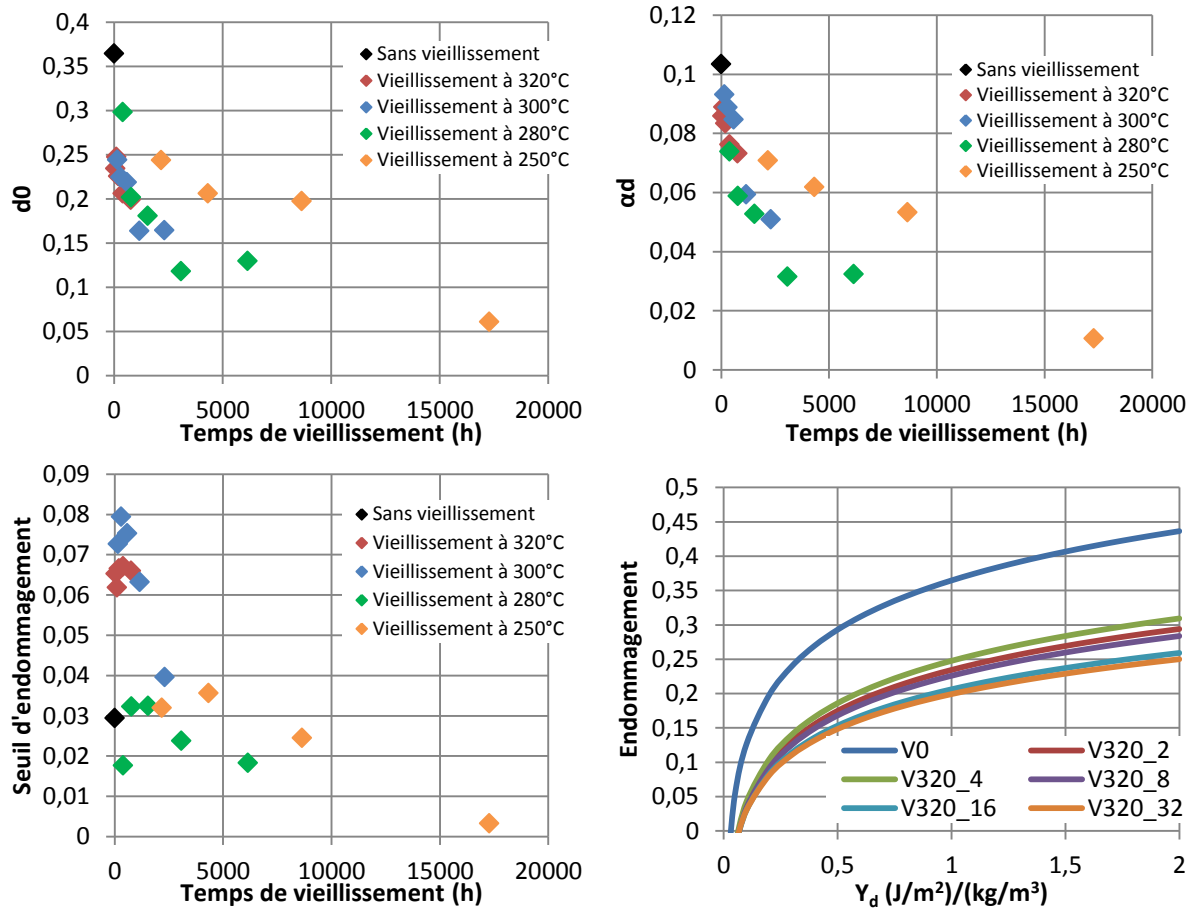


Figure 59 : Evolution des paramètres de la loi d'endommagement et du seuil d'endommagement sans vieillissement (noir) et après vieillissement à 320°C (rouge), 300°C (bleu), 280°C (vert) et 250°C (orange) et cas d'application sur les résultats obtenus après vieillissement à 320°C

La plasticité est également influencée par le vieillissement. La Figure 60 montre l'évolution de la déformation résiduelle en fonction de la contrainte appliquée. Le vieillissement entraîne une augmentation du seuil de plasticité à 0,02% (qui passe de 36MPa sans vieillissement à 54MPa après vieillissement de 2 jours à 320°C). De plus, l'apparition de la plasticité est ralentie par le vieillissement.

Il est possible de décrire l'évolution de la plasticité avec la loi suivante :

$$R(\varepsilon_p) = R_0 + R_{ult} [1 - \exp(-\gamma \cdot \varepsilon_p)] \quad \text{Eq. 58}$$

avec  $R_0$  la limite élastique,  $R_{ult}$  la différence entre la limite élastique et la contrainte à rupture,  $\gamma$  un paramètre qui régit la rapidité d'évolution de l'écrouissage et  $\varepsilon_p$  la déformation résiduelle.

La Figure 61 montre l'évolution des paramètres en fonction du vieillissement.  $R_0$  donne des tendances différentes en fonction de la température de vieillissement : il augmente pour les vieillissements à 320°C et 300°C mais est nul pour les vieillissements à 280°C et 250°C. Ceci est dû à des effets de bords lors de l'identification des paramètres. Plutôt que  $R_0$ , il a été choisi comme critère de limite élastique la contrainte conduisant à une déformation résiduelle de 0,02%. Cette limite élastique est plus représentative et augmente avec le vieillissement. Elle augmente avec le temps de vieillissement. Plus la température est élevée, plus la limite élastique est importante. De même,  $R_{ult}$

augmente avec le temps et la température de vieillissement. Enfin, le développement de la plasticité est ralenti par le vieillissement.

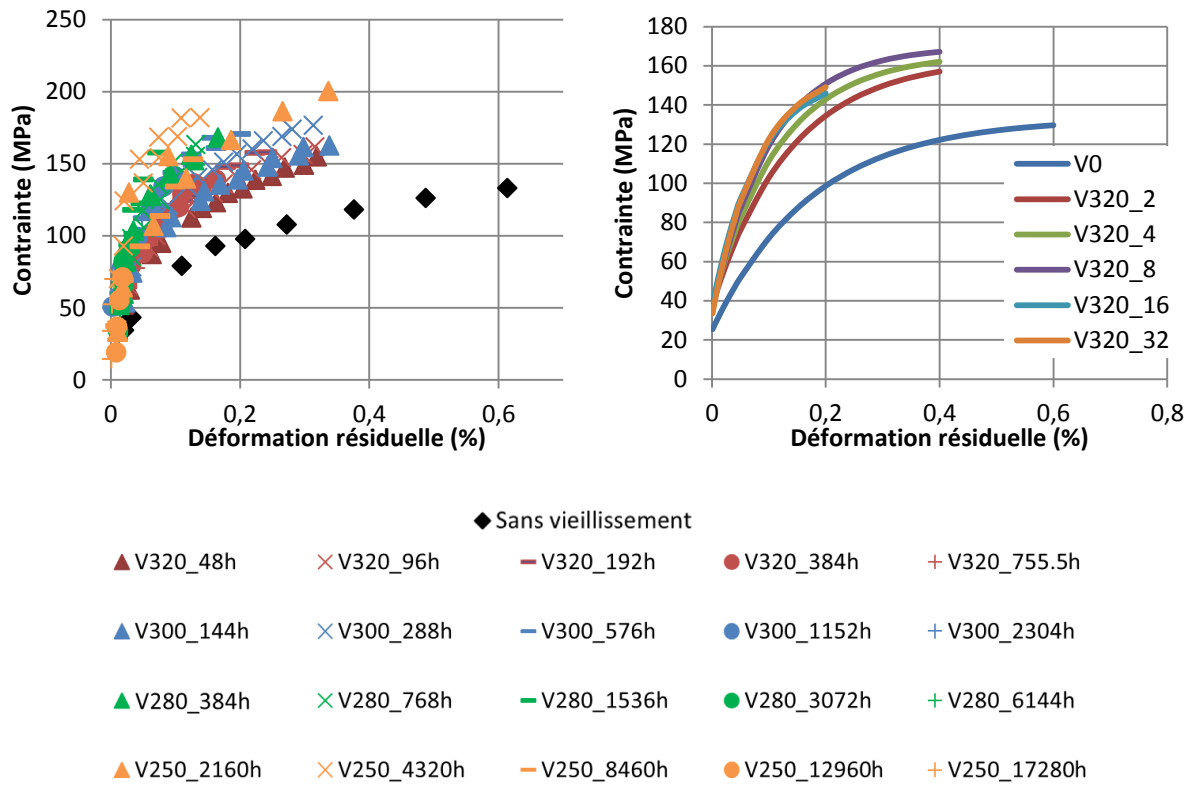


Figure 60 : Evolution de la plasticité avec le vieillissement et identification des courbes de plasticité sur les éprouvettes vieilles à 320°C

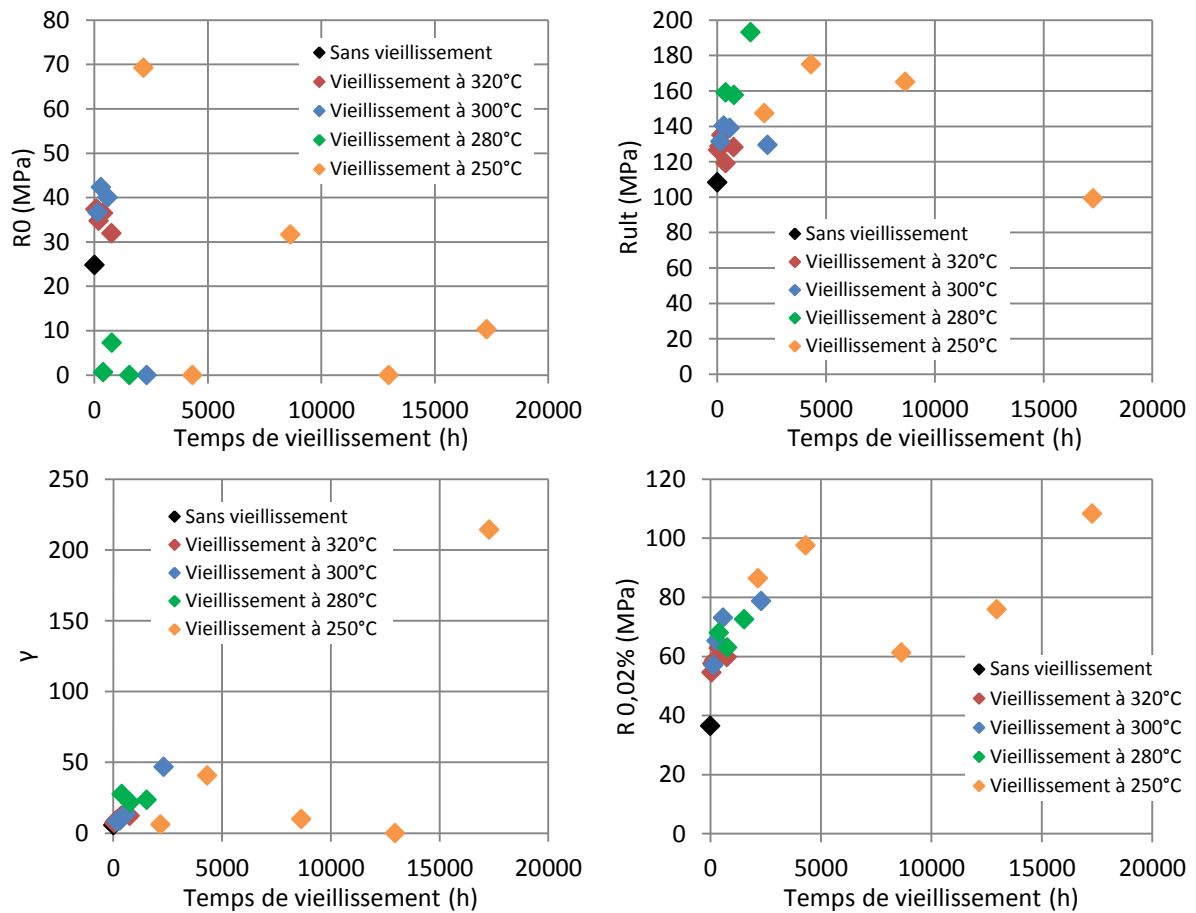


Figure 61 : Evolution des paramètres de la loi de plasticité et du seuil de plasticité mesurés à 150°C sur les éprouvettes injectées sans vieillissement (noir) et après vieillissement à 320°C (rouge), à 300°C (bleu), à 280°C (vert) et à 250°C (orange)

### 3.2.2. Essais à 250°C

#### 3.2.2.1. Éprouvettes injectées

Les courbes de traction obtenues à 250°C sur les éprouvettes injectées après vieillissement à 320°C sont montrées Figure 62.

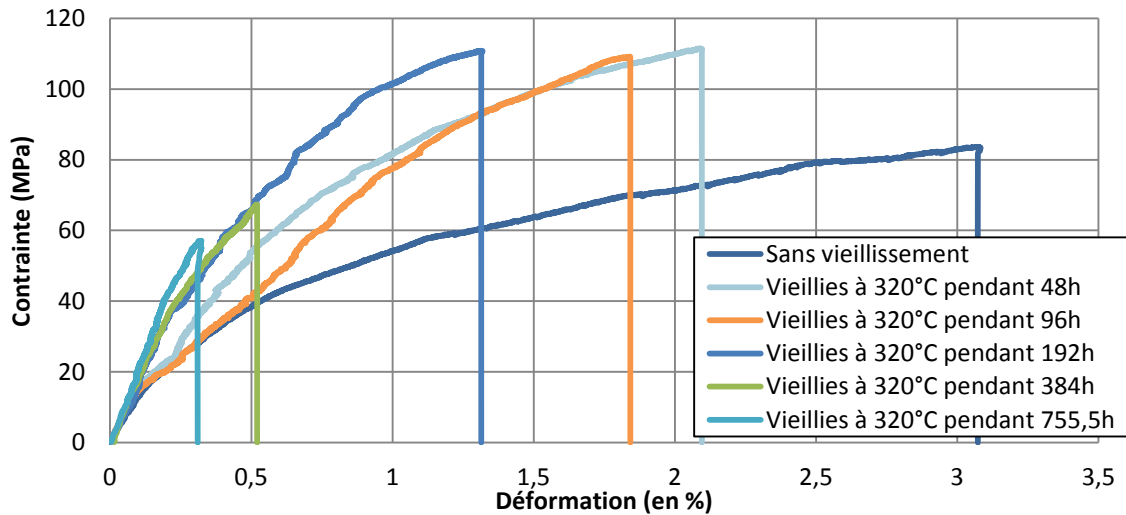


Figure 62 : Courbes de traction obtenues à 250°C sans vieillissement et après vieillissement à 320°C pendant 2, 4, 8, 16 et 32 jours

Similairement à ce qui a été vu précédemment pour les essais à 150°C, le vieillissement rend le matériau plus rigide et moins ductile. Il devient plus résistant à court terme puis se dégrade à plus long terme. La baisse de contrainte à rupture se produit néanmoins plus tardivement à 250°C qu'à 150°C après les vieillissements à 280°C et 250°C (Figure 63).

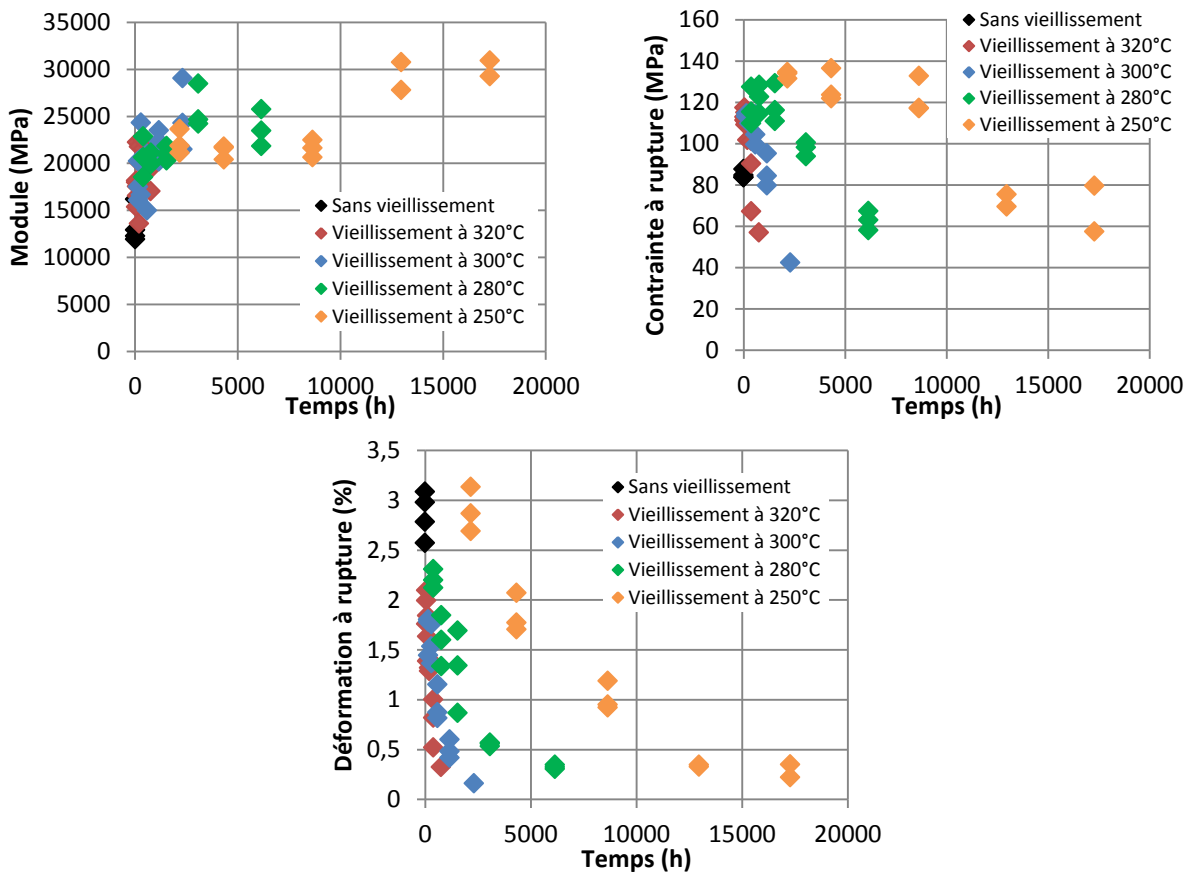


Figure 63 : Module élastique, contrainte et déformation à rupture mesurés à 250°C sur les éprouvettes injectées sans vieillissement (noir) et après vieillissement à 320°C (rouge), à 300°C (bleu), à 280°C (vert) et à 250°C (orange)

Concernant l'endommagement et la plasticité (Figure 64 et Figure 65), les résultats sont bruités. Néanmoins, une influence du vieillissement est notée au niveau de la plasticité. Le vieillissement ralentit le développement de la plasticité et le seuil de plasticité à 0,02% augmente.

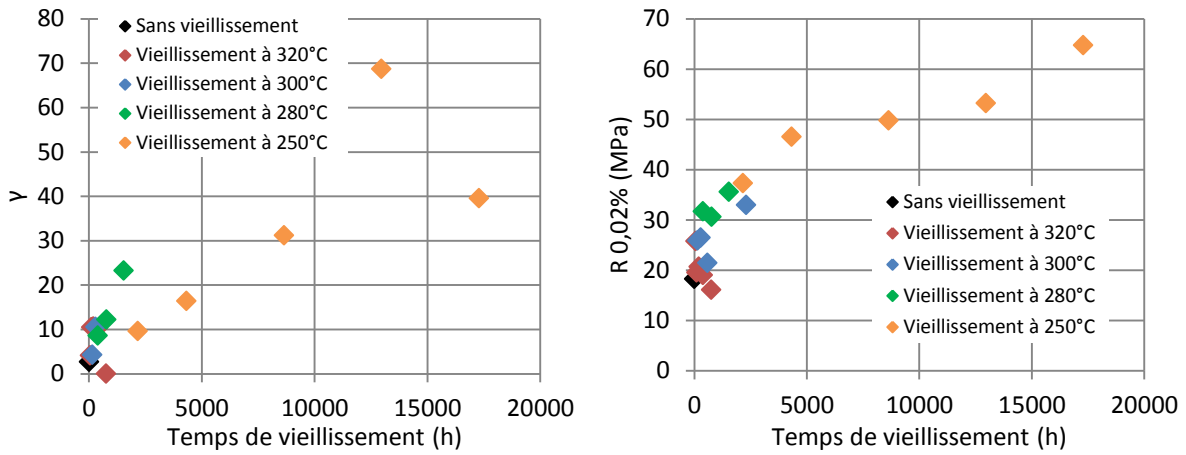


Figure 64 : Evolution des paramètres de la loi de plasticité sans vieillissement (noir) et après vieillissement à 320°C (rouge), à 300°C (bleu), à 280°C (vert) et à 250°C (orange)

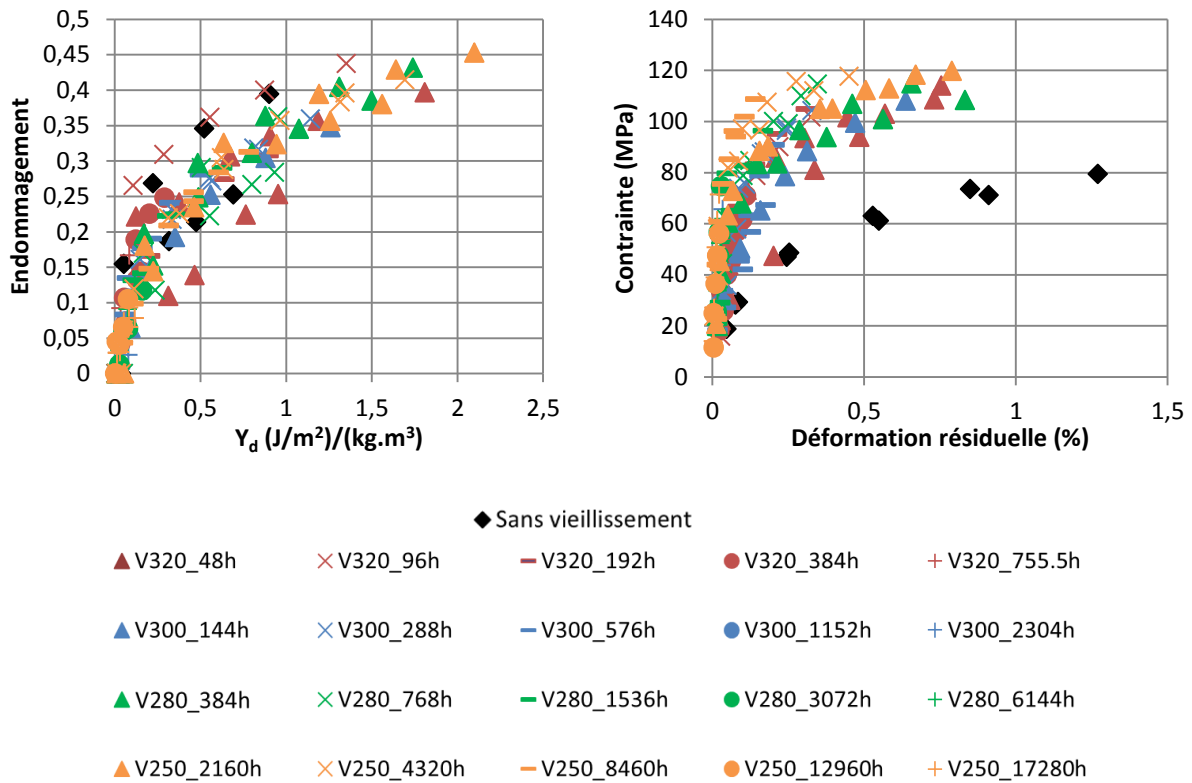


Figure 65 : Evolution de l'endommagement et de la plasticité à 250°C en fonction du vieillissement

### 3.2.2.2. Effet de l'anisotropie

L'effet de l'anisotropie est réalisé par analyse du comportement pour 3 orientations (0°, 45° et 90°) d'éprouvettes découpées dans les plaques injectées (Cf. 1.1 Mise en œuvre du matériau).



Les résultats de propriétés mécaniques avec le vieillissement en fonction de la direction de prélèvement des éprouvettes dans les plaques de 2mm d'épaisseur sont montrés dans la Figure 66.

Les résultats présentent les mêmes tendances que ceux observés sur les éprouvettes injectées à savoir :

- Augmentation de la rigidité ;
- Baisse de la ductilité ;
- Renforcement puis dégradation du matériau dans les mêmes temps que les éprouvettes injectées.

Sans vieillissement, les éprouvettes prélevées à 0° ne présentent pas les mêmes caractéristiques mécaniques mesurées à 250°C que les éprouvettes injectées (Cf. Tableau 8). Les mêmes observations sont faites aux autres températures d'intérêt (température ambiante et 150°C). Ceci est dû à la part de fibres orientées dans le sens de l'écoulement qui est plus importante dans l'éprouvette injectée (à cause des effets de bords à la surface du moule) que dans l'éprouvette découpée (Cf. Annexe C).

Les propriétés mécaniques mesurées sur les éprouvettes découpées à 45° et 90° présentent des résultats proches alors que les éprouvettes prélevées à 0° ont des propriétés nettement plus élevées. Ceci est normal car ces propriétés chutent très rapidement dès que l'on s'écarte de l'orientation des fibres [83] (qui est principalement celle d'injection).

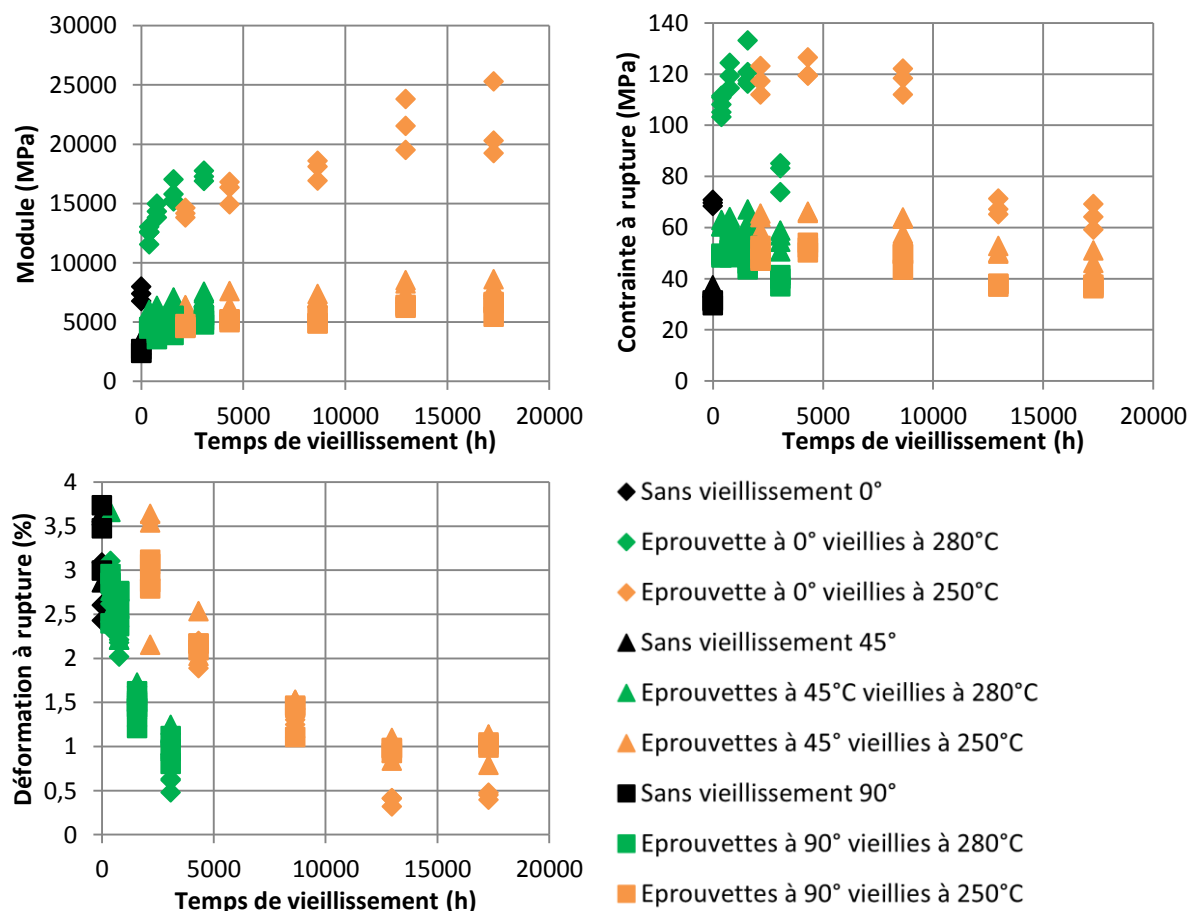


Figure 66 : Module élastique, contrainte et déformation à rupture mesurés à 250°C sur des éprouvettes découpées à 0°, 45° et 90° après vieillissement à 280°C (vert) et 250°C (orange)

	Module (MPa)		Contrainte à rupture (MPa)		Déformation à rupture (%)	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Eprouvettes injectées	10594	324	85,0	1,9	2,85	0,23
Eprouvettes découpées à 0°	7390	608	69,7	1,2	2,71	0,34

Tableau 8 : Comparaison des propriétés mécaniques mesurées à 250°C sur éprouvettes injectées et celles découpées à 0° par rapport à la direction de l'injection

Ces résultats sont observés quelles que soient l'orientation de l'éprouvette et la température de vieillissement. Il est donc possible de normaliser les résultats par rapport à l'orientation. Les résultats, Figure 67, montrent que l'effet du vieillissement devient indépendant de l'orientation des éprouvettes et donc des fibres. Ceci est valable pour l'ensemble des propriétés mesurées et montrent la dépendance de l'évolution du comportement du matériau à celui de la matrice.

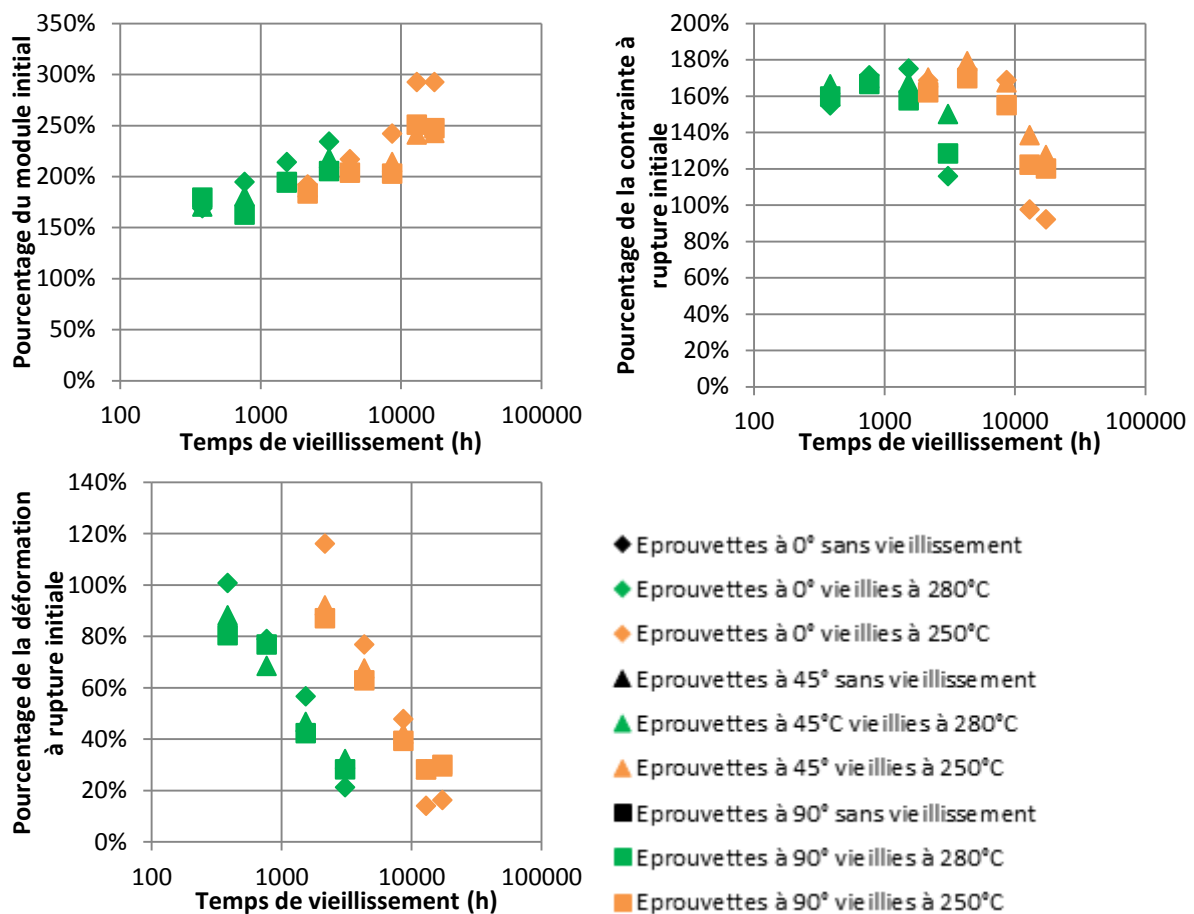


Figure 67 : Evolution des propriétés mécaniques mesurées à 250°C normalisées par rapport à l'état non vieilli en fonction de l'orientation après vieillissement à 280°C et 250°C

Le vieillissement retarde et ralentit l'apparition de l'endommagement, quelle que soit l'orientation de l'éprouvette découpée (Cf. Figure 68). A température de vieillissement donnée, le seuil d'endommagement augmente avec le temps de vieillissement ( $d_0$  diminue). Ensuite l'endommagement évolue d'autant plus lentement que le temps de vieillissement est important (le paramètre  $\alpha_d$  diminue avec le vieillissement pour les différentes conditions de vieillissement à 280°C).

L'effet de l'orientation sur l'endommagement est peu marqué entre les éprouvettes découpées à 45° et celles découpées à 90°. Avec le vieillissement, l'effet de l'orientation sur l'endommagement s'estompe : les paramètres de la loi d'endommagement des différentes orientations se rapprochent.

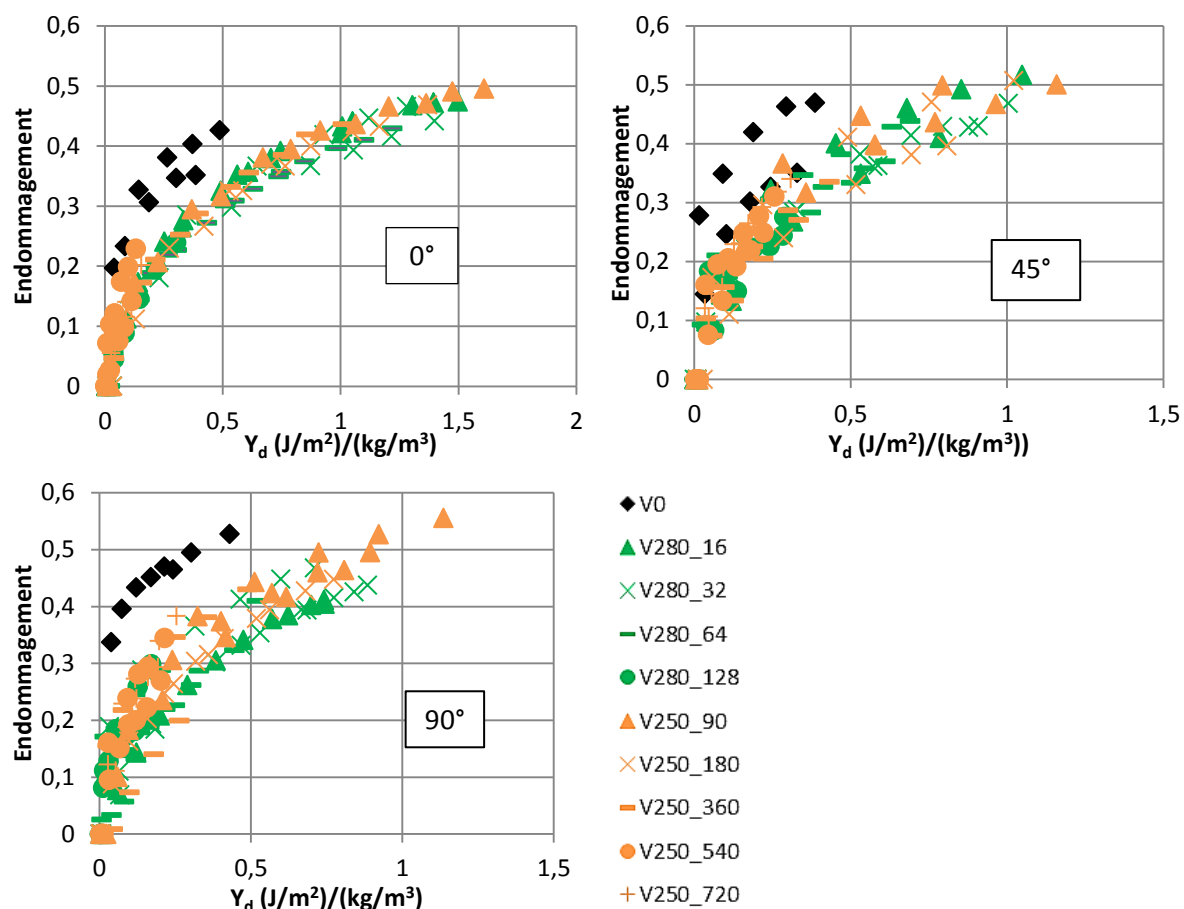


Figure 68 : Evolution de l'endommagement en fonction du vieillissement pour les 3 orientations de découpe des éprouvettes

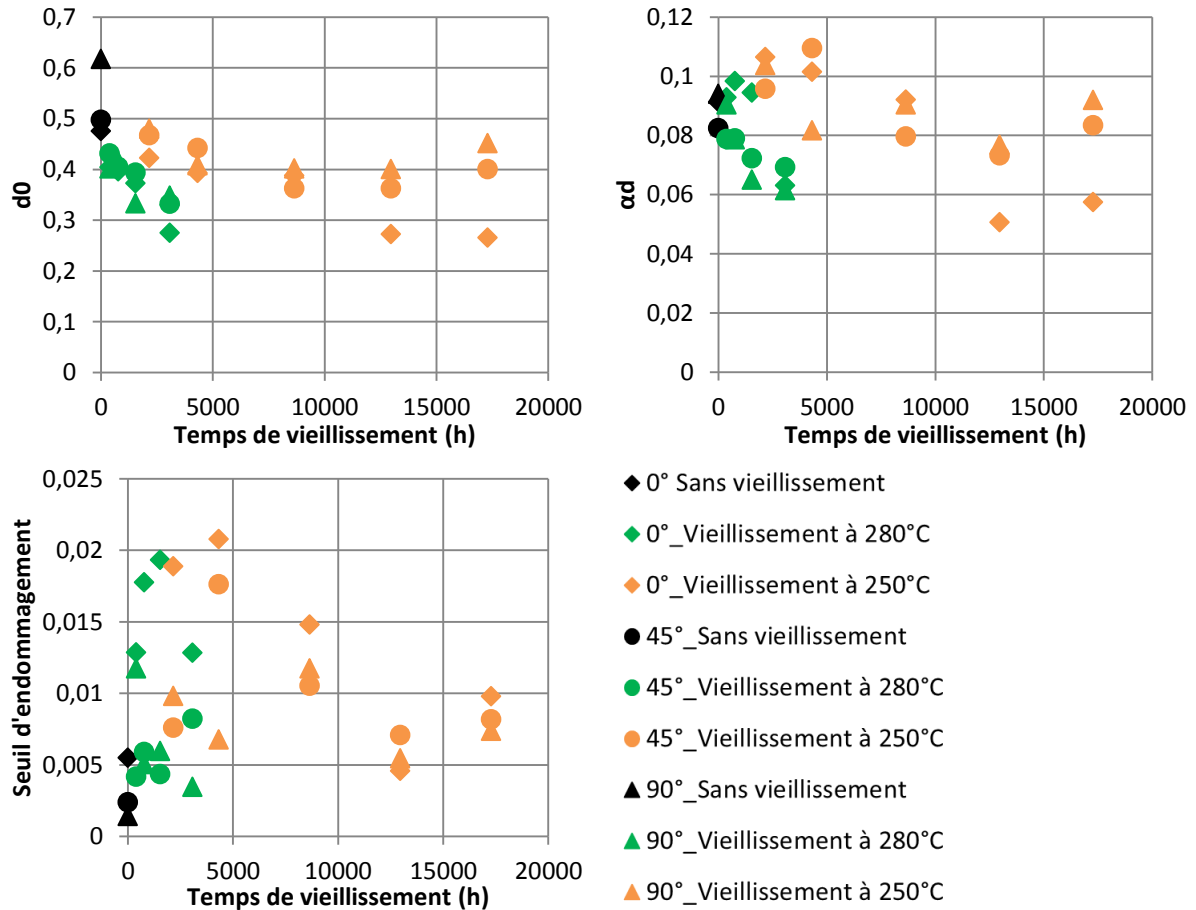


Figure 69 : Evolution des paramètres de la loi d'endommagement mesurés à 250°C fonction de l'angle de découpe des éprouvettes et du vieillissement

La plasticité est retardée et ralentie par le vieillissement quelle que soit l'orientation de l'éprouvette. Le seuil d'endommagement augmente avec le vieillissement mais l'influence de l'orientation reste la même : pour une éprouvette découpée à 0°, le seuil d'endommagement sera toujours supérieur à celles découpées à 45° et à 90°. La vitesse d'évolution de la plasticité, régie par le paramètre  $\gamma$ , est en effet dépendante du vieillissement mais peu de l'orientation.

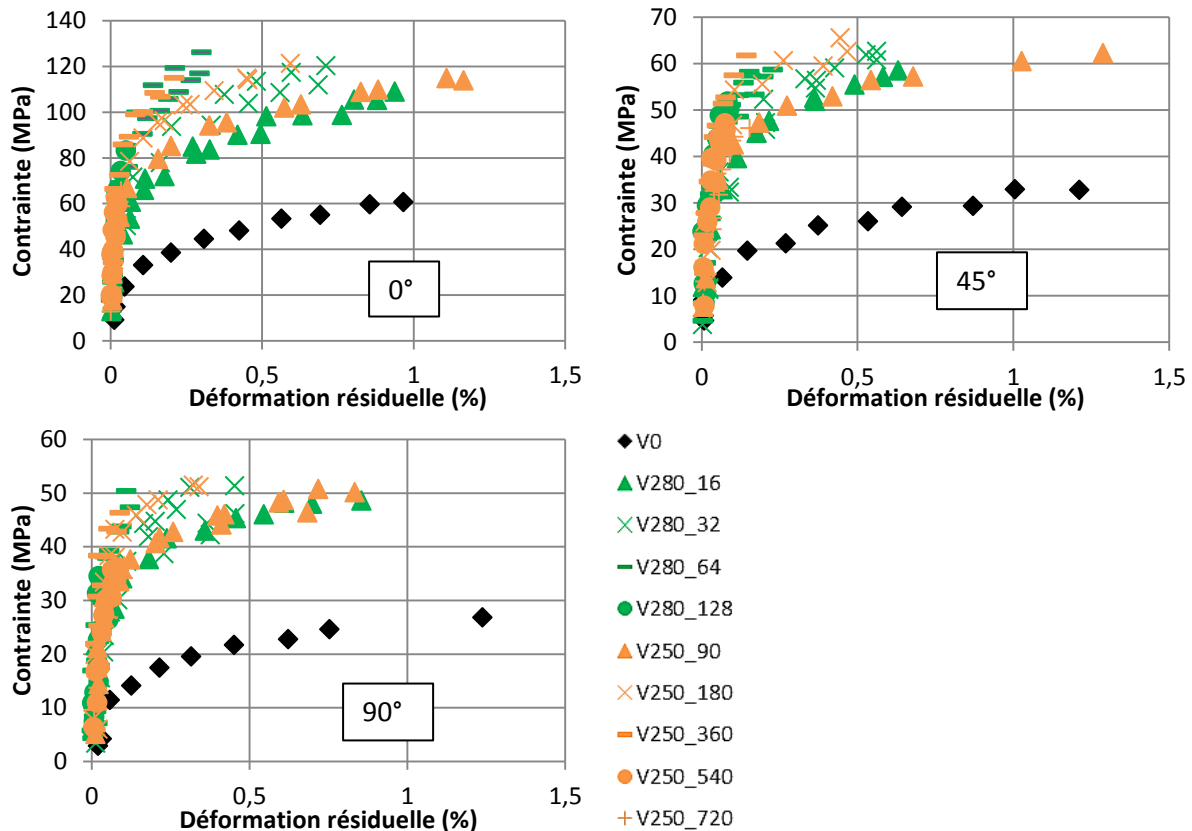


Figure 70 : Evolution de la plasticité en fonction du vieillissement et de l'orientation des éprouvettes découpées

### 3.3. Bilan du comportement mécanique après vieillissement

L'étude du comportement mécanique montre que le vieillissement provoque :

- Une rigidification du matériau lorsque le matériau est testé au-dessus de  $T_g$  ;
- Une hausse de la contrainte à rupture sur le court terme (correspondant à un vieillissement de 8 jours à 320°C, 24 jours à 300°C, 64 jours à 280°C et 360 jours à 250°C) puis à plus long terme d'une baisse ;
- Une baisse de la déformation à rupture (à long terme lors des essais à 23°C et pour toutes les durées de vieillissement lors des essais au-dessus de  $T_g$ ) ;
- Un retard et un ralentissement de la plasticité et de l'endommagement.

Ces conclusions sont valables quelles que soient l'épaisseur des pièces et l'orientation des fibres

### 3.4. Observation des faciès de rupture

Les observations des faciès de rupture des éprouvettes vieilles à 320°C et testées en traction à température ambiante ne présentent pas de différences notables pour des durées de vieillissement inférieures à 8 jours. Les clichés pris au MEB sont montrés Figure 71 pour l'éprouvette non vieillée et vieillée 16 jours et 32 jours à 320°C. Les observations faites en peau et à cœur du matériau sont dissociées. Le vieillissement à long terme provoque une fragilisation de la matrice : la surface du faciès de rupture de la matrice devient de plus en plus lisse, ce qui montre que la fissure s'est propagée

sans obstacles. De plus, on note qu'à partir de 16 jours à 320°C, les fibres en peau sont nues : il n'y a plus de fragments de matrice sur les fibres et la structure cannelée des fibres de carbone apparaît. On remarque également des décohésions fibres/matrice très visibles pour un vieillissement à 320°C pendant 32 jours. En outre, des cavités se forment au sein de la matrice proche de la surface des échantillons pour cette condition de vieillissement.

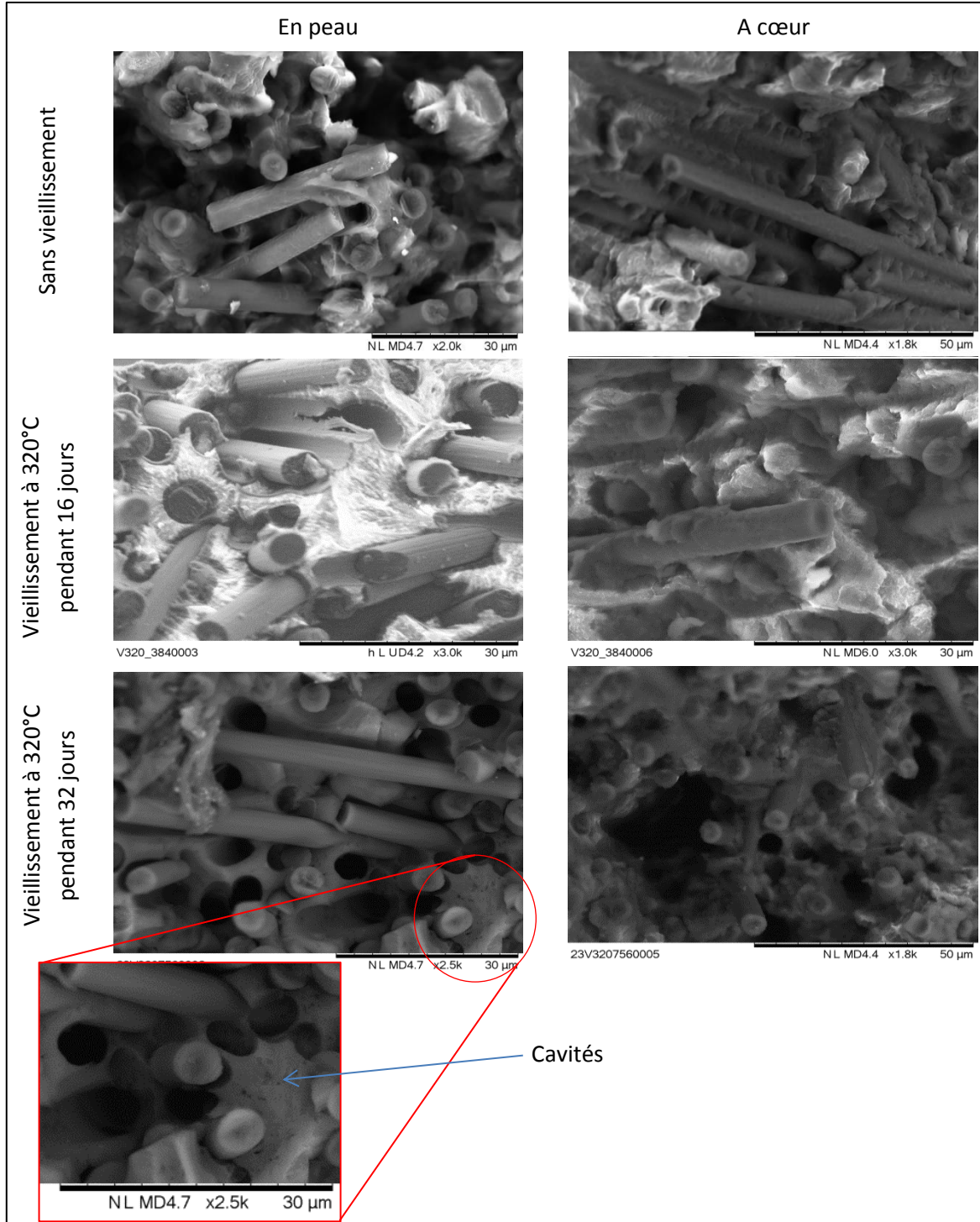


Figure 71 : Observations MEB des faciès de rupture d'éprouvettes vieilles et rompues en traction à température ambiante

---

### **3.5. Equivalence temps de vieillissement/température de vieillissement**

Les essais mécaniques menés après vieillissement à 320°C, 300°C, 280°C et 250°C donnent une base de données conséquente pour réaliser l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement. Cette équivalence permet d'extrapoler sur les temps longs l'évolution des propriétés mécaniques après vieillissement à de plus faibles températures ou d'interpoler les résultats à d'autres températures. Elle est applicable lorsque les phénomènes physico-chimiques sont identiques, ce qui est le cas ici et l'hypothèse est faite que ce sera le cas entre  $T_g$  et  $T_f$ . Le but est ici de déterminer cette équivalence temps/température et de montrer sa dépendance à l'orientation des fibres, à la température d'essai et à la propriété mesurée.

#### **3.5.1. Prévision des propriétés mesurées à 23°C**

L'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement a été calculée à partir des propriétés mesurées sur les éprouvettes vieilles à 320°C et 300°C. Le décalage temporel permettant la superposition des courbes a été mesuré lors de la phase de dégradation de la contrainte à rupture. Une énergie d'activation de  $140,5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a été calculée et permet de calculer le décalage temporel à toutes les températures via la loi d'Arrhenius. Les données obtenues après vieillissement à 320°C sont extrapolées ainsi pour les températures de 300°C, 280°C et 250°C. Les résultats sont présentés dans la Figure 72. Mis à part pour le module, qui est invariant quelle que soit la température et le temps de vieillissement, la prévision à long terme surestime le temps de dégradation aux températures les plus basses. Elle présente des résultats très satisfaisants pour les données obtenues après vieillissement à 300°C.

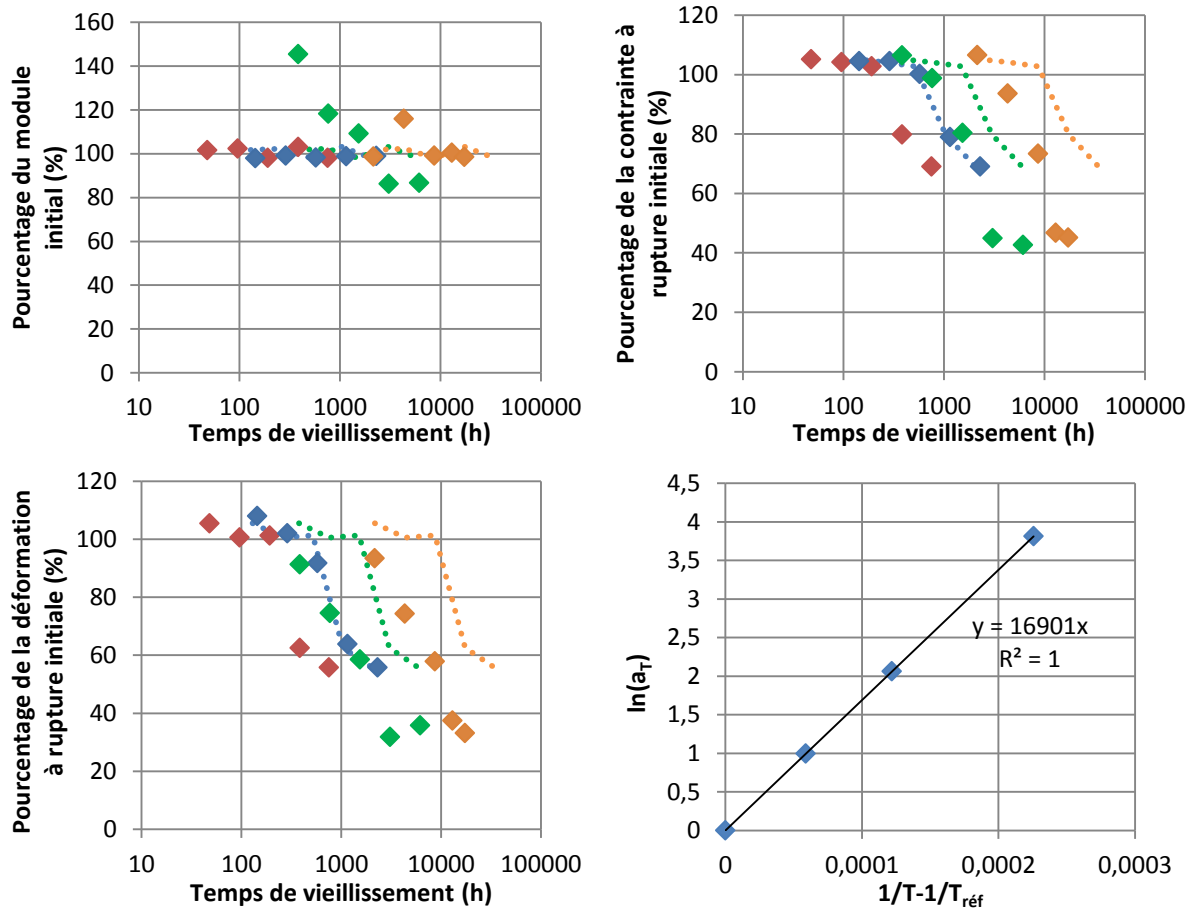


Figure 72 : Comparaison des propriétés mécaniques mesurées à température ambiante (points) avec les prévisions (ligne pointillée) données par l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement après vieillissement à 320°C (rouge), à 300°C (bleu), à 280°C (vert) et à 250°C (orange) et graphe d'Arrhenius associé

### 3.5.2. Prédiction des propriétés mesurées à 150°C

La même énergie d'activation est utilisée pour la prédiction des propriétés mesurées à 150°C (Cf. Figure 73). Elle sous-estime la contrainte à rupture à court-terme puis la surestime à plus long terme : la phase de dégradation de la contrainte à rupture est plus rapide que celle prévue même si le point d'inflexion de la courbe est bien prévu. De même, la chute de la déformation à rupture, qui est bien prévue pour un vieillissement à 300°C, est plus précoce que la prédiction pour les températures de vieillissement de 280°C et 250°C. Enfin, le module est sous-estimé par la prédiction.



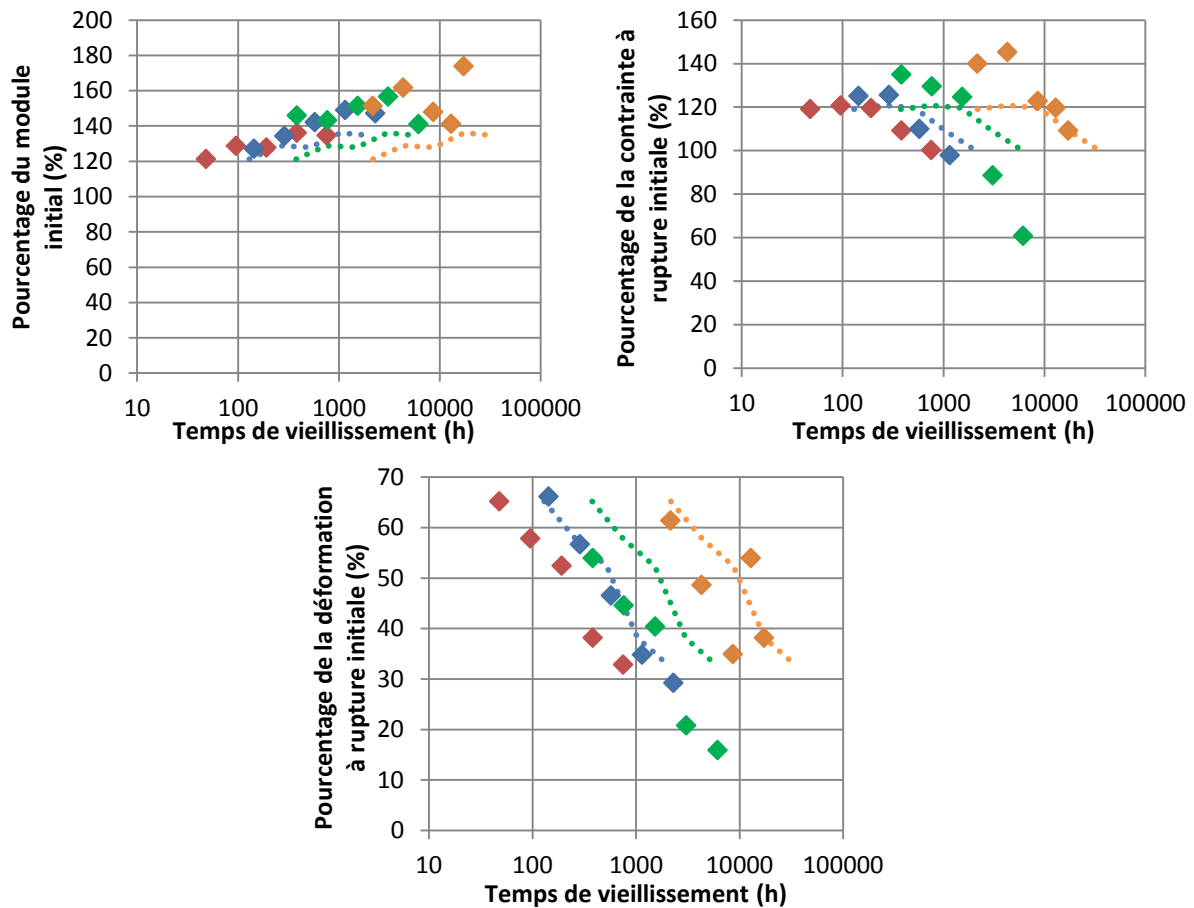


Figure 73 : Comparaison des propriétés mécaniques du matériau mesurées à 150°C (points) avec les prévisions (ligne pointillée) données par l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement après vieillissement à 320°C (rouge), à 300°C (bleu), à 280°C (vert) et à 250°C (orange)

### 3.5.3. Prédiction des propriétés mesurées à 250°C

#### 3.5.3.1. Résultats sur éprouvettes injectées

Comme le montre la Figure 74, les propriétés mesurées à 250°C sont prévues de manière satisfaisante. La baisse de la déformation à rupture est bien prévue. La contrainte à rupture est sous-estimée pour les températures de vieillissement de 280°C et 250°C mais l'allure de la courbe dans le temps (phase d'amélioration puis phase de dégradation) est prédite de manière très satisfaisante. Enfin, de façon similaire à ce qui a été vu précédemment pour les essais menés à 150°C, le module est sous-estimé par l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement.

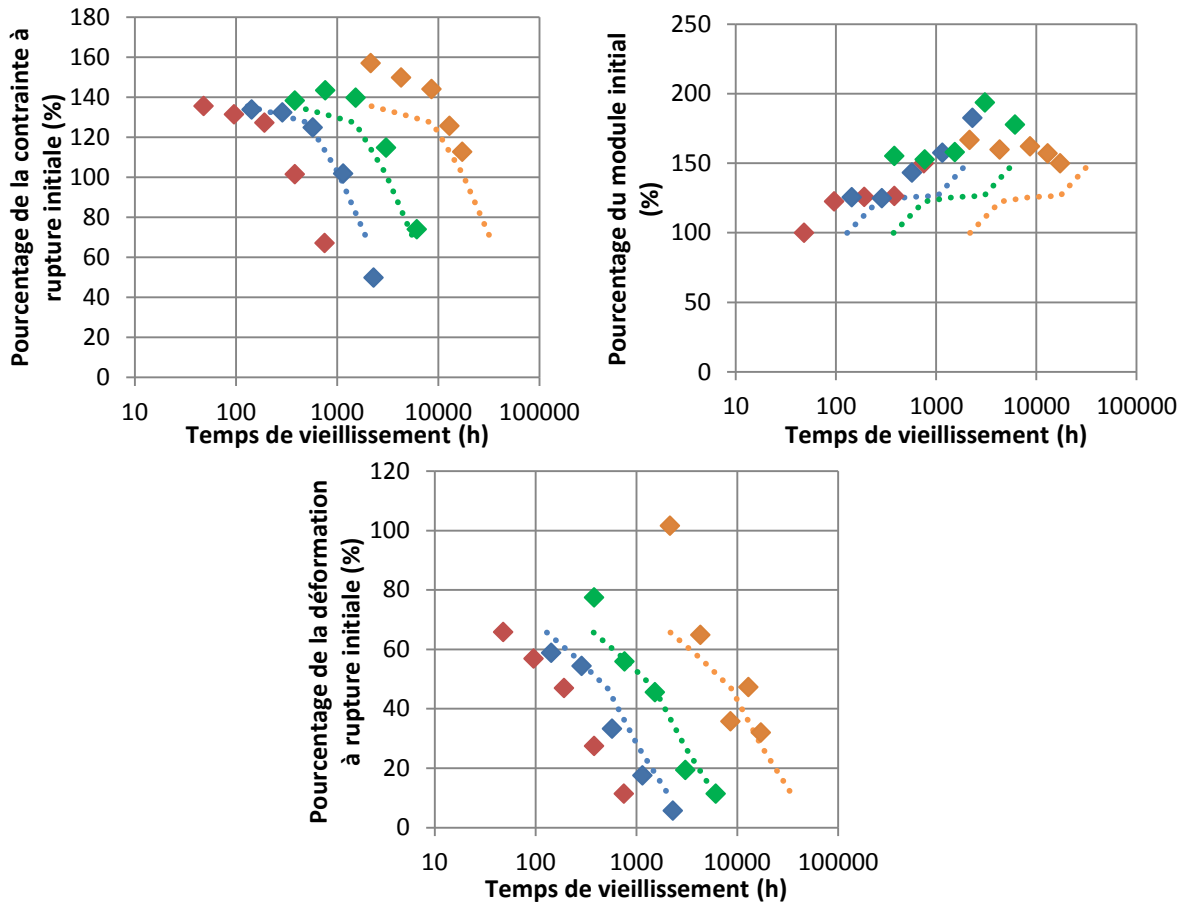


Figure 74 : Comparaison des propriétés mécaniques du matériau mesurées à 250°C (points) avec les prévisions (ligne pointillée) données par l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement après vieillissement à 320°C (rouge), à 300°C (bleu), à 280°C (vert) et à 250°C (orange)

### 3.5.3.2. Influence de l'orientation

La Figure 75 montre la comparaison de la prévision de la contrainte à rupture après vieillissement à 250°C à partir des données obtenues après vieillissement à 280°C aux données expérimentales pour les trois directions de découpe des éprouvettes. Par soucis de concision, les graphs similaires pour les autres propriétés sont montrés dans l'Annexe F. De même que précédemment, l'évolution des propriétés mécaniques mesurées sur éprouvettes découpées à 250°C peut être prévue avec la loi d'Arrhenius de manière satisfaisante.

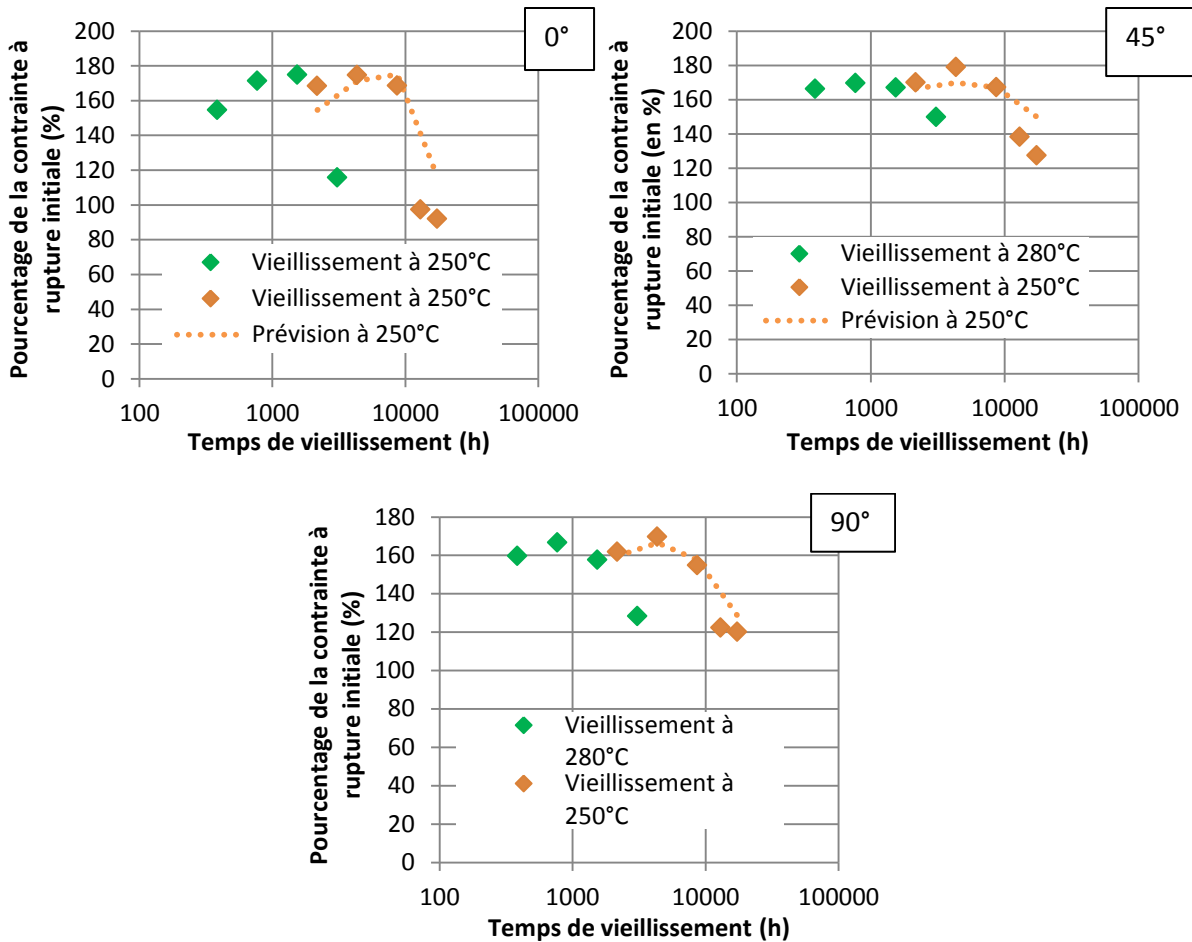


Figure 75 : Comparaison de la contrainte à rupture du matériau mesurée à 250°C sur les éprouvettes découpées avec les prévisions données par l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement

### 3.5.4. Bilan de l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement

L'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement a été déterminée en faisant correspondre les courbes d'évolution de la contrainte à rupture obtenues sur des éprouvettes injectées testées à température ambiante. Une énergie d'activation de  $140,5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a été calculée et permet d'extrapoler les résultats sur les temps longs. L'énergie d'activation est identique quelle que soit la propriété mesurée, quelle que soit la température de l'essai et quelle que soit l'orientation des fibres.

## 4. Lien entre mécanique et structure du matériau

A l'état vitreux, le vieillissement n'affecte pas la rigidité du matériau. Seule la déformation à rupture diffère. Ceci est dû au fait que la partie amorphe est bloquée aux températures inférieures à  $T_g$  : le module élastique est indifférent du vieillissement. Une nuance peut être faite pour les temps de vieillissement les plus longs à 280°C et 250°C où une baisse du module est observée. Pour ces temps de vieillissement, l'endommagement provoqué par la dégradation de la matrice affecterait les propriétés de l'interface fibre/matrice de manière importante et pourrait provoquer cette baisse.

A l'état caoutchoutique, la rigidité est influencée par le taux de cristallinité et la réticulation, qui reste le phénomène prépondérant à long terme [44]. Le module élastique augmente tout au long du vieillissement pour tendre vers une valeur limite. Or, le taux de cristallinité mesuré est stable dès les premiers temps de vieillissement. L'évolution de la rigidité ne peut donc pas être uniquement liée à ce taux de cristallinité.

Enfin un lien peut être fait entre les thermogrammes DSC et les résultats DMA. Il permet d'illustrer les résultats mécaniques réalisés en statique. En dessous de la température de transition vitreuse (qui augmente avec le vieillissement), il n'y a pas de réel effet du vieillissement. Passé la transition vitreuse, le mouvement des chaînes est d'autant plus bloqué que le vieillissement est important (température élevée et temps longs). Il en résulte une augmentation du module et une baisse de la viscoélasticité du matériau. La transition secondaire libère le mouvement de certaines chaînes au-dessus de la température de vieillissement et peut être associée à la fusion de certains cristaux secondaires observée lors de l'analyse DSC. Si l'on refait une seconde analyse DMA sur un même échantillon, le module sera plus faible entre la température de transition vitreuse et la température à laquelle s'est arrêtée la première analyse (Cf. Figure 76).

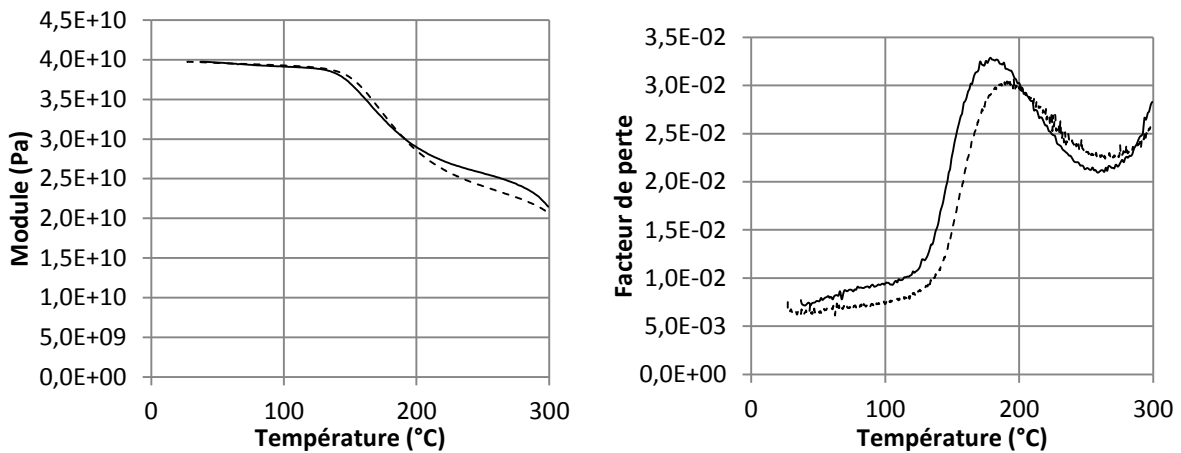


Figure 76 : Module de stockage et facteur de perte en fonction de la température pour une éprouvette vieillie à 250°C pendant 360 jours lors du premier test (ligne continue) et du second (ligne pointillée)

L'augmentation de la contrainte à rupture pourrait être due à un relâchement des contraintes résiduelles induites par le procédé d'injection. Ces contraintes résiduelles sont de l'ordre de quelques MPa [84]. Elles peuvent expliquer l'évolution de la contrainte à rupture du composite à température ambiante mais pas à 150°C ni à 250°C où l'augmentation représente plusieurs dizaines de MPa.

Le décalage de la déformation à rupture peut être dû à la propagation de fissures initiées en surface du matériau par dégradation de la matrice PEEK. Enfin, la fragilisation du PEEK lorsque le taux de cristallinité augmente [85] explique cette baisse de la déformation à rupture. En effet, la baisse de la contrainte à rupture apparaît aux mêmes moments que s'accélère la perte de masse (après 8 jours à 320°C, 24 jours à 300°C, 64 jours à 280°C et 360 jours à 250°C). Ceci est cohérent avec l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement.

Comme le montre la Figure 77, l'évolution de la contrainte à rupture est plus marquée pour les éprouvettes découpées dans les plaques (section de l'ordre de 12mm<sup>2</sup>) que pour les éprouvettes injectées (section de l'ordre de 40mm<sup>2</sup>). L'augmentation maximale est plus élevée : après un vieillissement de 32 jours à 280°C, la contrainte à rupture des éprouvettes injectées augmente de 44%

alors que celle des éprouvettes découpées à 0° augmente de 71%. La baisse est en outre plus brutale : après 128 jours de vieillissement à 280°C, elle n'est plus que de 15% de la contrainte à rupture initiale pour les éprouvettes injectées et de 16% pour celles découpées à 0°.

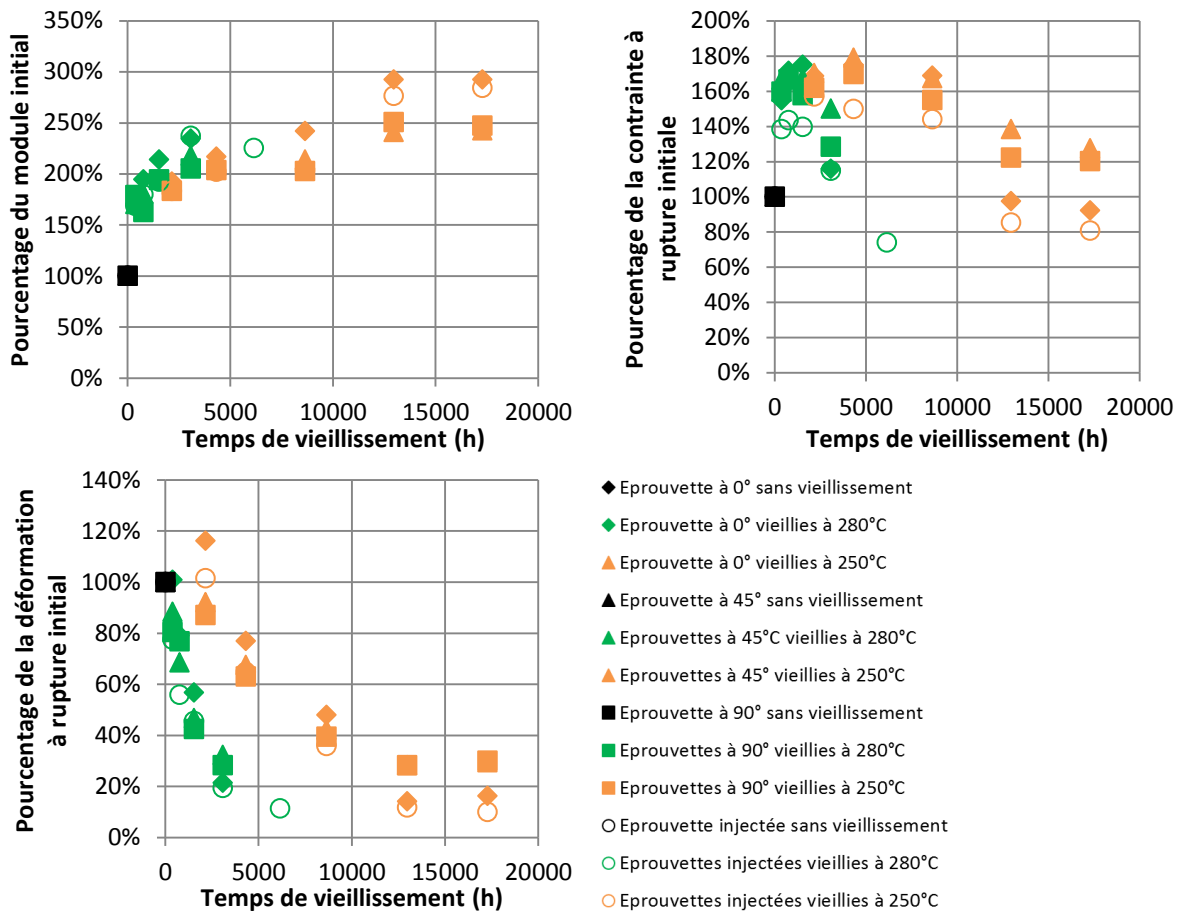


Figure 77 : Comparaison de l'évolution des propriétés mécaniques avec le vieillissement sur les éprouvettes découpées et sur les éprouvettes injectées

La part de section affectée par le vieillissement est plus importante lorsque la section est faible. Courvoisier mesure l'épaisseur affectée par un vieillissement à 280°C [44]. Si l'on suppose que la part de section non affectée conserve sa contrainte à rupture et que l'évolution de la contrainte à rupture est uniquement liée à la variation de propriété de la couche oxydée, il est possible de calculer une propriété de la couche oxydée par l'Eq. 59.

$$\sigma_{rupt}^{Tot} = \sigma_{rupt}^{Init} \times Section_{Non\ affectée} + \sigma_{rupt}^{Vieillie} \times Section_{Affectée} \quad \text{Eq. 59}$$

Il est alors possible de normaliser l'Eq. 59 par rapport à la contrainte à rupture initiale et de calculer pour les deux géométries, la contrainte à rupture de la zone affectée par le vieillissement normalisée par rapport à la contrainte à rupture initiale. L'évolution de cette propriété est semblable pour les deux géométries d'éprouvette ce qui montre que la contrainte à rupture est liée à l'épaisseur de la pièce.

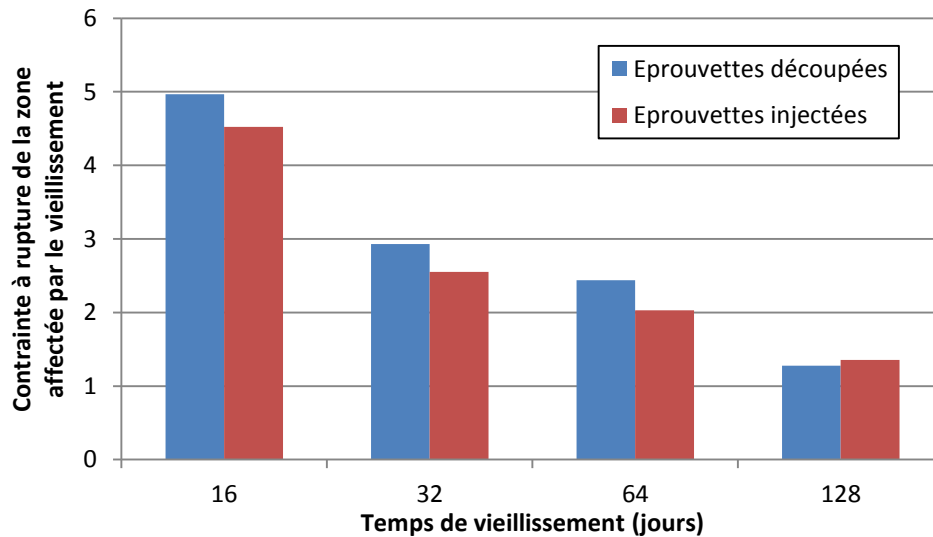


Figure 78 : Evolution de la contrainte à rupture de la zone affectée par le vieillissement normalisée par la contrainte à rupture initiale pour les deux géométries d'éprouvettes étudiées

Les résultats de la présente étude peuvent être comparés à ceux de la littérature (Cf. Figure 79). Le vieillissement du PEEK pur est plus lent que celui du PEEK90HMF40. Bessard [35] a montré que la présence de fibres entraîne une accélération de la dégradation du matériau. Ainsi, c'est la présence de fibres qui pourrait expliquer cette différence d'évolution de la contrainte à rupture, celle-ci étant liée à la dégradation en surface du matériau.

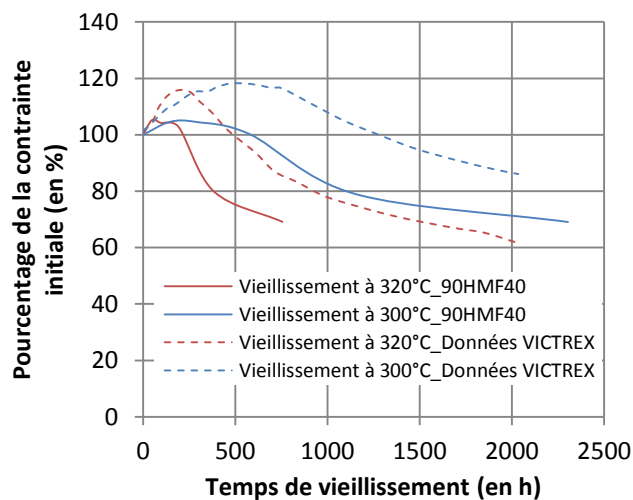


Figure 79 : Contrainte à rupture mesurée à température ambiante normalisée en fonction du vieillissement du PEEK pur [10] et du PEEK90HMF40

Cependant, l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement est semblable pour les deux matériaux (avec les données disponibles, on trouve une énergie d'activation de  $140\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le PEEK pur). Ceci montre que les phénomènes se produisant lors du vieillissement sont essentiellement dus à la matrice (i.e. qu'ils ne concernent que le PEEK). En revanche, ils sont accélérés par le taux volumique de fibres dans le composite.

Il est possible de recalculer le graphe d'Arrhenius pour la déformation à rupture à température ambiante (Figure 80). On obtient une meilleure prévision sur les températures de vieillissement de

280°C et 250°C. Ce graphe d'Arrhenius présente globalement une pente plus faible (énergie d'activation qui passe de 140,5 kJ.mol<sup>-1</sup> à 95,2 kJ.mol<sup>-1</sup> pour les essais à température ambiante).

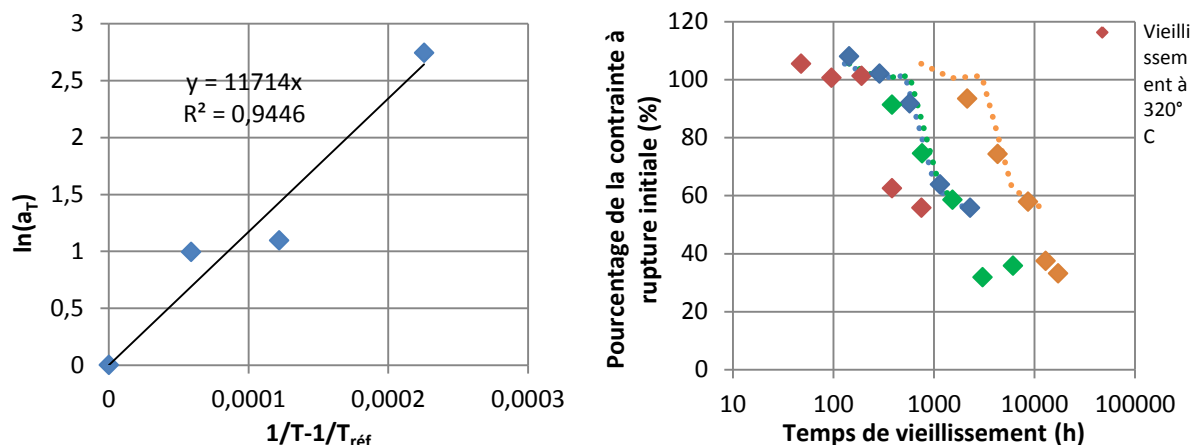


Figure 80 : Graphs d'Arrhenius modifiés pour obtenir une bonne prévision de la déformation à rupture mesurée à température ambiante

Cependant, si l'on prend séparément les points des échantillons vieillis à 320°C et à 300°C et ceux vieillis à 280°C et 250°C, on note que la pente entre ces deux couples de points est semblable (énergie d'activation de 132,3 kJ.mol<sup>-1</sup> et 144,3 kJ.mol<sup>-1</sup> au lieu de 140,5 kJ.mol<sup>-1</sup>). Ceci peut s'expliquer par le fait que les essais de ces deux lots n'ont pas été menés sur la même machine de traction. Ce changement impliquerait la modification de la déformation à rupture, conduisant à une baisse de la contrainte à rupture prématurée sur les essais à température ambiante. Ceci est étayé par le fait que les essais menés à 250°C présentent de très bonnes correspondances entre les prévisions et les résultats expérimentaux.

## Conclusions

L'évolution des propriétés mécaniques et physico-chimiques a été étudiée après vieillissement à quatre températures jusqu'à 720 jours. La caractérisation mécanique a été menée de la température ambiante jusqu'au-dessus de  $T_g$ . Une caractérisation physico-chimique a été menée en parallèle pour mieux comprendre l'évolution du comportement mécanique, notamment en température, du matériau. Enfin, une équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement a été identifiée et vérifiée pour prévoir l'évolution à long terme des propriétés mécaniques.

Il a été montré que le comportement mécanique est largement influencé par le vieillissement. En dessous de  $T_g$ , le vieillissement ne modifie pas la rigidité du matériau. Au-dessus de  $T_g$ , le matériau devient plus rigide et moins ductile car le taux de cristallinité et l'augmentation de la réticulation diminuent la mobilité des chaînes de façon significative. Pour toutes les températures d'essai, une phase d'augmentation de la contrainte à rupture à court terme est observée et peut être attribuée à l'augmentation de la cristallinité et sans doute au relâchement des contraintes résiduelles. A plus long terme, une phase de dégradation liée à l'amorçage de fissures en surface du matériau associée à sa fragilisation est observée. Enfin, la dégradation de la matrice à long terme rend le matériau pulvérulent car elle se volatilise et libère les fibres de carbone qu'elle englobait.

Le comportement viscoélastique en température est lié au taux de cristallinité. Il a été montré qu'une fusion partielle des cristaux engendrait une perte de rigidité et une augmentation de la

viscosité. Il est également lié aux phénomènes de réticulation qui apparaissent et qui bloquent le mouvement des chaînes.

L'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement a été calculée pour l'ensemble des résultats mécaniques et fournit des prévisions satisfaisantes pour les propriétés mécaniques usuelles (module, contrainte à rupture et déformation à rupture). Les écarts observés sur la prévision des propriétés à température ambiante ont pu être expliqués. Une énergie d'activation de  $140,5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  peut être utilisée. Les phénomènes se produisant lors du vieillissement étant liés à la matrice PEEK (qui possède la même dépendance au vieillissement que le matériau d'étude), l'orientation des fibres n'a pas d'influence significative sur l'évolution du comportement mécanique. Enfin, l'influence de l'épaisseur de la pièce devient très importante lors de la phase de dégradation car la part de section non affectée par le vieillissement en dépend.





## - Chapitre 3 -

# Comportement mécanique dépendant du temps à long terme et en température

*Ce troisième chapitre s'intéresse au comportement dépendant du temps à long terme du matériau en fonction de la température, de l'orientation des fibres et du vieillissement. L'étude réalisée en dessous du seuil d'endommagement montre un comportement viscoélastique linéaire. L'étude de l'influence des différents paramètres permet leur prise en compte dans le modèle. Ensuite, un modèle viscoélastique 1D à long terme est développé pour décrire le comportement dépendant du temps quels que soient la température, l'orientation des fibres et le vieillissement. Les critères de rupture permettent le calcul de la durée de vie.*

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>91</b>
<b>1. METHODES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>91</b>
1.1. Essais quasi-statiques .....	91
1.2. Essais dynamiques fréquentiels.....	93
<b>2. COMPORTEMENT EN FLUAGE A COURT ET LONG TERME EN TEMPERATURE .....</b>	<b>94</b>
2.1. Fluage à court terme .....	94
2.1.1. Comportement des éprouvettes injectées .....	94
2.1.2. Effet de l'orientation des fibres .....	96
2.1.3. Effet de la température .....	99
2.2. Fluage à long terme .....	99
2.2.1. Obtention d'une courbe maîtresse pour des longues durées.....	99
2.2.2. Effet de la température et équivalence temps/température .....	101
2.2.3. Prise en compte du vieillissement .....	104
2.3. Comparaison des essais statiques et dynamiques .....	107
<b>3. IDENTIFICATION DU MODELE ET SIMULATIONS ASSOCIEES .....</b>	<b>108</b>
3.1. Présentation du modèle .....	108
3.2. Identification du modèle.....	109
3.2.1. Identification globale.....	110
3.2.2. Influence de la déformation résiduelle .....	110
3.2.3. Identification de la complaisance de fluage transitoire à court terme .....	112
3.2.4. Comparaison des différentes identifications et des données expérimentales .....	113

---

3.2.5.	Identification du modèle viscoélastique à partir des données à long terme.....	113
<b>3.3.</b>	<b>Simulation et validation du modèle 1D .....</b>	<b>114</b>
3.3.1.	Prise en compte de l'orientation des fibres.....	114
3.3.2.	Prise en compte de la plasticité et de l'endommagement .....	115
3.3.3.	Prise en compte de la température.....	116
<b>4.</b>	<b>CRITERES DE RUPTURE .....</b>	<b>117</b>
4.1.	Intégration d'un critère de rupture sans prise en compte du vieillissement .....	117
4.2.	Prise en compte du vieillissement.....	118
	<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>119</b>

## Introduction

A hautes températures, notamment au-dessus de  $T_g$  et sous contrainte, les matériaux polymères fluent (i.e. sous chargement constant, leur déformation évolue au cours du temps). Les paramètres qui influencent ce comportement dépendant du temps ont été identifiés lors de la revue bibliographique (orientation des fibres, contrainte appliquée et vieillissement). L'objectif de ce chapitre est de caractériser le comportement dépendant du temps du matériau à long terme et de le modéliser pour prédire sa durée de vie.

Une phase expérimentale est mise en place pour comprendre le comportement mécanique du matériau à court terme pour l'ensemble des contraintes inférieures au seuil d'endommagement. Cette phase a également pour but d'étudier l'influence des différents paramètres et d'obtenir expérimentalement le comportement à long terme.

Une seconde phase a pour but de définir et identifier un modèle pour décrire le comportement du matériau à long terme, quelles que soient la température, la contrainte et l'orientation des fibres. Ce modèle sera confronté à l'expérience pour le valider.

Enfin, l'intégration du modèle dans un critère de rupture permettra de prévoir la durée de vie du matériau.

## 1. Méthodes expérimentales

### 1.1. Essais quasi-statiques

Les essais de traction quasi-statique ont pour but de déterminer la limite de linéarité de la viscoélasticité, de mesurer une complaisance de fluage, de vérifier que l'endommagement n'apparaît pas et de vérifier l'absence de plasticité. L'influence de la température et de l'orientation des fibres doit être mise en évidence pour pouvoir la prendre en compte dans la modélisation. Ceci est réalisé aux 3 températures d'intérêt (23°C, 150°C et 250°C) et pour des orientations de fibres différentes (sur éprouvettes injectées et sur éprouvettes découpées à 0°, 45° et 90° dans des plaques injectées).

Des essais de fluage/recouvrance multipaliers ont été menés en traction sur des éprouvettes haltères non vieilles à température ambiante, 150°C et 250°C. Le protocole de mise en température de l'éprouvette est identique à ce qui a été fait pour les tests de traction du chapitre précédent. L'ensemble des essais de fluage ont été menés en dessous de la limite élastique et du seuil d'endommagement. Ils comprennent 5 paliers de 4h de fluage dont la valeur de contrainte est linéairement répartie jusque la contrainte limite (Cf. Tableau 9) suivis de 8h de recouvrance. La mise en charge ainsi que la décharge sont pilotées en force à  $1\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}$  ce qui donne une vitesse de déformation de l'ordre de  $1.10^{-4}\text{s}^{-1}$ .

Température d'essai	Type d'éprouvette	Contrainte de palier de fluage (MPa)
23°C	Injectée	20/40/60/80/100
	Découpée à 0°C	20/40/60/80/100
	Découpée à 45°C	10/20/30/40/50
	Découpée à 90°C	10/20/30/40/50
150°C	Injectée	8/16/24/32/40
	Découpée à 0°C	8/16/24/32/40
	Découpée à 45°C	6/12/18/24/30
	Découpée à 90°C	5/10/15/20/25
250°C	Injectée	5/10/15/20/25
	Découpée à 0°C	5/10/15/20/25
	Découpée à 45°C	3/6/9/12/15
	Découpée à 90°C	3/6/9/12/15

Tableau 9 : Valeurs de contraintes utilisées pour les différents paliers de fluage en fonction de la température d'essai et du type d'éprouvette

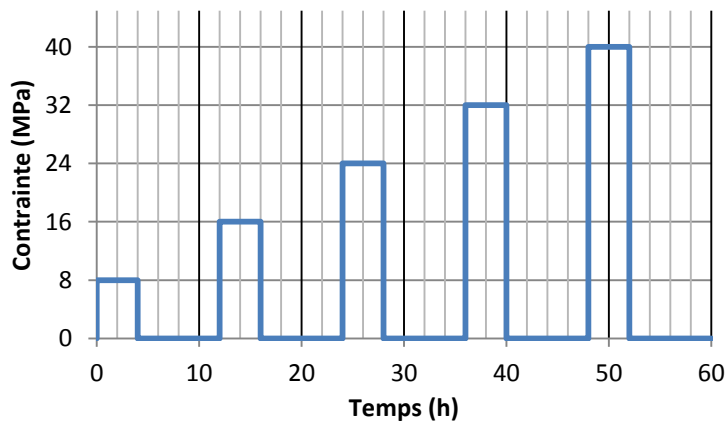


Figure 81 : Protocole d'essais de fluage/recouvrance multipaliers (ici exemple pour un essai sur éprouvette haltère injectée à 150°C)

Les essais ont été menés sur une machine de traction MTS250kN équipée d'une enceinte ventilée. Les PID ont été réglés de manière à apporter une stabilité de +/- 10N par rapport à la consigne.

La mesure de déformation a été réalisée avec un extensomètre 634.33F-01. Cette méthode de mesure est sujette aux problèmes de glissements sur le long terme qui entraînent des mesures

adhérentes. Pour remédier à ces problèmes de glissement, des jauges de déformations ont également été utilisées associées à un conditionneur/amplificateur Vishay 2021.

## 1.2. Essais dynamiques fréquentiels

Les essais quasi-statiques ne permettent d'obtenir des données qu'à court-terme (plusieurs heures). Le but des essais dynamiques est d'obtenir rapidement des résultats sur le long terme. Le principe d'équivalence temps/température est appliqué sur le module viscoélastique du matériau après balayage fréquentiel et thermique. Ces essais sont réalisés de 0,01Hz à 42Hz sur une Perkin Elmer DMA 8000 en flexion 3 points encastrés avec un balayage en température entre 25°C et 305°C tous les 10°C. Un déplacement de 0,05mm permet d'obtenir des résultats dans la zone de viscoélasticité linéaire (Cf. Annexe G). Des éprouvettes semblables à celles utilisées pour la mesure de  $T_g$  du chapitre précédent sont utilisées ici (Cf. Figure 44 et Figure 45).

De plus, des essais dynamiques en traction ont été menés pour conserver le même type de sollicitation que les essais de fluage/recouvrance. Ces essais permettent de tester les éprouvettes injectées entières et d'avoir une distribution d'orientation de fibres identiques aux essais quasi statiques. Ces derniers ont été réalisés sur une machine BOSE de capacité 3kN munie d'une enceinte thermique (Cf. Figure 82). Le balayage en température commence à 40°C puis de 100°C à 310°C tous les 10°C et la fréquence est balayée de 0,02Hz à 46,5Hz. La température de consigne est maintenue 30min avant le début de chaque série de mesure isotherme pour s'assurer d'avoir atteint la valeur de consigne dans l'échantillon (Cf. Annexe A). L'amplitude de sollicitation est fixée à 0,05mm de déplacement de traverse, qui permet de rester dans le domaine viscoélastique linéaire, avec une moyenne à 0,03mm pour rester en traction (Cf. Annexe G). La mesure de la déformation est réalisée par jauge de déformation. En effet, le calcul de la déformation via le déplacement en connaissant la longueur utile n'est pas correct.

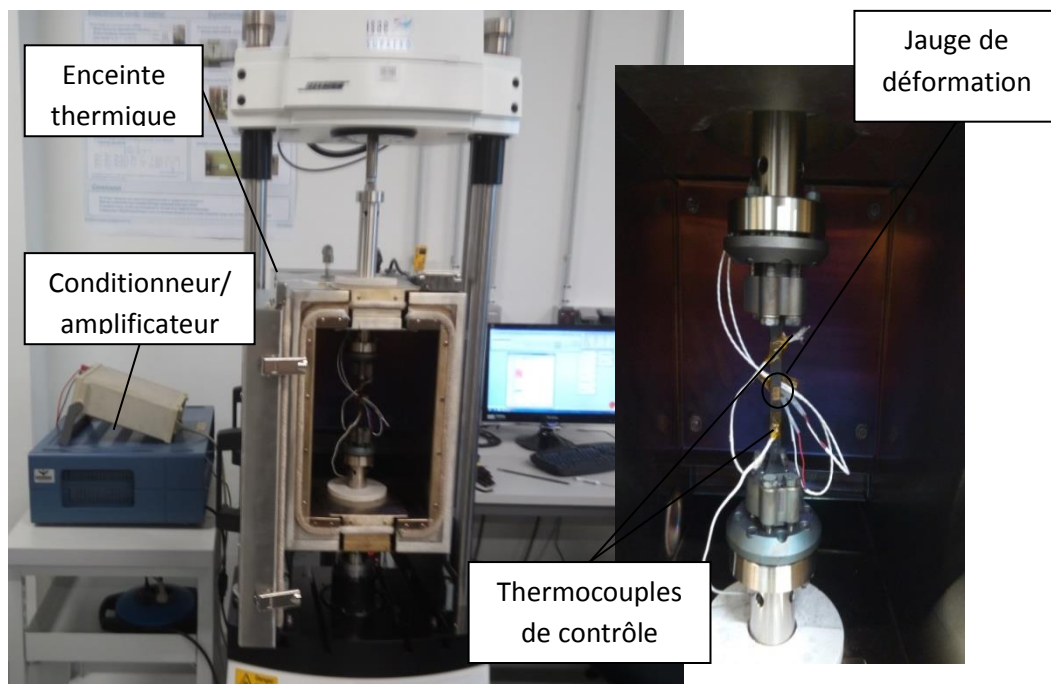


Figure 82 : Dispositif expérimental pour les essais dynamiques en traction

---

## 2. Comportement en fluage à court et long terme en température

Le comportement en fluage à court et long terme est étudié dans cette partie. Le but est de déterminer quel est le comportement dépendant du temps et comment l'orientation des fibres, la température et la contrainte influencent ce comportement. Les données obtenues ici serviront par la suite à identifier un modèle viscoélastique.

### 2.1. Fluage à court terme

Les essais de fluage/recouvrance multipaliers ont pour but de déterminer le comportement dépendant du temps pour identifier un premier modèle. Les tests sont menés sur des éprouvettes contenant différentes orientations de fibres pour étudier leur influence sur le comportement dépendant du temps.

#### 2.1.1. Comportement des éprouvettes injectées

Les résultats des essais de fluage/recouvrance à 150°C sont montrés Figure 83.

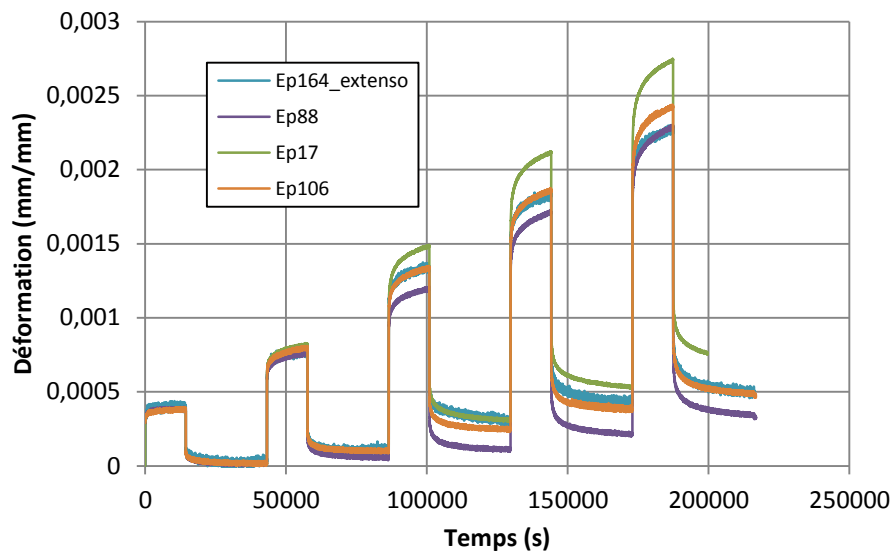


Figure 83 : Evolution de la déformation au cours de l'essai de fluage à 150°C pour différentes éprouvettes injectées

On note qu'une dispersion de la mesure de déformation apparaît à partir du troisième palier de fluage. Cette dispersion peut s'expliquer par le fait que les jauges de déformations mesurent ponctuellement la déformation et que notre matériau est inhomogène. La mesure faite par extensomètre devrait fournir des données plus répétables. Des problèmes de glissement n'ont pas permis d'obtenir plusieurs résultats avec l'extensomètre.

Ensuite, on note l'apparition d'une déformation permanente à partir du 2<sup>ème</sup> palier de recouvrance. Cette déformation permanente peut être liée à de la plasticité qui n'aurait pas été vue lors des essais statiques (effets de visco-plasticité, mauvaise mesure de la plasticité) ou au vieillissement du matériau lors de l'essai qui bloque les chaînes et empêche le retour élastique du matériau. Pour discriminer la cause de cette déformation résiduelle, un cas de chargement différent du précédent a été mis en place : la contrainte la plus importante est appliquée la première. De cette façon, la plasticité est

maximale dès le début de l'essai où les effets du vieillissement ne sont pas encore présents. Ainsi, les effets du vieillissement se traduiront par la suite par un accroissement de la déformation résiduelle.

Le résultat de cet essai est montré Figure 84. La déformation résiduelle est stable après l'ensemble des paliers de fluage avec une valeur de  $2,8 \cdot 10^{-4}$  mm/mm, ce qui correspond à la valeur de la déformation résiduelle pour une valeur de 40MPa. Ceci montre que la déformation résiduelle est due à la plasticité et que le vieillissement n'intervient pas dans cette déformation résiduelle.

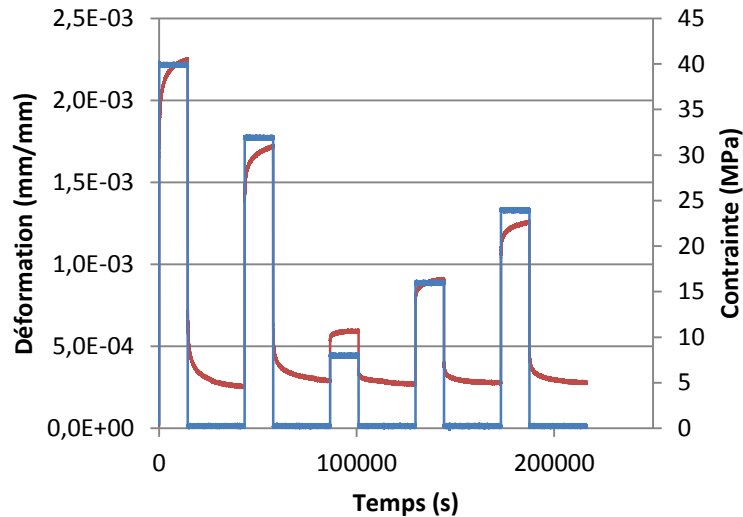


Figure 84 : Essai de fluage multi-palier complémentaire

De plus, il n'y a pas d'évolution du module élastique lors de l'essai de fluage/recouvrance multipaliers ce qui ne montre ni apparition d'endommagement ni rigidification due au vieillissement (Figure 85).

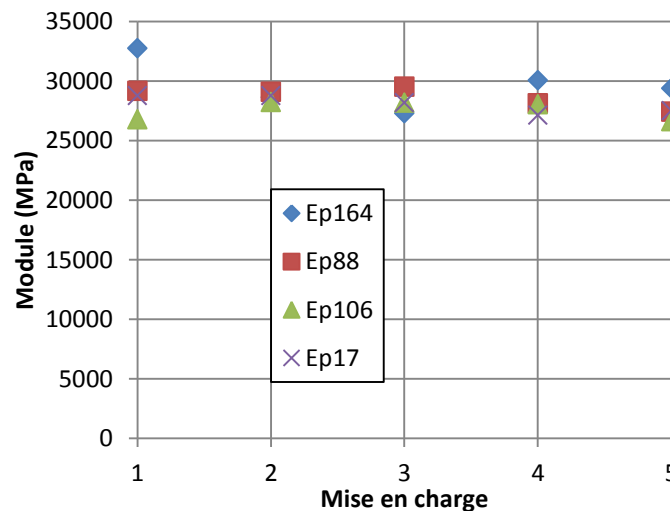


Figure 85 : Module d'élasticité lors des mises en charges des différentes éprouvettes

La complaisance de fluage transitoire est calculée pour chaque palier de fluage (Cf. Figure 86). Les résultats sont d'autant plus bruités que la contrainte de fluage est faible : le rapport signal à bruit sur la mesure de la déformation est important lorsque la contrainte est faible. Cependant, les courbes se superposent plutôt bien. Ceci montre la linéarité de la viscoélasticité du matériau pour les contraintes considérées (fixées en dessous du seuil d'endommagement).



De manière à identifier le modèle de fluage, les courbes montrées Figure 86 sont moyennées. Les résultats montrent une complaisance de fluage semblable pour 3 éprouvettes sur les 4 testées (Figure 86). De cette façon, une seule courbe doit être identifiée.

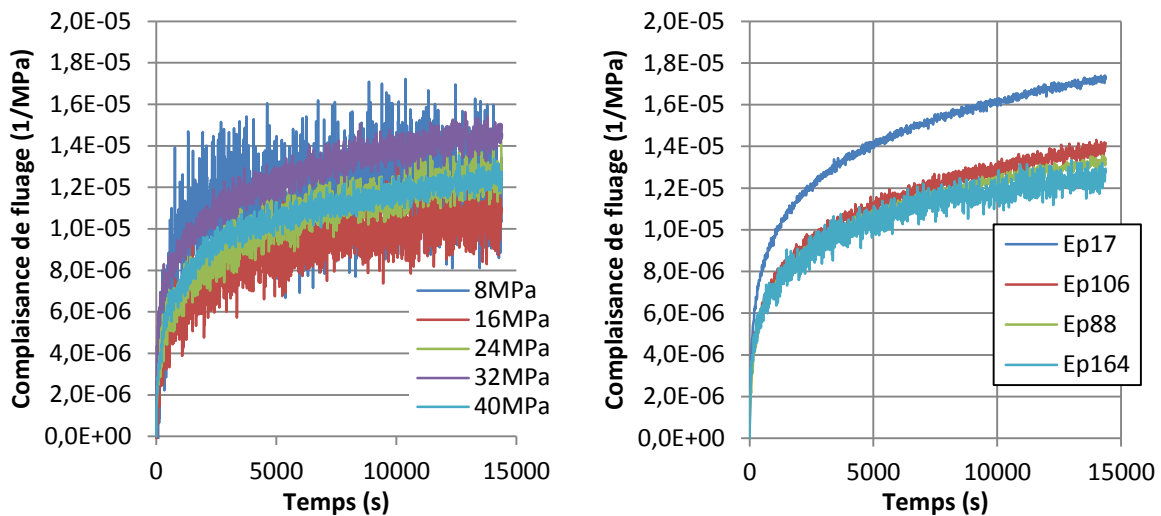


Figure 86 : Complaisance de fluage à 150°C pour les différents paliers à gauche et complaisances moyennée sur les différents paliers de fluage pour différentes éprouvettes

### 2.1.2. Effet de l'orientation des fibres

Des essais sur éprouvettes découpées suivant différentes directions par rapport à la direction d'injection sont réalisés. La Figure 88 montre l'évolution de la complaisance de fluage en fonction du temps pour chaque palier de fluage et les différentes orientations de découpe des éprouvettes. On notera que le niveau de force appliqué est bien plus faible que pour les éprouvettes injectées et que le rapport signal à bruit est plus faible et explique les résultats plus bruités obtenus. Les courbes forment un faisceau qui indique, comme précédemment, l'indépendance de la complaisance de fluage à la contrainte appliquée (tant qu'elle reste en dessous du seuil d'endommagement) et par conséquent la linéarité de la viscoélasticité.

Sur ces essais, la mesure de la déformation a été réalisée avec jauges de déformation et avec extensomètre. Une comparaison entre les deux techniques peut être faite. On note que la mesure par jauge de déformation donne une déformation inférieure à celle mesurée par l'extensomètre (Cf. Figure 87). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'extensomètre prend en compte les effets de bords liés aux rayons de raccordement qui provoquent une concentration de contraintes [1]. Ainsi, la déformation est surestimée et la jauge de déformation fournit une valeur plus réaliste car située au centre la zone utile où la contrainte est homogène.

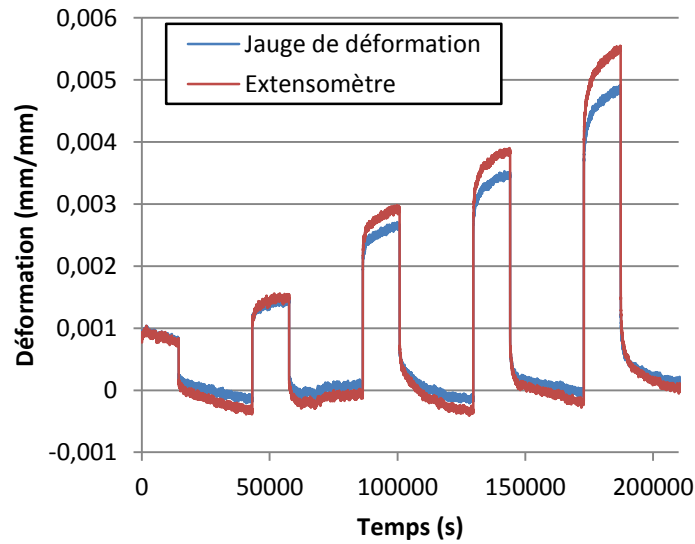


Figure 87 : Exemple de résultats de déformation mesurée à 150°C par jauges de déformations et par extensomètre sur une éprouvette découpée à 90°

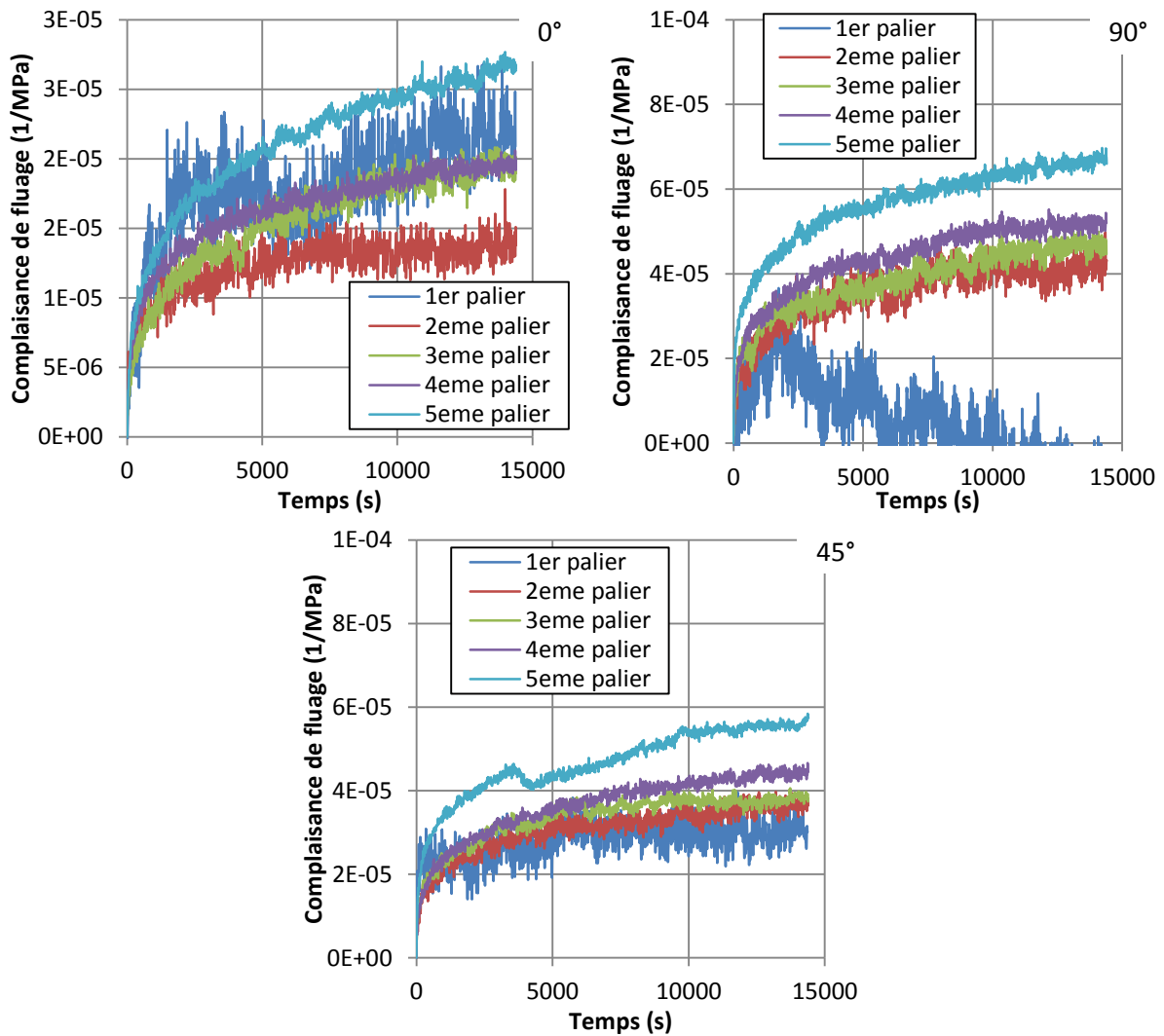


Figure 88 : Complaisance de fluage à 150°C pour les différents paliers en fonction de l'orientation

De même que précédemment avec les éprouvettes injectées, une courbe de complaisance de fluage moyennée peut être obtenue en supprimant les courbes abhérentes qui sont le plus éloignées des autres (Cf. Figure 89). L'évolution de ces courbes est inverse à ce qui avait été observé sur le module élastique : la complaisance de fluage des éprouvettes découpées à 0° est plus faible que celle des éprouvettes découpées à 45° et à 90°. De plus, ces deux dernières présentent une complaisance de fluage plus proche l'une de l'autre.

Il est alors possible de normaliser ces courbes par rapport au module élastique des éprouvettes mesuré au chapitre précédent suivant l'équation Eq. 60. Leurs valeurs sont rappelées Tableau 10 :

$$D_{norm}(t) = D_{x^\circ}(t) \times E_{x^\circ} \quad \text{Eq. 60}$$

Où  $D_{x^\circ}(t)$  est la complaisance de fluage de l'éprouvette découpée à  $x^\circ$  et  $E_{x^\circ}$  son module élastique instantané.

Température d'essai (°C)	Orientation	Module (MPa)	
		Moyenne	Ecart type
150°C	Injectée	27400	900
	0°	23100	1100
	45°	9710	440
	90°	7420	750

Tableau 10 : Module d'élasticité des différentes éprouvettes testées

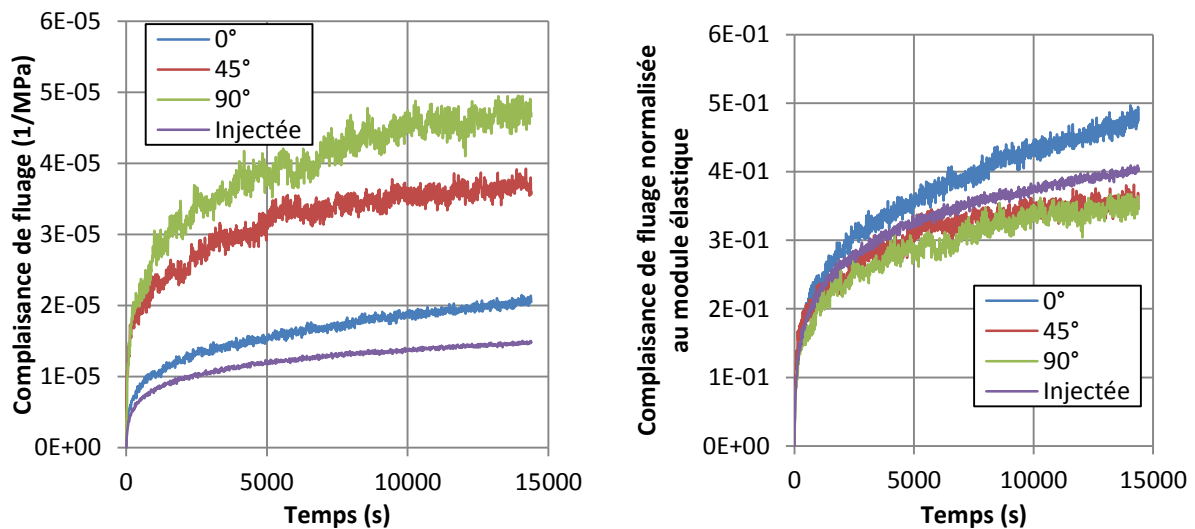


Figure 89 : Complaisance de fluage à 150°C moyennée en fonction de l'orientation des éprouvettes (à gauche) et normalisée par rapport au module élastique (à droite)

La Figure 89 montre les complaisances de fluage normalisées au module élastique. Celles-ci se superposent de façon satisfaisante ce qui montre une dépendance de la viscoélasticité à l'orientation des fibres identique à celle de l'élasticité. La dépendance au temps étant semblable pour l'ensemble des éprouvettes un seul facteur multiplicatif doit s'appliquer pour prendre en compte l'effet de l'orientation des fibres.

### 2.1.3. Effet de la température

Une démarche identique à celle présentée précédemment sur les résultats d'essais menés à 150°C a été entreprise sur les résultats d'essais menés aux autres températures d'intérêt (température ambiante et 250°C). Des conclusions similaires sont obtenues à savoir :

- Linéarité de la viscoélasticité en dessous du seuil d'endommagement ;
- Dépendance identique du comportement instantané et dépendant du temps à l'orientation des fibres ;
- Développement d'une déformation plastique (qui reste négligeable) ;
- Pas d'apparition d'endommagement.

La complaisance de fluage pour une orientation donnée aux différentes températures montre une forte dépendance de la viscoélasticité à la température. La Figure 90 montre la complaisance de fluage pour une éprouvette injectée aux différentes températures. A température ambiante, le fluage est négligeable (complaisance de fluage quasi nulle). Plus la température est importante, plus la complaisance de fluage transitoire est importante.

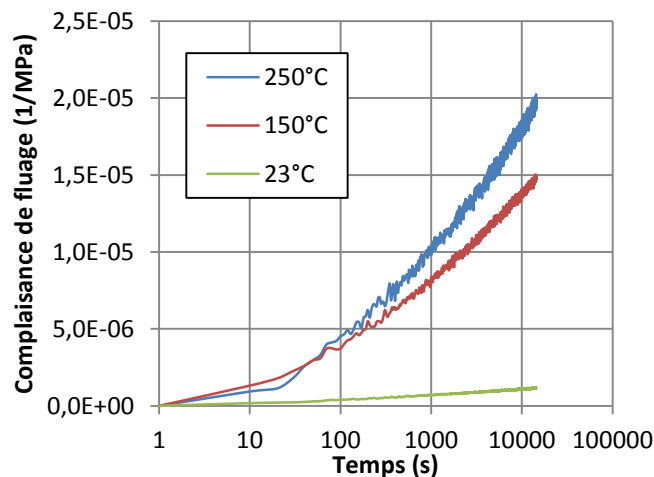


Figure 90 : Complaisance de fluage pour une éprouvette injectée à différents températures

## 2.2. Fluage à long terme

Les essais de fluage/recouvrance multipaliers fournissent des données pour des durées limitées. De plus ces données sont obtenues en isotherme et ne prennent pas en compte l'évolution de la température et le vieillissement du matériau. L'identification complète du modèle passe par l'obtention de données sur le comportement viscoélastique sur le long terme et par l'étude de l'influence de la température et du vieillissement sur ce comportement. Pour obtenir ces données dans des délais raisonnables, il a été recours à des essais dynamiques fréquentiels et à l'application de l'équivalence temps/température pour les propriétés viscoélastiques.

### 2.2.1. Obtention d'une courbe maîtresse pour des longues durées

La Figure 91 montre l'évolution du module de conservation en fonction de la fréquence (entre 10<sup>-2</sup>Hz et 10<sup>2</sup>Hz) pour les différentes températures (entre 25°C et 305°C) en flexion 3 points encastres. On note une hausse du module avec la fréquence de sollicitation démontrant le caractère viscoélastique du matériau quelle que soit la température. Cependant, en dessous de 115°C, cette évolution reste très limitée (baisse de 1,2%). En dessous de 115°C, il y a très peu d'influence de

l'évolution de la température sur le module élastique (à  $T_g-30^\circ\text{C}$ , le mouvement macromoléculaire des chaînes est bloqué pour la plupart des polymères [86]). Durant la transition vitreuse (typiquement entre  $135^\circ\text{C}$  et  $175^\circ\text{C}$ ) le matériau perd une grande partie de sa rigidité (le module baisse de 19GPa).

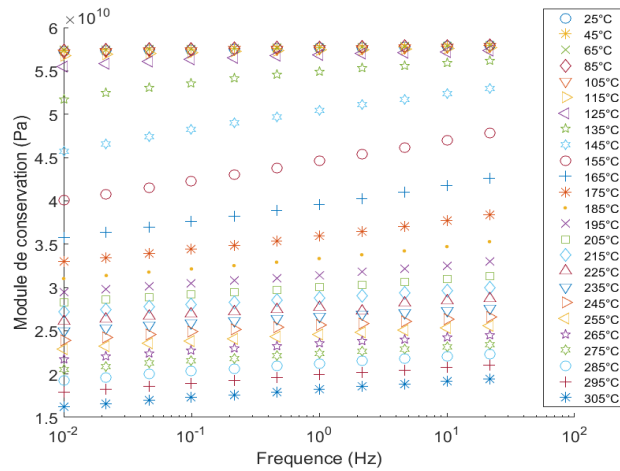


Figure 91 : Résultats bruts de module de conservation en fonction de la fréquence et de la température mesuré en flexion 3 points encastres sur un échantillon non vieilli

Une température est choisie comme température de référence (ici,  $25^\circ\text{C}$ ). Les autres courbes obtenues aux températures supérieures sont décalées horizontalement vers les fréquences faibles. Ceci permet de former la courbe maîtresse pour la température de référence de  $25^\circ\text{C}$  qui est montrée Figure 92. Cette courbe est lisse et montre ainsi la bonne application du principe d'équivalence temps/température pour le module de conservation [64].

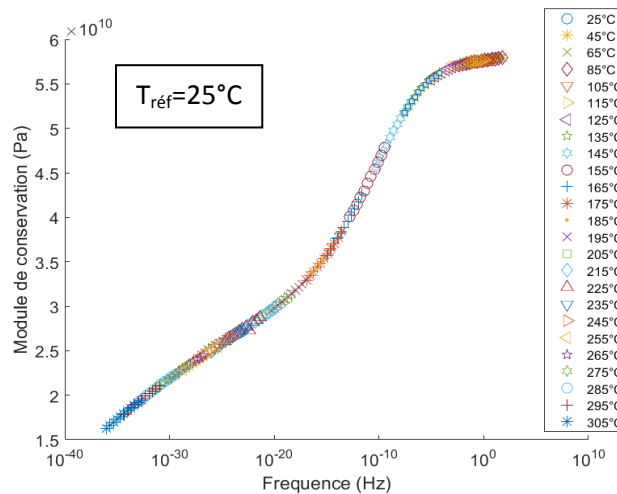


Figure 92 : Courbe maîtresse du module de conservation à la température de référence de  $25^\circ\text{C}$  d'un échantillon non vieilli obtenue en flexion 3 points encastres

Enfin, on notera qu'il s'agit de données brutes et de manière similaire à ce qui a été fait dans le chapitre précédent, il est nécessaire de corriger ces données brutes via la formule suivante :

$$E_{\text{corrigé}}(f, T) = \frac{E_{\text{brut}}(f, T)}{E_{\text{brut}}(1\text{Hz}, 25^\circ\text{C})} \times E_{\text{traction}}(25^\circ\text{C}) \quad \text{Eq. 61}$$

Cette correction est faite en faisant correspondre le module de traction mesuré à température ambiante à celui mesuré à 25°C et à 1Hz comme au chapitre précédent et qui donnait des résultats très satisfaisants.

De la même façon, pour les essais dynamiques fréquentiels menés en traction, une courbe maîtresse est obtenue. Les résultats sont fiables avec cette configuration et la courbes à 1Hz en fonction de la température ne nécessite qu'un décalage vertical pour correspondre aux modules mesurés en quasi-statique. L'essai est mené deux fois pour vérifier la répétabilité des résultats. Les résultats sont montrés Figure 93.

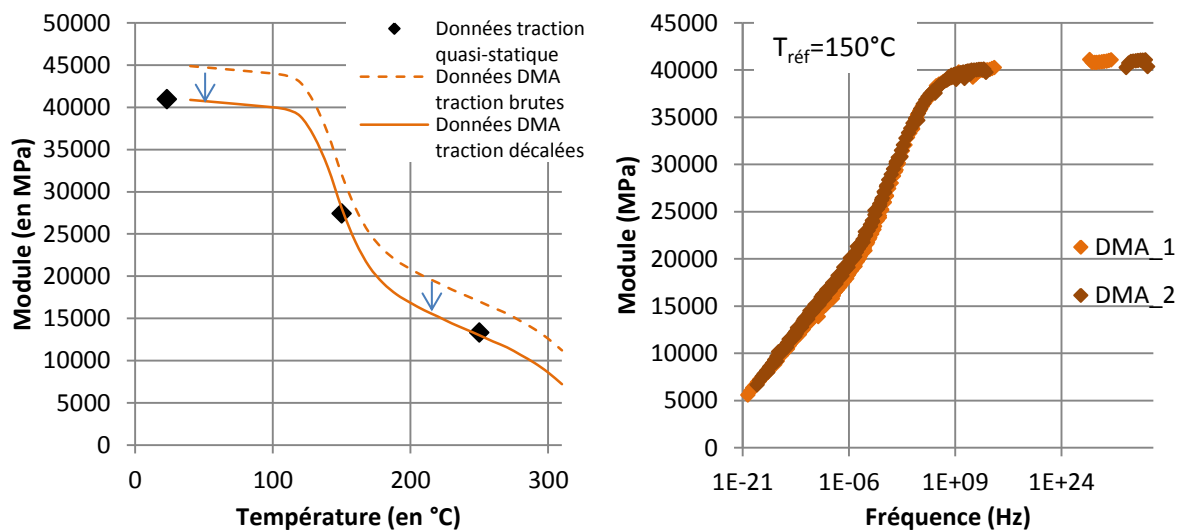


Figure 93 : Résultats de DMA en traction

### 2.2.2. Effet de la température et équivalence temps/température

L'équivalence temps/température donne accès au coefficient de décalage temporel en fonction de la température sur les propriétés viscoélastiques. Il est possible d'en tracer le graphe d'Arrhenius (i.e.  $\log(a_T) = f(1/T - 1/T_{\text{réf}})$ ). Ce graphe, montré Figure 94, est nul pour une température inférieure à 115°C, confirmant les observations faites précédemment sur les résultats d'essais dynamiques bruts. Pour les températures supérieures à 115°C, le graphe est plutôt linéaire ( $R^2 > 0,99$ ) ce qui montre que le coefficient de glissement peut être décrit avec une loi d'Arrhenius. La pente de cette droite permet de calculer l'énergie d'activation  $E_a$  (ici, 724kJ/mol).

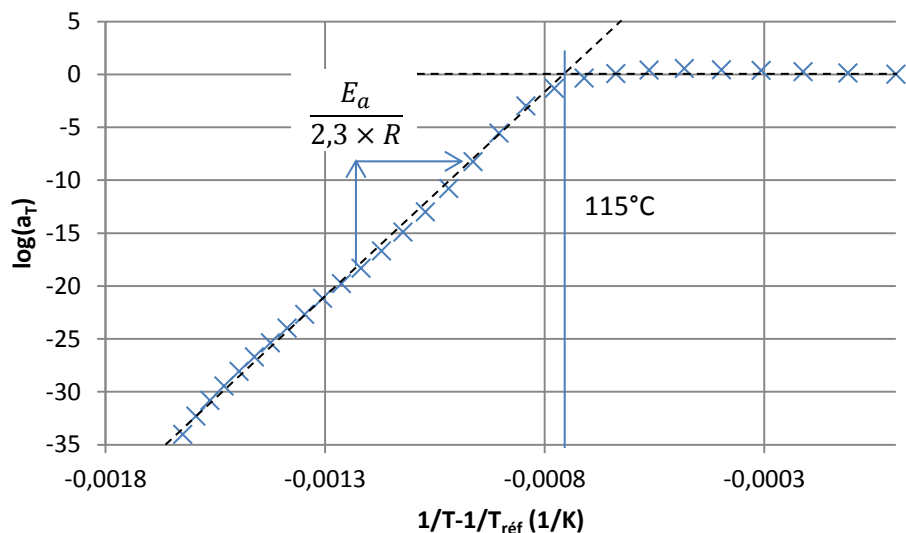


Figure 94 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de décalage temporel sur l'éprouvette non vieillie en flexion 3 points encastrés

Un graphe identique peut être obtenu pour les essais dynamiques menés en traction (Figure 95). Les courbes des 2 essais présentent des pentes similaires (le décalage est dû à l'imprécision de la mesure du décalage entre la courbe obtenue à 40°C et celle obtenue à 100°C). La valeur de l'énergie d'activation, mesurée à partir de 120°C, est de 515kJ/mol et 546kJ/mol.

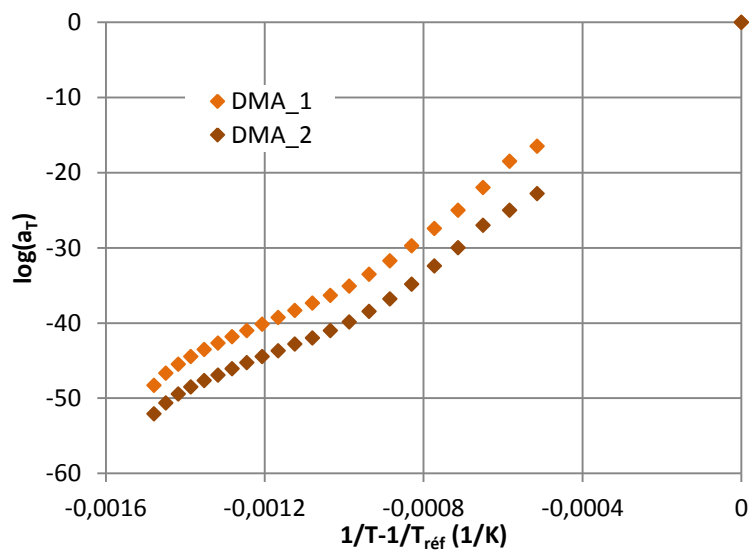


Figure 95 : Comparaison des graphes d'Arrhenius obtenus pour les deux essais dynamiques menés en traction

Les énergies d'activation pour le matériau non vieilli mesurées suivant les deux configurations (flexion 3 points encastrés et traction) ont des valeurs très différentes. Par la suite, on montrera que la configuration de flexion 3 points encastrés ne permet pas d'avoir des résultats comparables aux essais expérimentaux menés à court et long terme en traction. Ceci peut venir du fait que les états de contraintes sont différents (notamment compression pour la configuration en flexion) et que la réponse dépendante du temps peut être différente en traction et compression. Pour la suite, l'hypothèse sous-

jacente sera que le vieillissement affecte similairement les éprouvettes testées en flexion et celles qui pourraient être testées en traction.

Les éprouvettes ayant subi un vieillissement permettent d'obtenir les mêmes types de graphes (courbes maîtresses de module en fonction de la fréquence et graphe d'Arrhenius du coefficient de décalage). Les graphes d'Arrhenius pour les éprouvettes vieilles à 320°C et à 280°C sont montrés Figure 96. Le vieillissement provoque une diminution de l'énergie d'activation. Cette diminution est d'autant plus importante que le temps de vieillissement est important. Cela signifie que l'augmentation de température entraîne un décalage temporel qui ralentit avec le vieillissement. Ceci, on l'a vu au chapitre précédent, s'explique par la baisse de la mobilité des chaînes avec la recristallisation et la réticulation. De plus, sur les essais de vieillissement à 280°C et 250°C, on note une perte de linéarité avec une chute de l'énergie d'activation pour des températures supérieures à la température de vieillissement (qui correspondent à la température de transition secondaire vue au chapitre précédent). Cette énergie d'activation tend à rejoindre la valeur de l'énergie d'activation du matériau non vieilli.

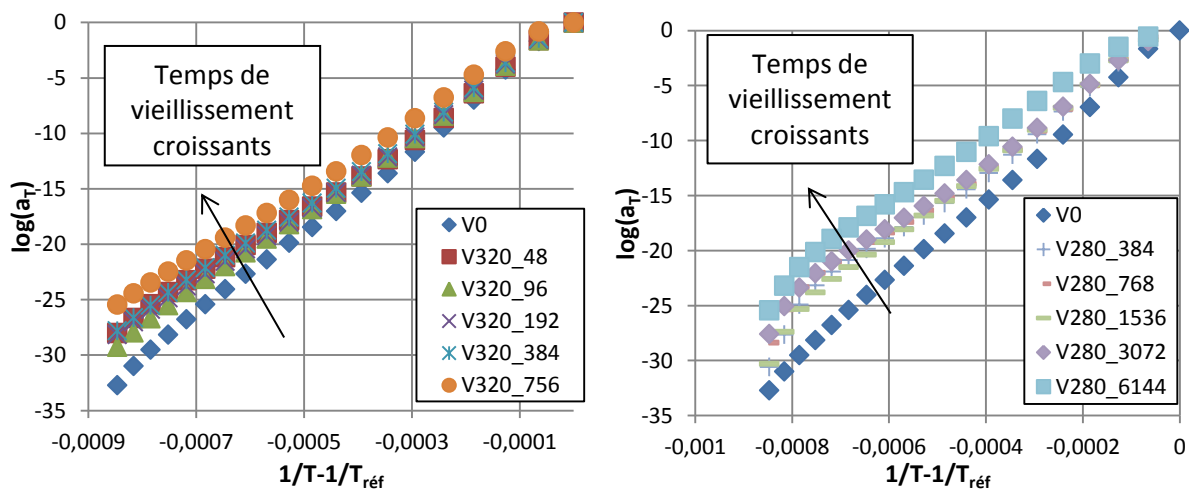


Figure 96 : Graphe d'Arrhenius du coefficient de décalage après vieillissement à 320°C pendant 2/4/8/16/32 jours et à 280°C pendant 6/12/24/48/96 jours

Ainsi, il y a une dépendance au vieillissement du coefficient de décalage temporel dû à la température. Les résultats d'énergie d'activation pour les différentes conditions de vieillissement (temps et températures) sont montrés Figure 97. Les tendances sont identiques pour les vieillissements à 320°C et 300°C : l'énergie d'activation augmente avant de baisser. Pour les vieillissements aux températures inférieures, cette tendance n'est plus observée (oscillations après vieillissement à 280°C et baisse après vieillissement à 250°C). Ainsi, décrire l'influence du vieillissement sur le coefficient de décalage temporel dû à la température ne sera pas parfait. Une solution pourrait être de prendre l'énergie d'activation du matériau non vieilli qui possède la plus grande énergie d'activation et conduira à la dérive du temps la plus rapide (la rigidité sera sous-estimée).



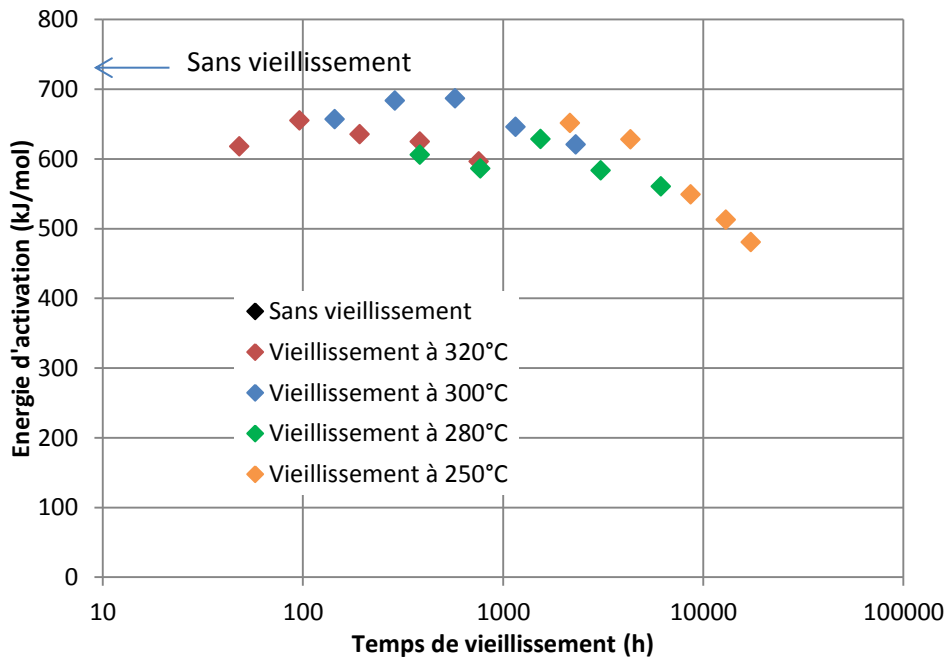


Figure 97 : Energie d'activation pour l'équivalence temps/température des propriétés viscoélastiques en fonction du vieillissement

### 2.2.3. Prise en compte du vieillissement

Le vieillissement influence la viscoélasticité. Plus le matériau est vieilli, moins il est viscoélastique. Pour prendre en compte ce phénomène, un coefficient de décalage temporel peut être utilisé (comme l'a fait Struik pour les polymères amorphes [29]). Une telle approche consiste à décaler la courbe maîtresse de fluage horizontalement pour obtenir la courbe de fluage du matériau vieilli. Les résultats de cette approche sur les courbes maîtresses de module en fonction de la fréquence après vieillissement à 320°C et 280°C sont montrés Figure 98 ci-après :

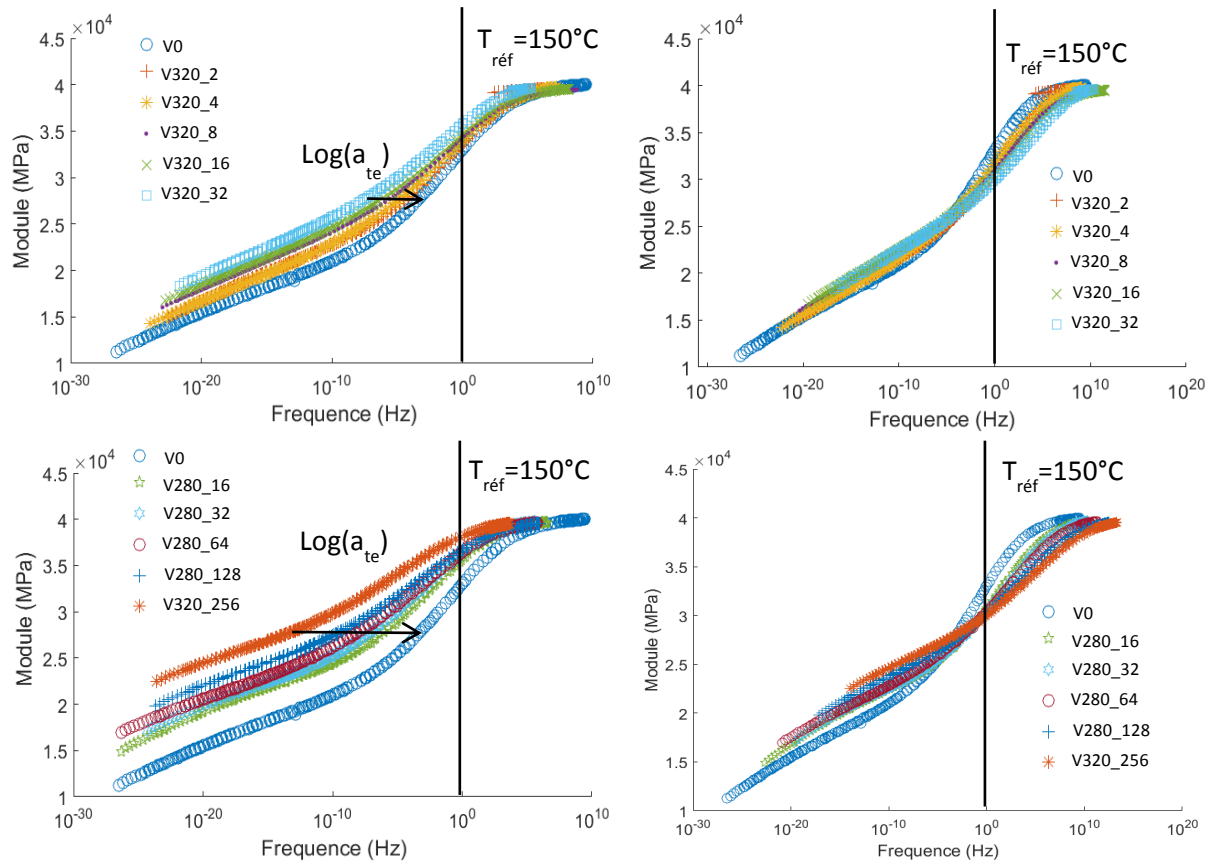


Figure 98 : Décalage temporel dû au vieillissement : Exemple de l'application d'un décalage horizontal sur les courbes obtenues après vieillissement

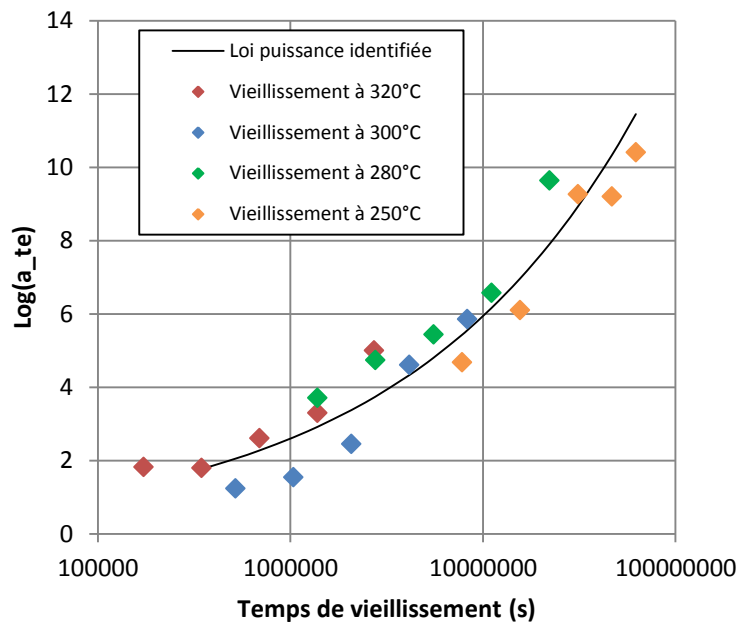


Figure 99 : Coefficient de décalage temporel dû au vieillissement en fonction de la température et du temps de vieillissement

Le coefficient de décalage ne semble pas dépendre de la température de vieillissement. Une loi puissance (Cf. Figure 99) suffit à rendre compte de l'effet du vieillissement sur les propriétés viscoélastiques ( $R^2 = 0,83$ ) :

$$\log(a_{te}) = A \times te^B \quad \text{Eq. 62}$$

Où  $te$  est le temps de vieillissement (en s) et  $A = 0,0182$  et  $B = 0,3759$  sont les coefficients.

Cependant, il n'y a pas correspondance des courbes. Ceci peut être expliqué par le fait que le vieillissement induit une augmentation du module lorsque la température dépasse la température de transition vitreuse. Cette augmentation de module n'existe pas pour les matériaux amorphes : en effet, les matériaux amorphes vieillissent pour des températures inférieures à leur  $T_g$  et au-dessus de cette température, ils rejoignent leur état d'équilibre [29]. Crochon [53] mentionne la nécessité d'un décalage vertical pour décrire correctement l'influence du vieillissement sur les propriétés viscoélastiques. Ici, il est évident qu'ajouter ce décalage vertical ne donnerait pas un résultat satisfaisant : même si ce décalage semble identique sur le plateau caoutchoutique (au-delà de  $185^\circ\text{C}$ ), il varie lors de la transition vitreuse (typiquement entre  $125^\circ\text{C}$  et  $185^\circ\text{C}$ ). Pour obtenir un résultat correct, il est proposé d'ajouter un facteur de contraction du logarithme du temps suivant l'équation suivante :

$$D(\log(f), te) = D\left(\frac{\log(f) - \log(a_{te})}{1 - \alpha_{te}}, te = 0\right) \quad \text{Eq. 63}$$

Avec  $a_{te}$  le coefficient de décalage temporel et  $\alpha_{te}$  le coefficient de dilatation du logarithme du temps.

Cette nouvelle approche améliore visiblement (Figure 94) la prise en compte de l'effet du vieillissement sur les propriétés viscoélastiques.

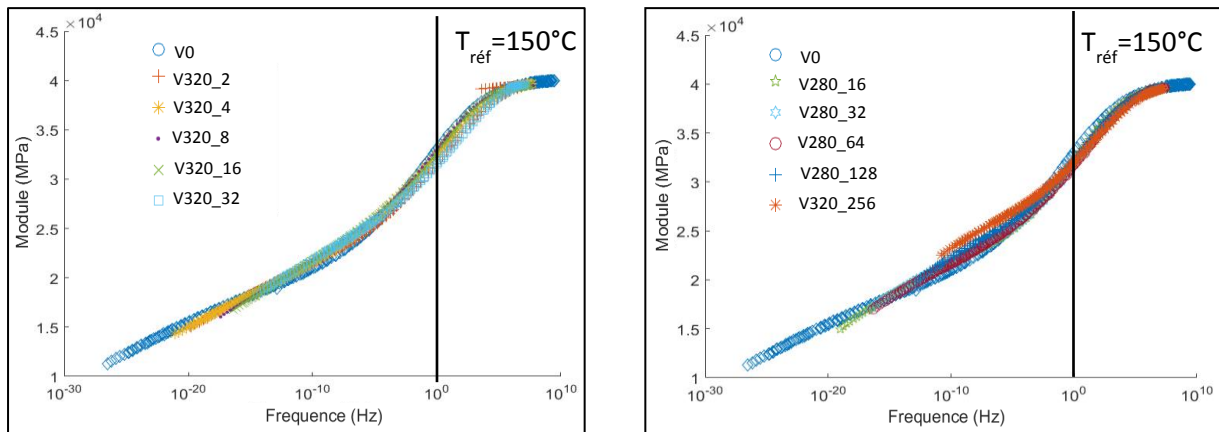


Figure 100 : Décalage temporel dû au vieillissement : Exemple de l'application d'un décalage horizontal et d'un facteur multiplicatif sur le logarithme du temps sur les courbes obtenues après vieillissement

Les valeurs des 2 paramètres  $a_{te}$  et  $\alpha_{te}$  pour les différentes conditions de vieillissement sont montrées Figure 101. Comme précédemment pour le coefficient de décalage seul, les valeurs des 2 paramètres ne semblent pas dépendre de la température de vieillissement.

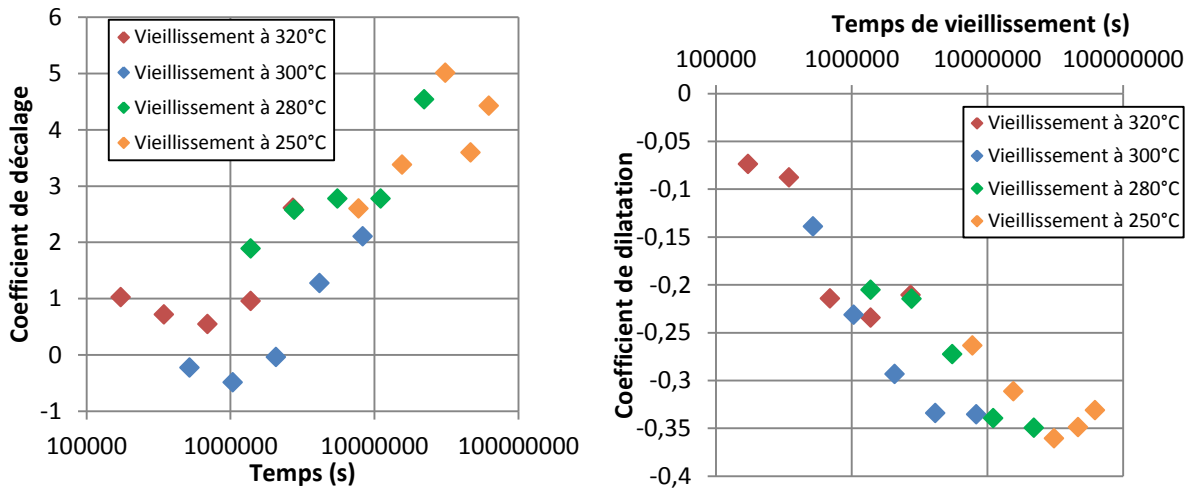


Figure 101 : Coefficients de la loi de décalage temporel dû au vieillissement en fonction de la température et du temps de vieillissement corrigée

### 2.3. Comparaison des essais statiques et dynamiques

La courbe maîtresse de complaisance de fluage en fonction du temps est obtenue à partir de la courbe maîtresse de module en fonction de la fréquence via Eq. 64 (Figure 102) :

$$\begin{cases} E(t) = E \left( \frac{1}{f} \right) \\ D(t) = \frac{1}{E(t)} \end{cases} \quad \text{Eq. 64}$$

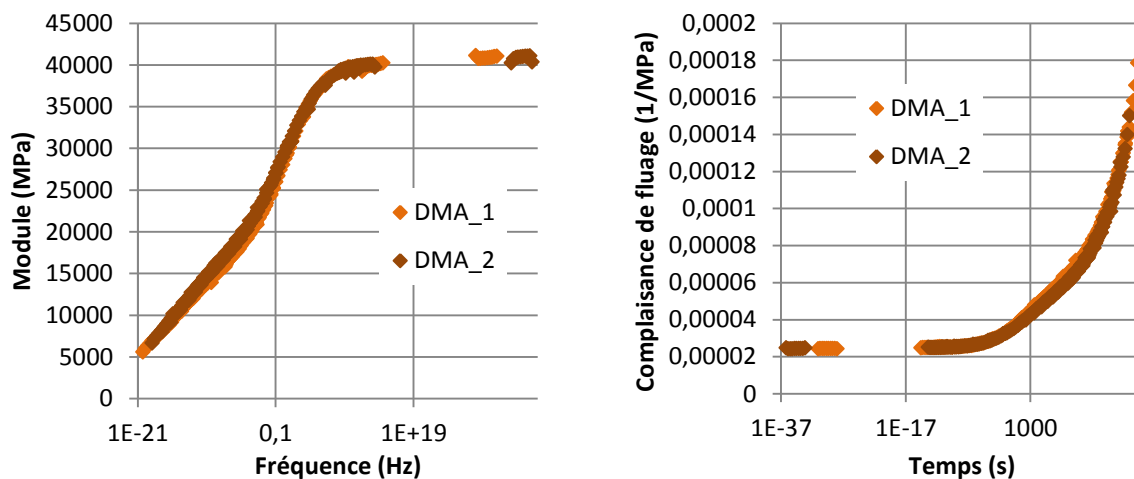


Figure 102 : Courbe maîtresse de module en fonction de la fréquence et complaisance de fluage en fonction du temps à la température de référence de 150°C

Les données obtenues en statique peuvent être rapportées à la température de référence et comparées à la courbe maîtresse de fluage. La Figure 103 montre une concordance très satisfaisante pour les essais dynamiques fréquentiels en traction mais pas pour ceux obtenus en flexion 3 points encastrés. Ceci peut s'expliquer par la différence du type de sollicitation (Cf. 2.2.2 Effet de la température et équivalence temps/température, p.102).

Les données à 250°C sont anticipées d'une décade par la courbe maîtresse obtenue en traction. Ceci peut être dû à une surestimation du coefficient de décalage temporel par la méthode employée.

Notons que le décalage est faible (une décade dans le repère logarithmique) mais représente un temps important dans un repère linéaire (10 fois le temps). Ensuite, l'évolution de la courbe de fluage à 150°C est plus prononcée que celle donnée par la courbe maîtresse. Ainsi, il s'avère de première nécessité de vérifier les données fournies par la courbe maîtresse. Quatre bancs de fluage poids ont été remis en état pour initier cette comparaison à long terme dans cette thèse. Des premiers résultats en statique à température ambiante ont été encourageants mais il serait nécessaire de poursuivre cette étude à haute température où la viscoélasticité se développe.

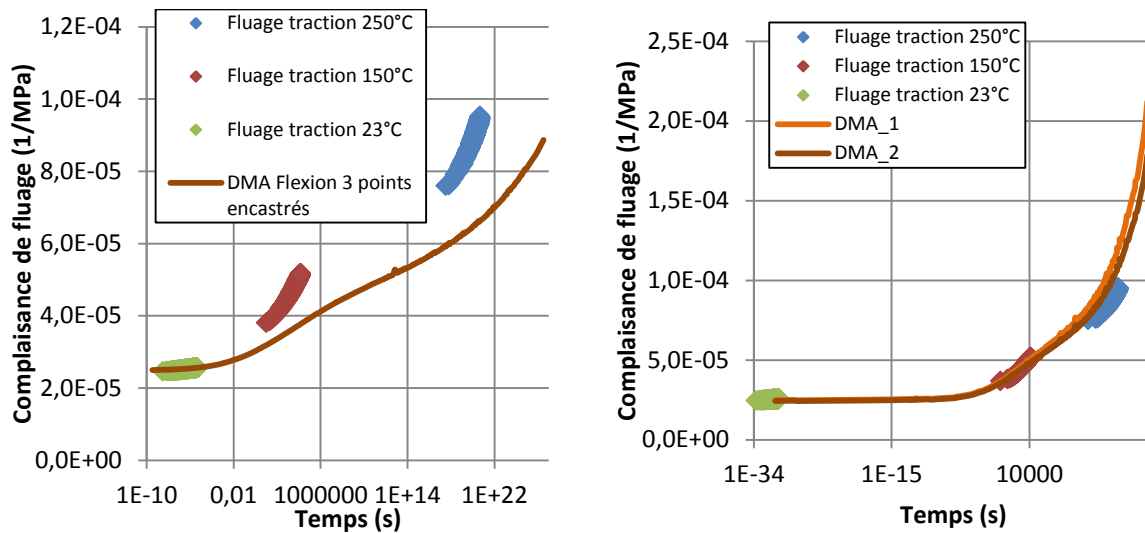


Figure 103 : Comparaison des données expérimentales à court terme aux courbes maîtresses de complaisance de fluage obtenues par essai dynamique en flexion 3 points encastrés (à gauche) et en traction (à droite)

### 3. Identification du modèle et simulations associées

La partie expérimentale a permis de caractériser le comportement dépendant du temps du matériau à court et à long terme. Cette partie a pour objectif de modéliser ce comportement en 1D, d'en identifier les paramètres et en introduisant des critères de rupture, de prévoir le temps à rupture en fluage.

#### 3.1. Présentation du modèle

Le comportement mécanique dépendant du temps pour les contraintes inférieures au seuil d'endommagement est viscoélastique linéaire. La partie expérimentale précédente n'a pas mis en évidence d'autres phénomènes dépendant du temps comme la viscoplasticité. Le modèle de viscoélasticité linéaire (Eq. 65) est utilisé avec une complaisance de fluage transitoire prise sous la forme d'une série de Prony (Eq. 66).

$$\varepsilon(t) = D_0 \cdot \sigma(t) + \int_0^t \Delta D(t - \tau) \cdot \frac{d\sigma}{d\tau} d\tau \quad \text{Eq. 65}$$

$$\Delta D(t) = \sum_{i=1}^N \frac{D_i}{\tau_i} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad \text{Eq. 66}$$

Ce modèle se schématise par un ressort de souplesse  $D_0 = \frac{1}{E_0}$  en parallèle avec  $N$  éléments de Maxwell de souplesse  $D_i$  et de temps de relaxation  $\tau_i$  (Figure 104). Chaque élément de Maxwell se relaxe tour à tour et permet de rendre compte de l'évolution de la complaisance de fluage au cours du temps. La Figure 104 montre la contribution de chaque élément de Maxwell à la complaisance de fluage au cours du temps. La somme de leur contribution donne la complaisance de fluage complète. Notons que l'élément de Maxwell de temps de relaxation  $\tau_i$  se relaxe à 95% après un temps de  $3 \times \tau_i$ . Ainsi, l'extrapolation du modèle est valable pour des durées qui n'excèdent pas 3 fois le temps de relaxation le plus long. En effet, après cette durée, tous les éléments de Maxwell sont relaxés et le modèle ne prévoit plus d'évolution de la déformation.

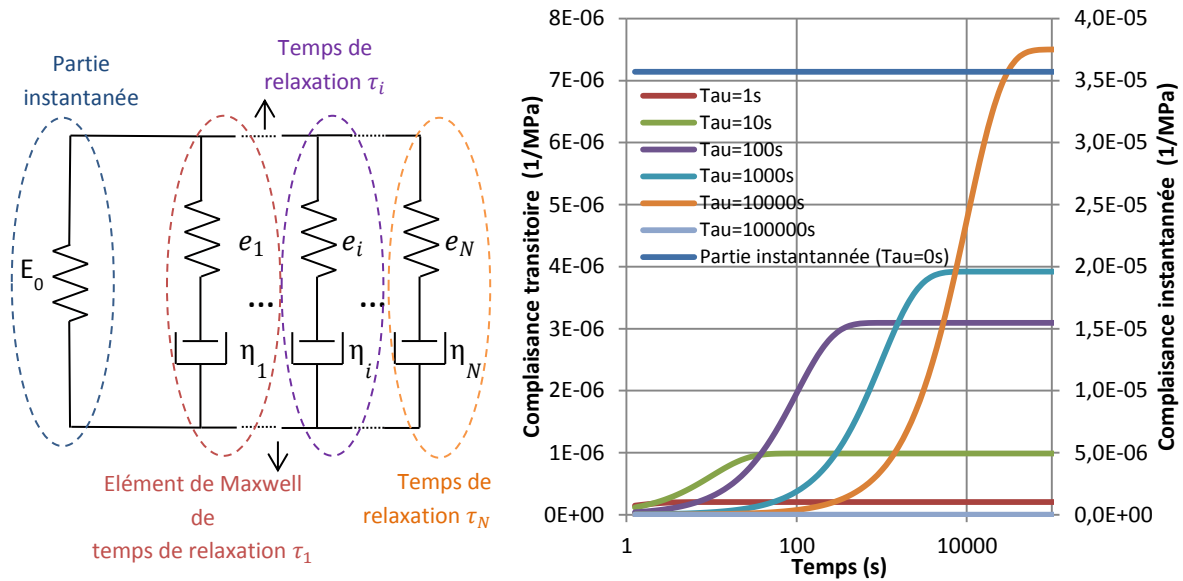


Figure 104 : Schématisation du modèle de Maxwell généralisé et contribution de chaque branche du modèle à la complaisance totale

### 3.2. Identification du modèle

Les paramètres du modèle à identifier sont les temps de relaxation  $\tau_i$  et leur complaisance  $D_i$  associée. Généralement, les temps de relaxation  $\tau_i$  sont fixés *a priori* et les complaisances  $D_i$  associées sont identifiées.

L'identification peut être réalisée à partir des essais de fluage/recouvrance. On part de l'équation (Eq. 65) en intégrant le terme héréditaire par partie, il vient :

$$\varepsilon(t) = D_0 \cdot \sigma_{11}(t) + \int_0^t \sum \frac{D_i}{\tau_i} \cdot \exp\left(-\frac{t-\tau}{\tau_i}\right) \cdot \sigma(t) d\tau \quad \text{Eq. 67}$$

Elle peut alors être mise sous la forme du système linéaire suivant :

$$\varepsilon(t) = (\sigma_{11}(t) \quad C_1(t) \quad \dots \quad C_i(t) \quad \dots \quad C_N(t)) \begin{pmatrix} D_0 \\ D_1 \\ \vdots \\ D_i \\ \vdots \\ D_N \end{pmatrix} \quad \text{Eq. 68}$$

Où les  $C_i(t)$  sont définis à partir de la contrainte expérimentale  $\sigma_{11}(t)$  et de la période d'échantillonnage  $\Delta t$  par :

$$C_i(t + \Delta t) = \tau_i \cdot \left[ \frac{\Delta t}{2} \cdot \left( \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_i}\right) \cdot \sigma_{11}(t) + \sigma_{11}(t + \Delta t) \right) + C_i(t) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_i}\right) \right] \quad \text{Eq. 69}$$

On notera que cette équation n'est valable que pour une période d'échantillonnage  $\Delta t$  fixe. Les détails mathématiques sont disponibles dans l'Annexe B.

L'identification des paramètres se fait via un algorithme de résolution de problèmes linéaires par moindres carrés en faisant correspondre le modèle aux résultats de l'expérience. Le vecteur initial de l'optimisation est nul. L'identification du modèle se fait en fixant  $\tau_i = 10^i$  s. Leur nombre est fixé en fonction de la durée de l'incrément et de la durée de l'essai. Ici, la période d'échantillonnage expérimentale est de 0,5s et la durée totale de l'essai est 60h soit  $2,16 \cdot 10^5$  s. Il est donc choisi  $i \in \llbracket 0,5 \rrbracket$ . En effet, si l'incrément de temps a une valeur  $\Delta t$  (ici 0,5s qui est la période d'échantillonnage), les éléments de Maxwell de temps de relaxation  $\tau_i < \frac{\Delta t}{3}$  sont relaxés immédiatement et se comportent comme des ressorts de rigidité  $e_i$ .

### 3.2.1. Identification globale

L'identification peut être réalisée classiquement sur l'ensemble de l'essai. Le résultat est montré Figure 105. Même si l'identification semble correcte, la vitesse de déformation expérimentale est plus lente que celle donnée par le modèle identifié (pente moins importante) et ce, notamment pour les temps les plus longs. Cette observation s'explique par le fait que le modèle prévoit une recouvrance complète pour des temps suffisamment longs. La déformation plastique résiduelle n'étant pas prise en compte, le modèle viscoélastique va compenser pour correspondre à l'essai en relaxant des déformations viscoélastiques importantes aux temps les plus longs.

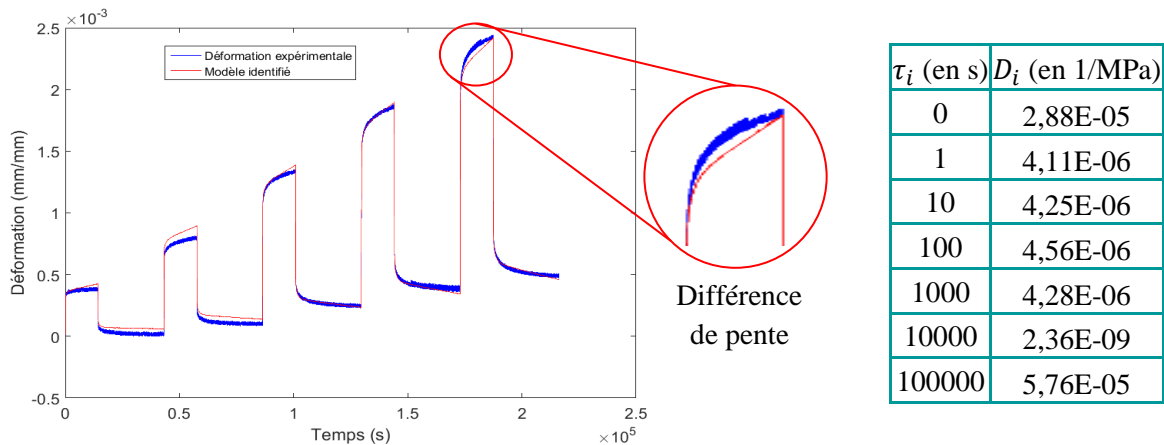


Figure 105 : Identification du modèle sur l'ensemble de l'essai de fluage/recouvrance multiphasés à 150°C mené sur éprouvette injectée

### 3.2.2. Influence de la déformation résiduelle

L'identification n'est donc pas optimale sur l'ensemble de l'essai. Dans le chapitre précédent, la plasticité a été mesurée. Elle peut être prise en compte dans l'identification du modèle viscoélastique en retranchant la déformation plastique calculée à la déformation totale mesurée puis à identifier le modèle sur cette différence (Eq. 70).

$$\varepsilon(t, \sigma(t)) = \varepsilon_{\text{élastique}}(t, \sigma(t)) + \varepsilon_{\text{visco-élastique}}(t, \sigma(t)) + \varepsilon_{\text{plastique}}(t, \sigma(t)) \quad \text{Eq. 70}$$

Les résultats de cette identification sont montrés Figure 106 ci-dessous :

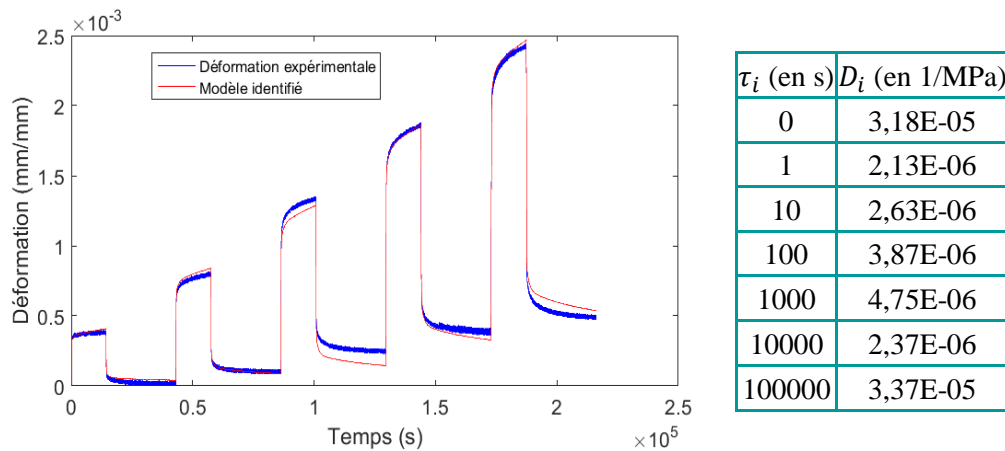


Figure 106 : Identification du modèle sur l'ensemble de l'essai avec prise en compte de la plasticité

On note encore une différence de pente importante aux temps les plus longs. De même, la valeur de  $D_i$  pour le temps de relaxation  $\tau_i$  le plus important est encore élevée. Ceci peut s'expliquer par la valeur de déformation résiduelle mesurée au Chapitre 2 qui est inférieure à celle mesurée à la fin des recouvrements (Figure 107). Cette différence conduit aux mêmes problèmes que précédemment mais dans une moindre mesure.

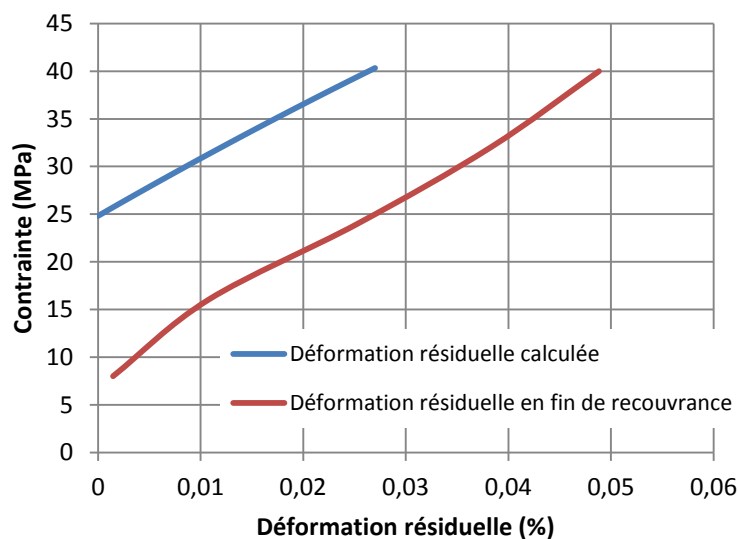


Figure 107 : Déformation résiduelle calculée à partir des essais de traction avec relâchements élastiques et mesurée à la fin des recouvrements

Une identification sur le début de l'essai est donc entreprise. L'idée est de s'affranchir de la déformation résiduelle en identifiant le modèle sur la partie de l'essai où elle ne s'est pas encore développée : typiquement jusqu'à la fin du deuxième palier de fluage. Les résultats de cette deuxième identification sont montrés Figure 108 ci-dessous :



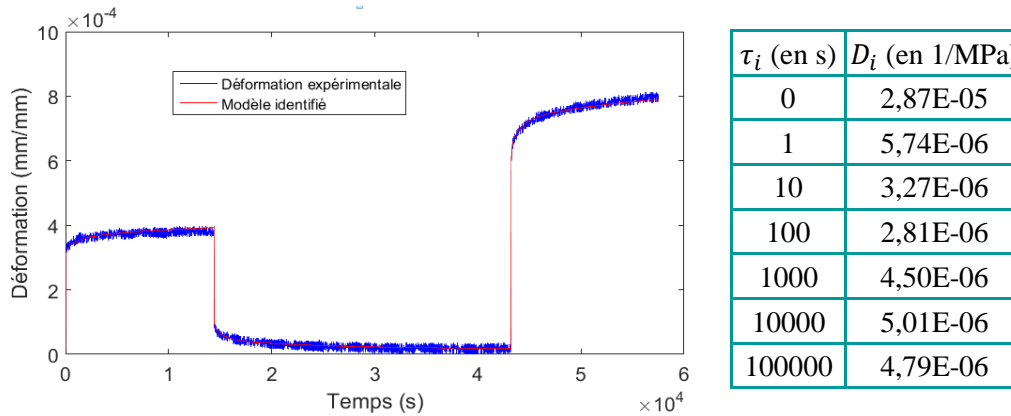


Figure 108 : Identification du modèle sur le début de l'essai

Les tendances sont très bonnes avec cette identification sur toute la partie identifiée. L'extrapolation sur le reste de l'essai avec les paramètres identifiés montre bien l'apparition de la plasticité.

### 3.2.3. Identification de la complaisance de fluage transitoire à court terme

Enfin, on peut considérer que la mise en charge se fait instantanément. Cette hypothèse est réaliste si la mise en charge s'effectue dans un temps suffisamment faible pour ne pas permettre la relaxation de l'élément de Maxwell de temps de relaxation le plus faible. La complaisance instantanée est prise comme l'inverse du module élastique mesuré sur les différentes mises en charge et le reste du modèle est identifié sur la complaisance de fluage transitoire moyenne des différents paliers de fluage.

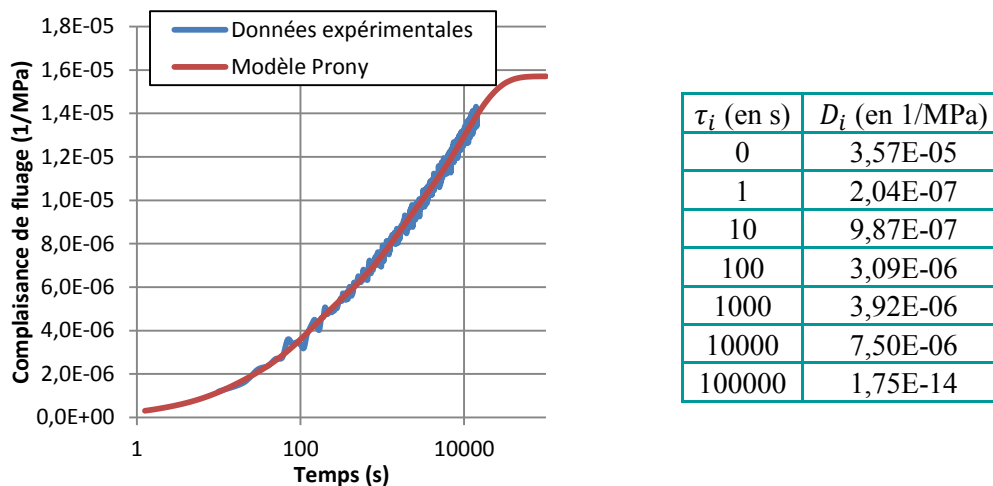


Figure 109 : Identification du modèle sur les paliers de fluage

L'identification des paramètres de la série de Prony montrée Figure 109 conduit à une très bonne description de la complaisance de fluage. On notera que le paramètre associé au temps de relaxation le plus important est négligeable. En effet, les données expérimentales sont disponibles pour des temps allant jusque 14400s. L'influence de l'élément de Maxwell possédant le temps de relaxation le plus long est très faible et l'identification du paramètre associé est délicate.

### 3.2.4. Comparaison des différentes identifications et des données expérimentales

Les différentes identifications sont comparées entre elles et aux données expérimentales (Figure 110). On retrouve les observations avancées précédemment : l'identification sur l'ensemble de l'essai est correcte sur la majeure partie des données expérimentales mais surestime la souplesse à long terme pour essayer de faire correspondre un modèle qui ne prend pas en compte la plasticité.

L'identification sur le début de l'essai conduit à la meilleure estimation. De plus, l'identification étant conduite sur les temps longs, elle permet d'extrapoler sur des temps plus longs que l'identification menée uniquement sur les paliers de fluage.

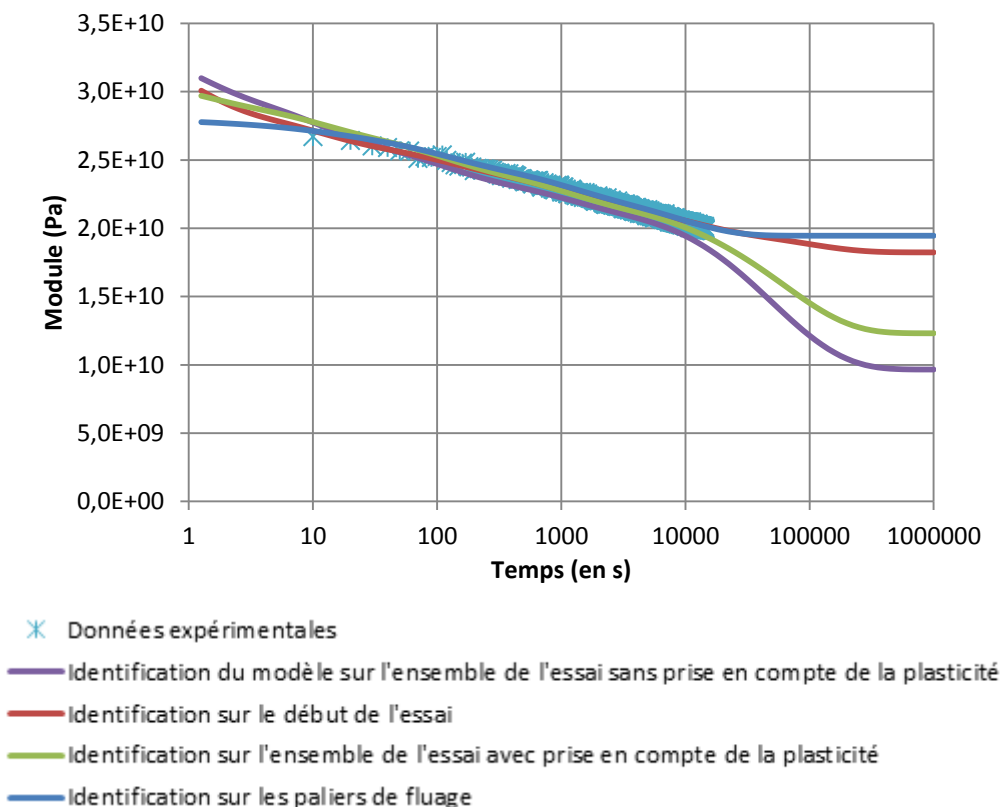


Figure 110 : Comparaison des différents modèles identifiés aux données expérimentales

### 3.2.5. Identification du modèle viscoélastique à partir des données à long terme

La courbe maîtresse de complaisance de fluage en fonction du temps a été calculée précédemment à partir des données expérimentales obtenues en traction pour une température de référence de 150°C. Une série de Prony est identifiée pour décrire cette complaisance de fluage sur le long terme. Des temps de relaxation allant de  $10^{-30}$  s à  $10^{20}$  s sont utilisés. Comme montré Figure 111, l'identification des paramètres de la série de Prony conduit à une très bonne description de la courbe maîtresse (erreur relative maximale de 3,5%). Les paramètres identifiés sont donnés dans l'Annexe H.

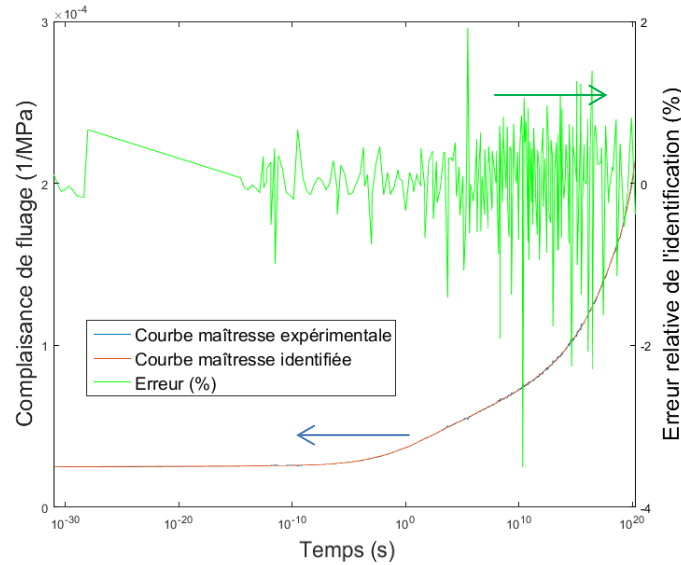


Figure 111 : Identification d'une série de Prony pour la description de la courbe maîtresse de complaisance de fluage en traction pour une température de référence de 150°C et erreur relative de l'identification

### 3.3. Simulation et validation du modèle 1D

Le modèle viscoélastique est ainsi identifié sur le long terme. La plasticité et l'endommagement sont également connus (voir Chapitre 2). L'orientation des fibres peut être prise en compte via le module élastique. L'objectif de ce paragraphe est de démontrer l'application du modèle identifié précédemment pour différentes conditions (orientation des fibres, température, chargement mécanique).

Le calcul se fait en intégrant l'effet de l'endommagement dans Eq. 70 via la contrainte effective  $\sigma_{eff}(t)$  donnée par Eq. 72.

$$\varepsilon(t, \sigma(t)) = \varepsilon_{élastique}(t, \sigma_{eff}(t)) + \varepsilon_{visco-élastique}(t, \sigma_{eff}(t)) + \varepsilon_{plastique}(t, \sigma(t)) \quad \text{Eq. 71}$$

$$\sigma_{eff}(t) = \frac{\sigma(t)}{1 - d(\sigma(t))} \quad \text{Eq. 72}$$

#### 3.3.1. Prise en compte de l'orientation des fibres

Les paramètres du modèle viscoélastique utilisés ici sont ceux identifiés sur les paliers de fluage de l'éprouvette injectée à 150°C. L'orientation des fibres est prise en compte via la valeur du module d'élasticité du matériau. Les simulations réalisées sur les essais de fluage/recouvrance sur des éprouvettes découpées aux différentes orientations sont montrées Figure 112.

Les résultats montrent une bonne prévision de la déformation lors de l'essai pour l'ensemble des orientations. L'erreur commise par le modèle lors des phases de fluage et de recouvrance est constante ou présente des variations qui restent faibles ce qui montre la très bonne prise en compte du comportement dépendant du temps. Ainsi, une meilleure prise en compte de la plasticité permettrait une diminution de l'erreur. Ceci passe également par l'obtention de données expérimentales moins bruitées.

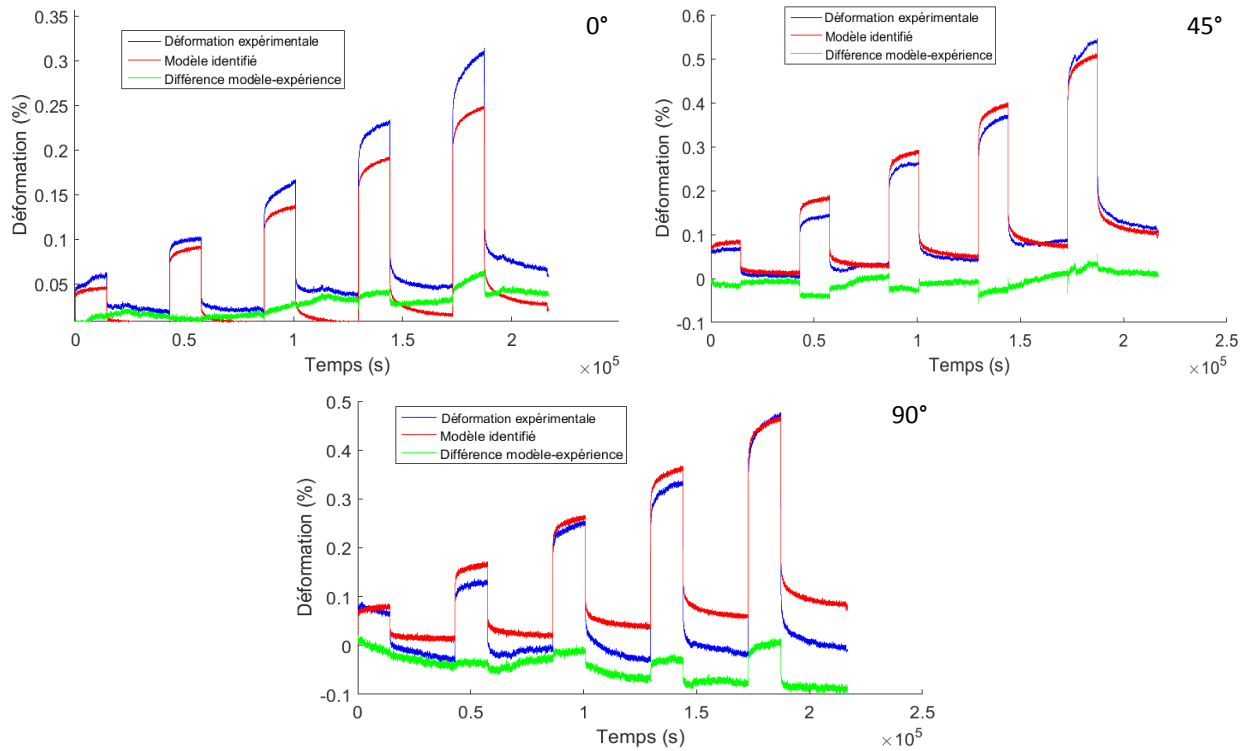


Figure 112 : Comparaison des simulations et des données expérimentales mesurées à 150°C sur éprouvettes découpées à différentes orientations

### 3.3.2. Prise en compte de la plasticité et de l'endommagement

L'essai de traction avec relâchements élastiques menés sur éprouvette injectée est simulé avec le même modèle que précédemment. Le résultat est montré dans la Figure 113 ci-après :

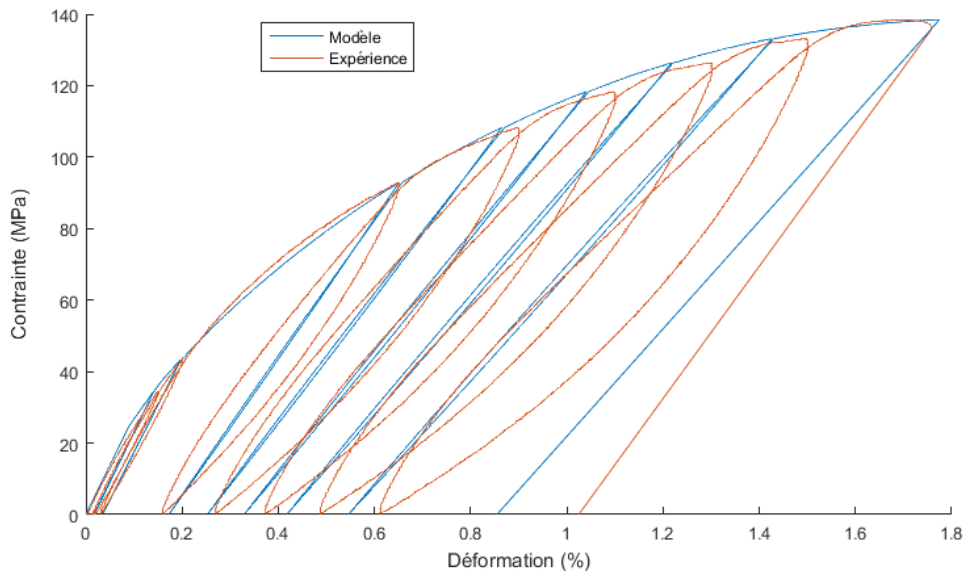


Figure 113 : Simulation de l'essai de traction avec relâchements élastiques

L'essai est globalement bien décrit, aussi bien en terme de plasticité que d'endommagement. L'ouverture des hystérésis est prise en compte avec la viscoélasticité. Le modèle prévoit des boucles d'hystérésis moins grandes que l'expérimental. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'expérimentalement, d'autres phénomènes que la viscoélasticité régissent l'ouverture de ces hystérésis.

### 3.3.3. Prise en compte de la température

L'identification du modèle viscoélastique sur les données dynamiques fréquentielles et l'équivalence temps/température permet de simuler les essais de fluage/recouvrance à différentes températures menés sur des éprouvettes injectées. Les résultats de ces simulations sont montrés dans la Figure 114 ci-après :

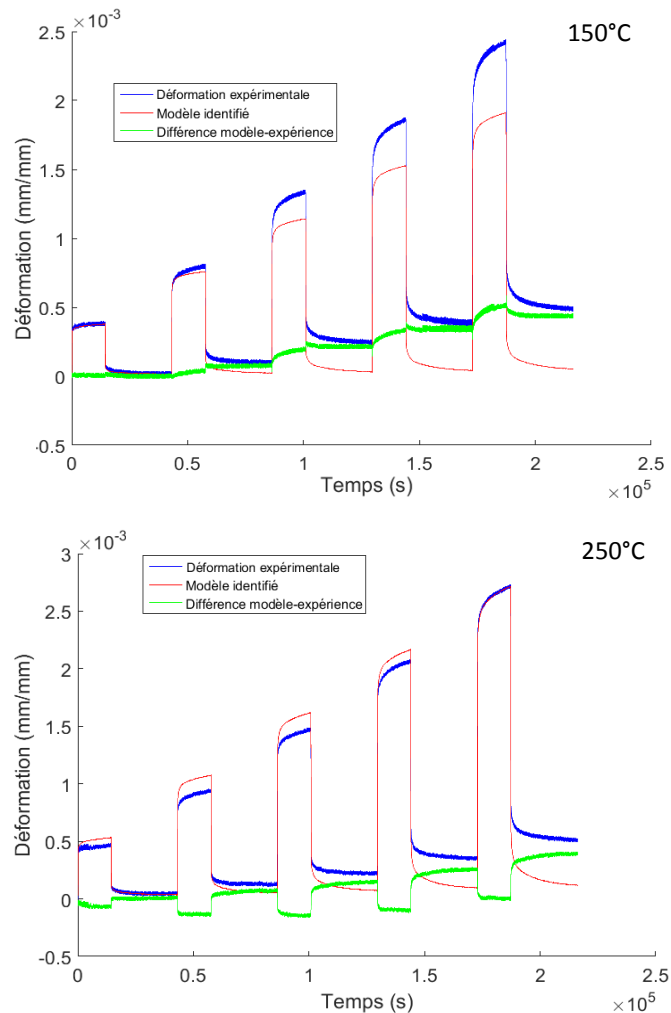


Figure 114 : Simulation des essais de fluage/recouvrance à partir du modèle identifié sur les essais dynamiques à différentes températures

La simulation de l'essai à 150°C présente une bonne prévision de la partie élastique. A court terme, il est noté une sous-estimation de la déformation visqueuse qui diminue au cours du temps. La simulation de l'essai à 250°C surestime la souplesse instantanée : l'erreur évolue très rapidement lors des mises en charges et lors des recouvrances. En revanche, la partie dépendante du temps est très bien décrite et l'erreur est constante sur les paliers de fluage.

Ces conclusions sont en cohérence avec les résultats expérimentaux précédents et compte tenu du fait que la description desdits résultats est très bien réalisée par la série de Prony.

## 4. Critères de rupture

Le modèle viscoélastique est désormais totalement identifié et présente des résultats réalistes. Il va ainsi pouvoir être intégré dans un critère de rupture de la littérature pour pouvoir prévoir la durée de vie du matériau en fonction de la température, du temps et de la contrainte appliquée. Les critères énergétiques présentés au Chapitre 1 [76] sont intégrés en prenant en compte le modèle viscoélastique vieillissant identifié précédemment en traction uniaxiale, pour les différentes températures et quelle que soit l'orientation des fibres. Ce paragraphe présente les résultats d'abord sans prise en compte du vieillissement puis avec prise en compte du vieillissement.

### 4.1. Intégration d'un critère de rupture sans prise en compte du vieillissement

Parmi les critères de rupture étudiés dans la littérature, les plus pertinents sont les critères de Reiner-Weissenberg modifié et le critère de la déformation maximum (Eq. 47 à Eq. 50). L'énergie libre est calculée avec le modèle identifié précédemment. Il est possible de l'exprimer à partir de Eq. 69 avec l'équation suivante (Cf. Annexe E pour les détails) :

$$W_s(t) = \sigma(t) \times \varepsilon(t) - \frac{1}{2} \times D_0 \times \sigma^2(t) - \frac{1}{2} \times \sum_i D_i \times C_i(t) \times (2 \times \sigma(t) - C_i(t)) \quad \text{Eq. 73}$$

L'énergie totale est directement calculée à partir de la déformation et de la contrainte appliquée.

$$W_t(t) = \int_0^t \sigma(\tau) \frac{\partial \varepsilon(\tau)}{\partial \tau} d\tau \quad \text{Eq. 74}$$

Les différents critères de rupture sont implémentés sans vieillissement. La Figure 115 montre les durées de vie en fonction de la contrainte appliquée sans la prise en compte du vieillissement et à une température de 150°C.

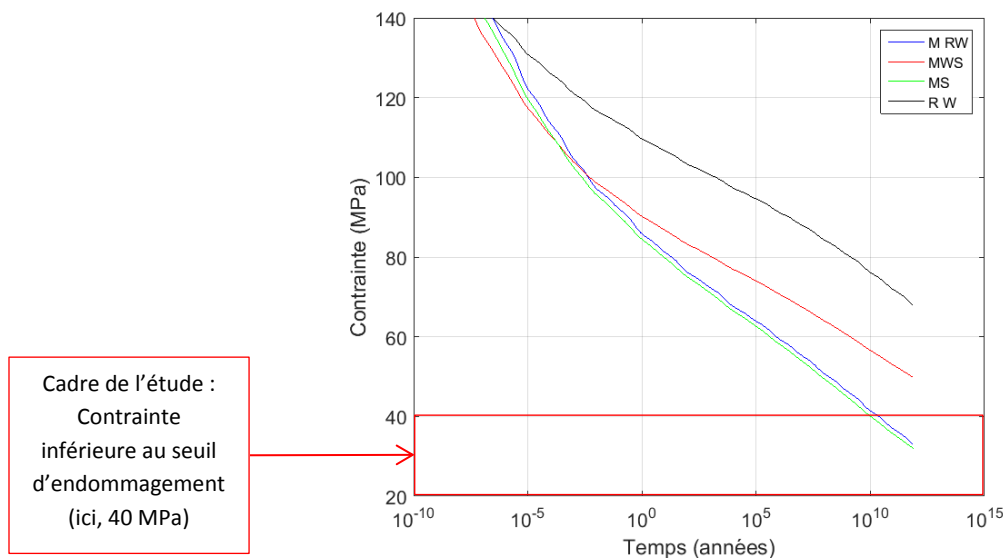


Figure 115 : Durée de vie en fluage en fonction de la contrainte appliquée avec différents critères de rupture en fluage sans prise en compte du vieillissement

On retrouve le fait que les critères de rupture prévoient des temps à rupture croissants dans l'ordre MS/M-RW/MWS/RW. Les critères de la déformation maximum (MS) et de Reiner-Weissenberg modifié (M-RW) fournissent les prévisions les plus réalistes selon la littérature [76]. Ce sont également les plus pessimistes. Les résultats montrent que le fluage n'est pas limitant.

## 4.2. Prise en compte du vieillissement

L'énergie et la déformation élastiques à rupture en quasi-statique du matériau à 150°C après vieillissement sont calculées à partir des données du Chapitre 2 (Figure 116).

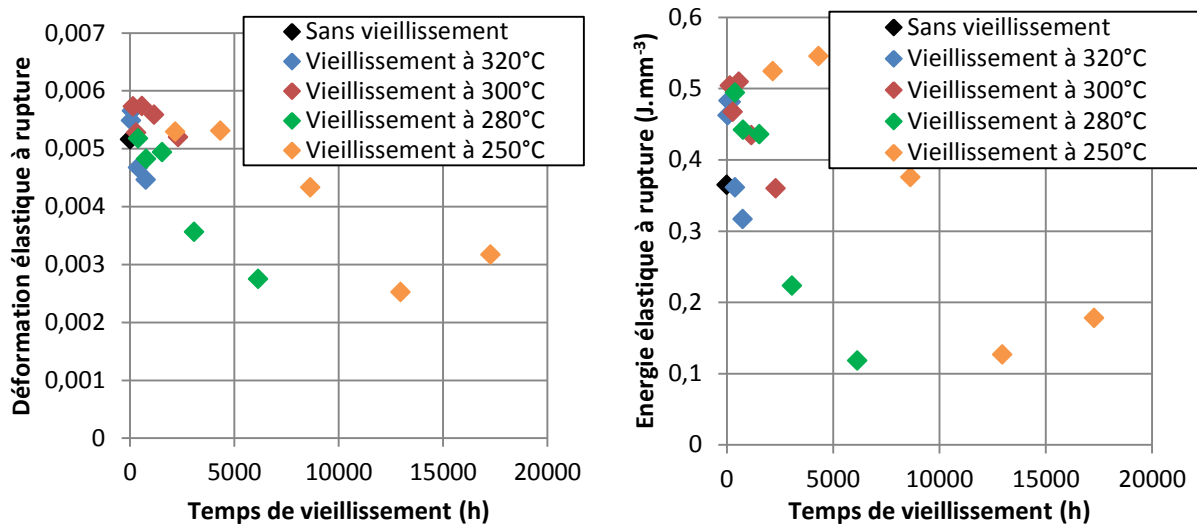


Figure 116 : Déformation et énergie élastique à rupture en quasi-statique à 150°C en fonction du vieillissement

Le vieillissement a une influence positive sur l'énergie et la déformation élastique à rupture du matériau à court terme. A plus long terme, elles baissent de manière importante. Ceci s'explique par la baisse de la souplesse due au vieillissement et par la chute de la contrainte à rupture qui intervient à partir de 8 jours à 320°C, 24 jours à 300°C, 48 jours à 280°C et 360 jours à 250°C. Ces observations sont également valables pour les essais menés à 250°C. Par la suite l'énergie et la déformation élastiques à rupture seront prises fixes à leur valeur sans vieillissement.

Le vieillissement est pris en compte dans la viscoélasticité via l'application de temps réduits (i.e. le temps réel est remplacé dans l'équation par le temps dépendant du vieillissement). Par manque de temps, le vieillissement est intégré ici sous forme d'un coefficient de décalage temporel uniquement (Cf. Eq. 75) :

$$\Psi = \int_0^t \frac{d\tau}{a_{te}(\tau)} \quad \text{Eq. 75}$$

En prenant un coefficient de décalage dû au vieillissement égal à 2 (correspondant à 75h de vieillissement), le calcul de la rupture en fonction de la contrainte en fluage à 150°C donne les courbes suivantes :

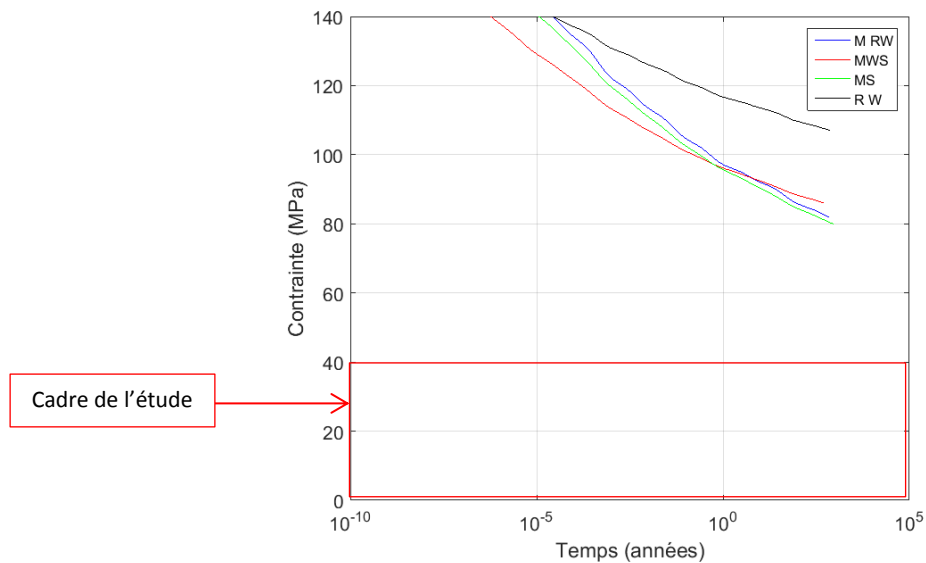


Figure 117 : Durée de vie du matériau en fonction de la contrainte appliquée avec différents critères de rupture en fluage et prise en compte du vieillissement (un facteur de vieillissement constant et égal à 2 est pris en compte)

Le vieillissement provoque un décalage vers les temps longs du temps à rupture. La Figure 117 montre que le vieillissement est bénéfique pour le fluage et qu'il provoque une amélioration de la durée de vie (faisant de l'aspect fluage un facteur non limitant pour la durée de vie du matériau).

## Conclusions

Le comportement mécanique dépendant du temps du matériau a été investigué pour des contraintes inférieures au seuil d'endommagement, à long terme et pour des températures allant jusque 250°C. L'influence de la contrainte appliquée, de l'orientation des fibres, de la température et du vieillissement a été mesurée. L'objectif était de pouvoir déterminer et identifier un modèle qui permette de prendre en compte l'ensemble des paramètres et de prédire la durée de vie sous contrainte du matériau à hautes températures.

Le comportement mécanique dépendant du temps a été étudié à court terme par des essais de fluage/recouvrance multipaliers qui ont permis de montrer la linéarité de la viscoélasticité aux contraintes considérées. L'orientation des fibres influence de manière identique la viscoélasticité et l'élasticité. L'ensemble des résultats a permis de déterminer un modèle viscoélastique linéaire à court terme. Ce modèle donne des prévisions réalistes à une température donnée dès lors que l'on prend en compte la plasticité. Cependant, il ne peut pas être extrapolé à des temps supérieurs à une dizaine d'heures.

La prévision de ce comportement sur les temps longs s'est faite via des essais dynamiques fréquentiels et l'application du principe d'équivalence temps/température. La concordance des résultats obtenus à partir des essais dynamiques et quasi-statiques permet de valider la méthode et donne une bonne confiance dans les prévisions. Ces derniers essais ont montré l'indépendance à la température de la viscoélasticité pour des températures inférieures à 115°C et une dépendance via la loi d'Arrhenius pour les températures supérieures. Le vieillissement diminue cette dépendance à la



---

température et ralentit l'apparition de la déformation visqueuse du fait du blocage des chaînes macromoléculaires. La prise en compte du vieillissement classiquement réalisée par un coefficient de décalage s'est révélée insuffisante et une voie d'amélioration a été proposée en ajoutant une contraction du temps.

Enfin, le comportement viscoélastique ainsi identifié a été utilisé pour prévoir la durée de vie du matériau. Il a été montré que pour les contraintes considérées (inférieures au seuil d'endommagement) la viscoélasticité n'est pas le facteur limitant pour l'utilisation du PEEK90HMF40.

## - Chapitre 4 -

# Application au dimensionnement à long terme et en température d'un corps de vanne

*Ce quatrième chapitre est l'application industrielle de l'ensemble des résultats présentés précédemment. Il présente le développement et l'identification d'une loi de comportement viscoélastique 3D isotrope transverse à long terme et en fonction de la température. Cette loi de comportement est appliquée sur une pièce industrielle qui a été l'objet d'une étude en quasi-statique à température ambiante et dont existe un modèle qui a été validé avec des données expérimentales. Des cas de calculs sont réalisés et l'intégration d'indicateurs de rupture permet de prévoir le temps à rupture ainsi que la localisation de celle-ci.*

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>123</b>
<b>1. ANALYSE EN ELASTIQUE LINEAIRE A TEMPERATURE AMBIANTE.....</b>	<b>124</b>
1.1. Simulations de rhéologie .....	124
1.2. Essais d'éclatement du corps de vanne réalisé.....	127
1.2.1. Dispositif expérimental .....	127
1.2.2. Analyse des tests d'éclatement à température ambiante.....	128
1.2.3. Analyse de l'essai de fluage à 200°C .....	129
1.3. Validation du modèle élastique fragile.....	130
<b>2. ANALYSE A LONG TERME ET EN TEMPERATURE .....</b>	<b>134</b>
2.1. Présentation du modèle .....	135
2.1.1. Hypothèses .....	135
2.1.2. Equations constitutives.....	135
2.1.3. Identification des paramètres.....	137
2.1.4. Résolution .....	138
2.1.5. Algorithme .....	139
2.2. Validation du modèle viscoélastique .....	139
2.2.1. Influence de l'incrémentatation temporelle et du cas de chargement.....	139
2.2.2. Influence de l'orientation des fibres et de la température.....	142
2.3. Application au corps de vanne .....	144
<b>CONCLUSIONS .....</b>	<b>148</b>



## Introduction

Aux chapitres précédents, le comportement visco-élasto plastique endommageable vieillissant anisotrope thermodépendant a été caractérisé et modélisé sur des essais unidirectionnels. Le but de ce chapitre est de développer le modèle viscoélastique 3D associé à des critères de rupture et de l’appliquer sur une pièce industrielle. Industriellement, un tel modèle permet de prévoir la déformation au cours de la vie de la pièce (pour vérifier qu’elle tienne les requis géométriques) et de servir d’indicateur de durée de vie de la pièce en fonctionnement. Il est également utile pour localiser les zones où va s’initier la rupture et les prendre en compte dès la phase de conception.

La pièce étudiée ici est le corps de vanne qui a d’ores et déjà fait l’objet des projets régionaux EPICEA (CINTHTE et CINTHTE2). Il s’agit d’un démonstrateur représentatif des vannes de débit montées en partie tiède en termes de géométrie et de chargement thermomécanique. Raccordée sur un tuyau de circulation d’air, elle est équipée d’un papillon dont l’ouverture est ajustée par un actionneur placé sur un support.

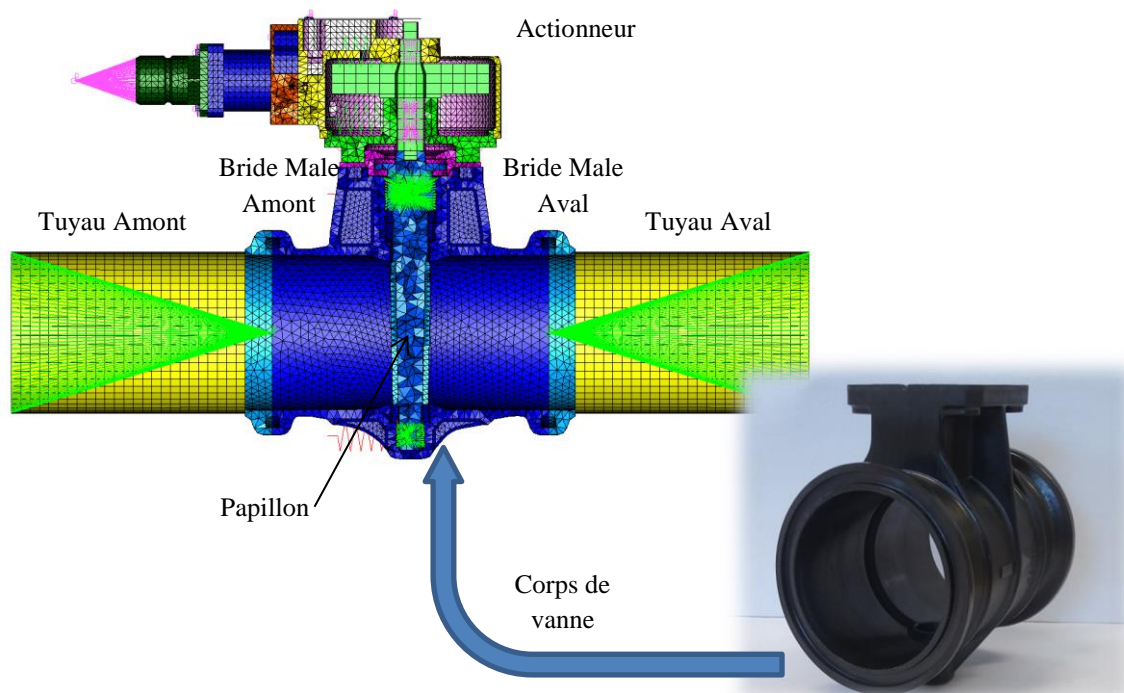


Figure 118 : Schéma de l'installation d'une vanne sur un système d'air et photo du corps de vanne démonstrateur

Un modèle de la pièce a été réalisé sous Nastran au sein de Liebherr Aerospace et confronté à des tests d’éclatement. En outre, des essais de fluage à 200°C sous 5 bars ont été réalisés pendant jusque 1000h sur cette pièce et un suivi dimensionnel est disponible.

Ce chapitre présente les simulations d’injection de la pièce qui permettent de prévoir les orientations matériaux et les défauts. Ces informations sont injectées dans un modèle mécanique élastique fragile Abaqus identique à ce qui a été fait sous Nastran et confronté aux résultats expérimentaux. Dans une seconde partie, la loi de comportement viscoélastique dépendant de la température est développée pour Abaqus via un UMAT et validée avant d’être utilisée sur le corps de vanne.

---

# 1. Analyse en élastique linéaire à température ambiante

Le but de cette première partie est de valider le passage du modèle élastique linéaire Nastran sous Abaqus. La démarche adoptée part de simulations rhéologiques pour prévoir les orientations matériau, les défauts liés au procédé d'injection de manière à affecter les bonnes propriétés mécaniques. Les résultats de simulations incluent des critères de rupture et sont comparées aux essais d'éclatement du corps de vanne menés à Liebherr Aerospace.

## 1.1. Simulations de rhéologie

La simulation d'injection permet de gagner du temps en phase de conception des pièces plastiques et d'éviter un trop grand nombre d'itérations type essais-erreur lors du développement des produits. Elle est utile pour affiner la géométrie des pièces, la position du ou des points d'injection, les paramètres du procédé. Elle permet enfin de déterminer les orientations de fibres, la position des lignes de soudure. Ces derniers sont nécessaires pour affecter les bonnes propriétés du matériau.

La vanne est injectée par le puits de l'axe de papillon. Cet endroit se situe à l'intersection des deux plans de symétrie et doit permettre une injection équilibrée de la pièce, minimisant les déformations. Les paramètres d'injection utilisés pour la simulation sont ceux utilisés pour l'injection de la pièce (*Tableau 11*) :

---

Température moule (en °C)	220
Température matière (en °C)	395
Temps d'injection (en s)	2,04
Commutation	99,3% du volume rempli
Pression de maintien	1000 bars
Temps de maintien (en s)	15
Temps de refroidissement (en s)	50

---

*Tableau 11 : Paramètres d'injection utilisés pour la simulation*

L'orientation des fibres est modélisée par le modèle RSC [87] (pour Reduced Strain Closure) qui dérive du modèle de Folgar&Tucker [88] en réduisant la cinétique de réorientation des fibres. En effet, pour les matériaux peu dilués, il a été montré que le modèle de Folgar&Tucker fournissait des orientations de fibres abhéroentes et mal évaluées [22].

La cinématique d'injection est montrée Figure 119. Elle montre un écoulement plutôt orthoradial pour le remplissage du fût, un remplissage unidirectionnel au niveau du support d'actionneur et la formation d'une ligne de soudure frontale (recollement des flux) sur la partie haute du fût. Cette ligne de soudure disparaît sur la fin d'injection.

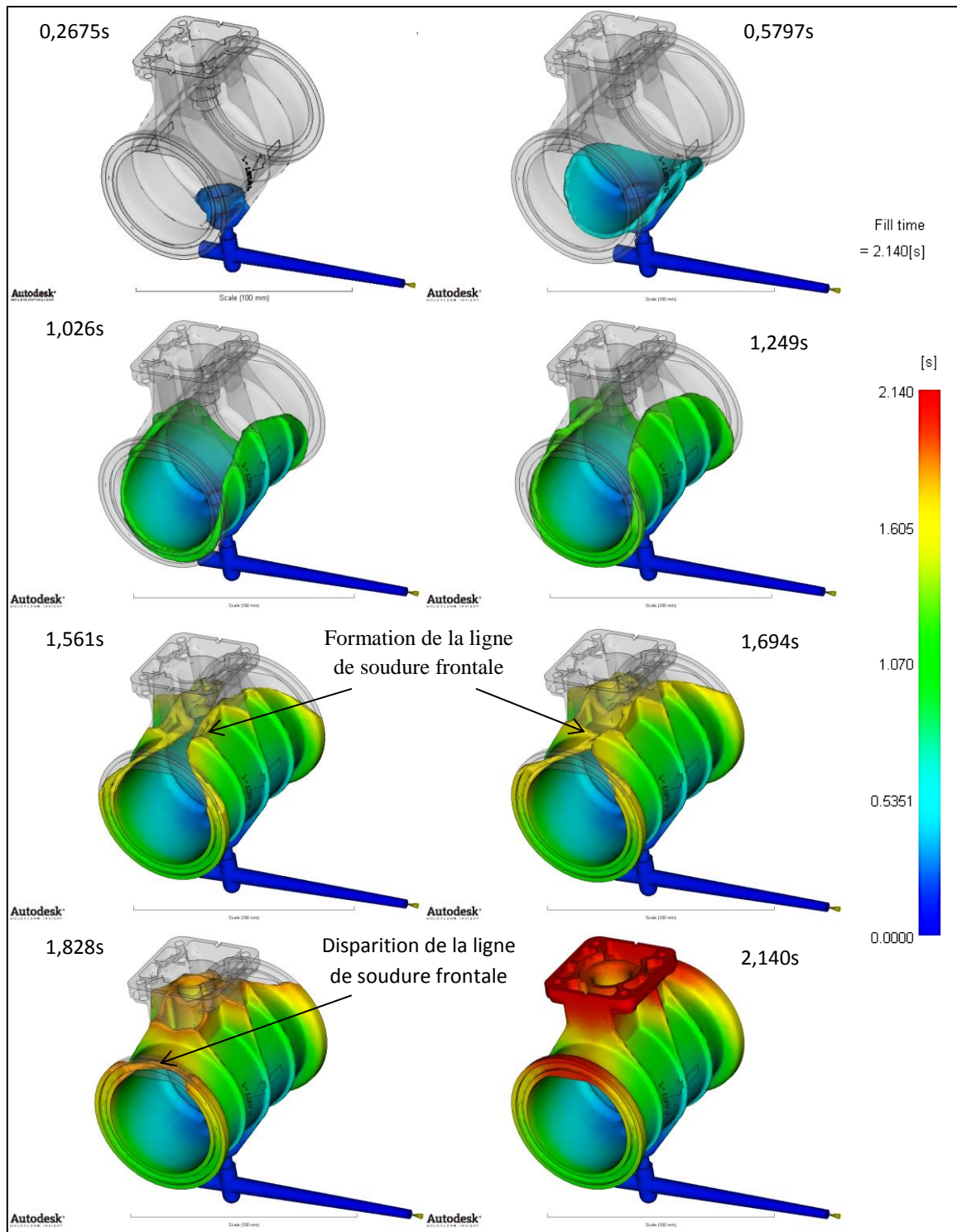


Figure 119 : Cinématique de remplissage du corps de vanne

L'orientation des fibres est montrée Figure 120. Les fibres, lorsqu'il n'y a pas de changement brutal de section, s'orientent plutôt dans le sens de l'écoulement. Deux zones peuvent donc être distinguées : le fût où l'écoulement, et donc l'orientation des fibres, est plutôt orthoradiale et le support d'actionneur où l'écoulement est alors unidirectionnel de direction  $\vec{Y}$ . Une troisième zone correspondant à la ligne de soudure est créée pour modéliser l'orientation des fibres au niveau de cette zone. En effet, au niveau de la ligne de soudure frontale, les fibres sont orientées perpendiculairement au sens de l'écoulement. On notera que l'orientation dans le fût est orthoradiale sur le pourtour mais

que les extrémités ainsi que la partie inférieure possèdent une orientation qui devient dans l'axe du corps de vanne.

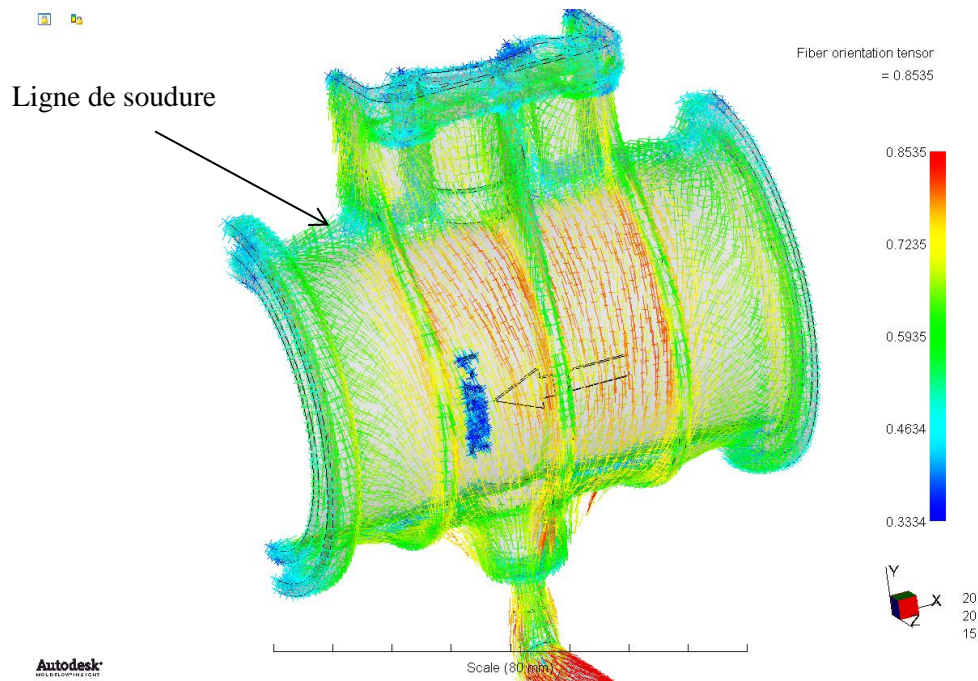


Figure 120 : Première valeur principale du tenseur d'orientation

Des coupes micrographiques sont réalisées à différents endroits de la pièce et les orientations des fibres sont schématisées. Les orientations de fibres sont calculées avec Moldflow (ici, est représentée la 1<sup>ère</sup> valeur principale du tenseur d'orientation qui donne le pourcentage de fibres dans le sens de l'écoulement). La Figure 121 montre que qualitativement, de bonnes correspondances sont observées. Les orientations des fibres mentionnées plus haut sont donc valides.

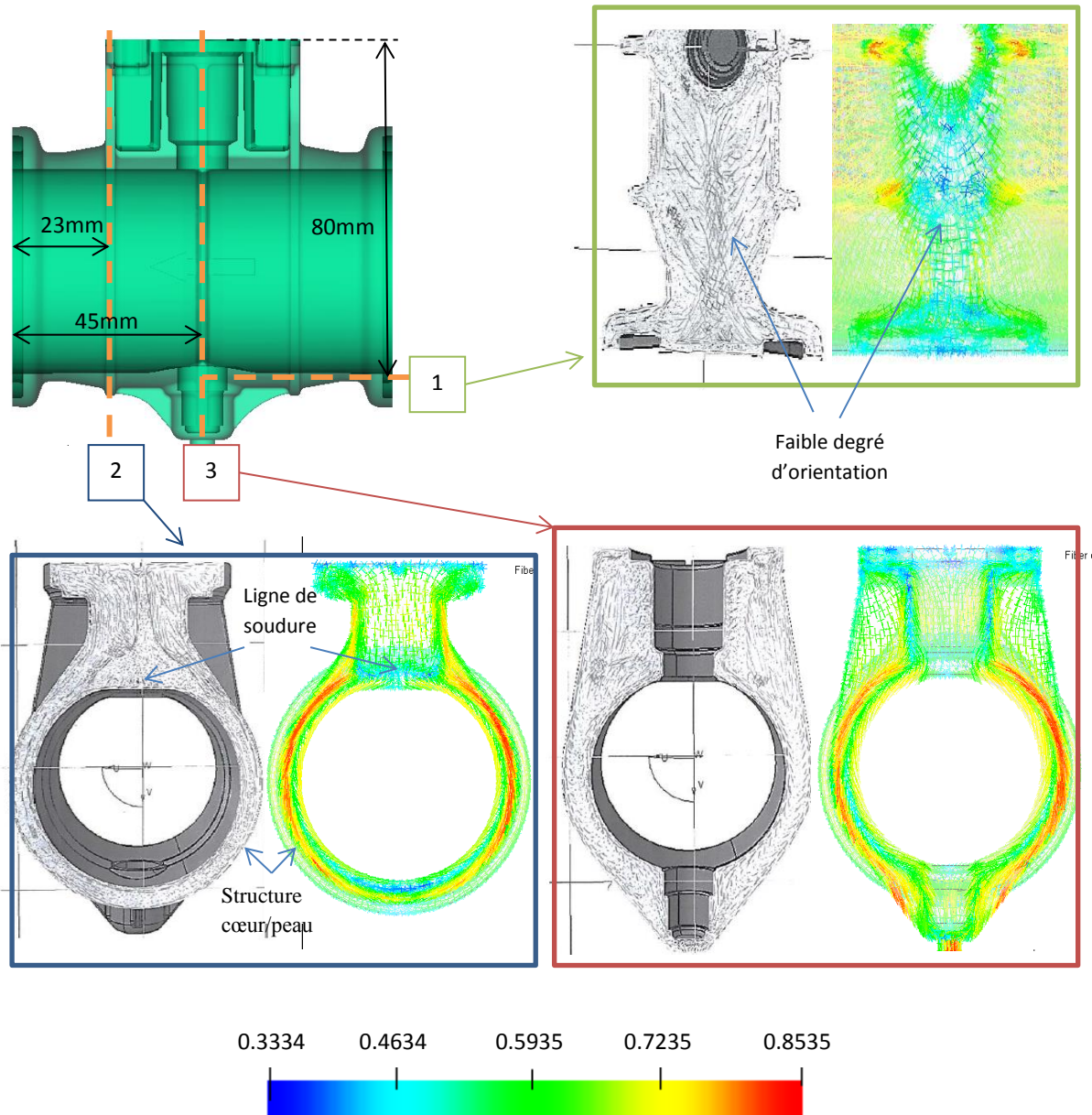


Figure 121 : Comparaison des orientations des fibres obtenues expérimentalement et par simulation (première valeur principale d’orientation) [89]

## 1.2. Essais d’éclatement du corps de vanne réalisé

### 1.2.1. Dispositif expérimental

Un dispositif d’essai de mise sous pression de cette vanne est mis en place (Figure 122). La vanne est bouchée à l’entrée et à la sortie par deux bouchons en acier maintenus sur le corps de vanne par deux demi-coquilles en acier. Le support d’actionneur est également bouché par une platine vissée. La pression est appliquée par les bouchons à l’entrée et à la sortie de la vanne. Le tout peut être placé dans une enceinte thermique pour faire le test en température.



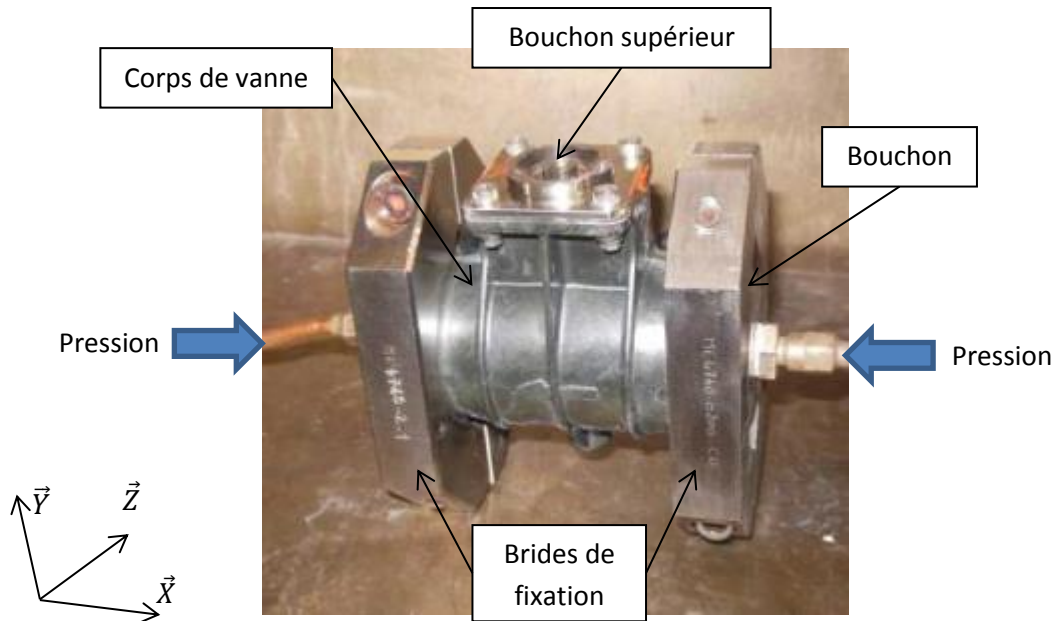


Figure 122 : Dispositif expérimental de mise sous pression du corps de vanne

### 1.2.2. Analyse des tests d'éclatement à température ambiante

La Figure 123 montre les courbes des tests d'éclatement à température ambiante. La pression est progressivement appliquée à l'intérieur du corps de vanne jusque rupture. Sur les essais réalisés sur les corps de vanne injectés en PEEK90HMF40, la pression d'éclatement mesurée est de  $48 \pm 4,2 \text{ bars}$ . A température ambiante, la rupture se localise au niveau des brides de fixation des bouchons ou au droit de la ligne de soudure (Cf. Figure 124). Il n'a pas été possible de définir le lieu d'initiation de la rupture.

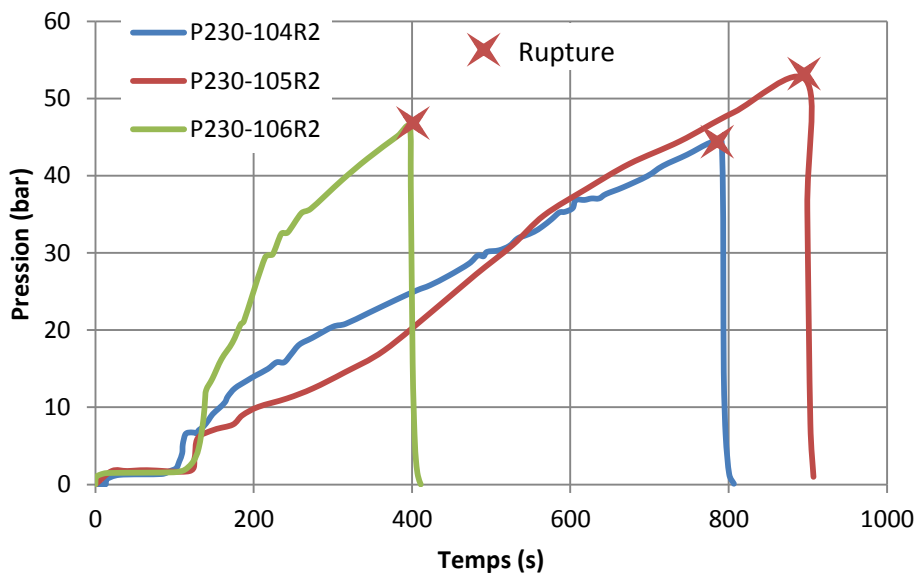


Figure 123 : Courbes issues des essais d'éclatement à température ambiante

Vanne	Pression d'éclatement (bars)
P230-104R2	44,35
P230-105R2	52,3
P230-106R2	46,14
Moyenne	48 bars
Ecart type	4,2 bars

Tableau 12 : Résultats d'éclatement de corps de vanne à température ambiante

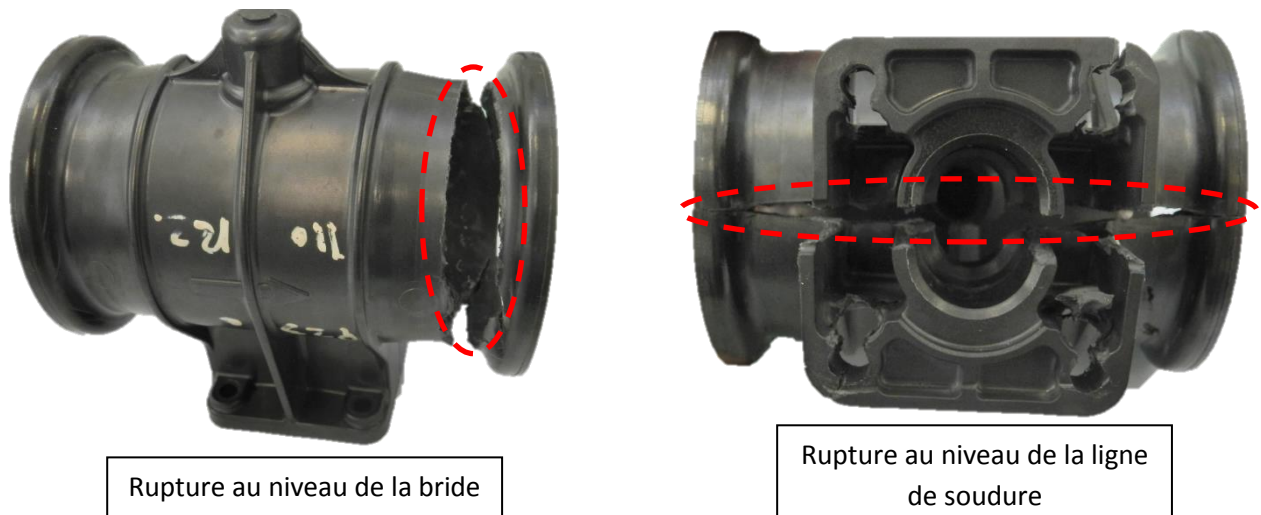


Figure 124 : Localisation de la rupture à température ambiante

### 1.2.3. Analyse de l'essai de fluage à 200°C

Un essai de fluage sous 5 bars à 200°C pendant jusque 1000h a été réalisé sur le même dispositif. Un contrôle de la déformée a été réalisé après différentes durées de fluage (80h, 180h, 340h, 500h, 750 et 1000h). Pour ce faire, la pression est retirée à chaud et le corps de vanne est sorti de l'étuve pour être mesuré à la température ambiante. Cette procédure implique une recouvrance faible, à cause du refroidissement rapide après le retrait de la pression, et une déformation liée à la dilatation thermique lors du refroidissement. Ainsi, les déformations mesurées sont liées aux déformations visqueuses, plastiques et d'origine thermique. De plus, une déformation plastique probablement liée à la mise en place des bouchons a été relevée sur le compte rendu d'essai à partir de 340h.

Les déplacements maximum (Cf. Figure 125) se localisent au niveau des brides. Une brutale augmentation de la déformation s'opère entre 180h et 340h et pourrait être expliquée par le serrage des brides lors de la mise en place des bouchons. De même, le gonflement qui oscille à une valeur de 0,005mm jusque 180h passe brutalement à une valeur oscillant autour de 0,05mm. Ceci pourrait être expliqué par les mêmes raisons que précédemment.

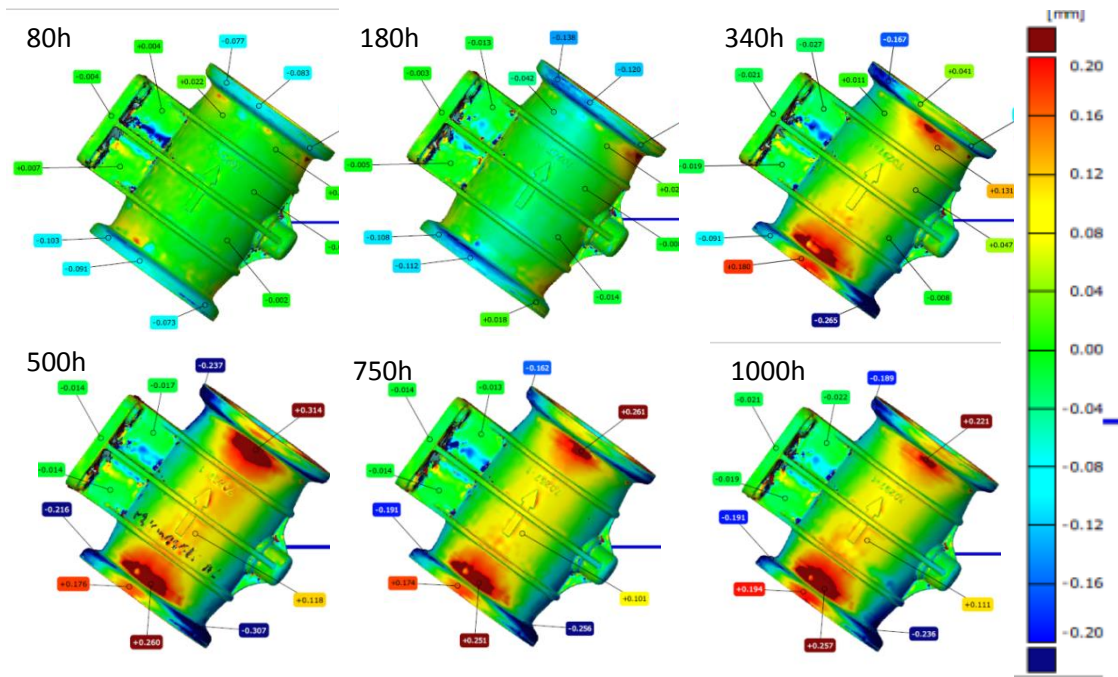


Figure 125 : Déplacements mesurés sur le corps de vanne après 80h, 180h, 340h, 500h et 1000h de fluage sous 5 bars à 200°C

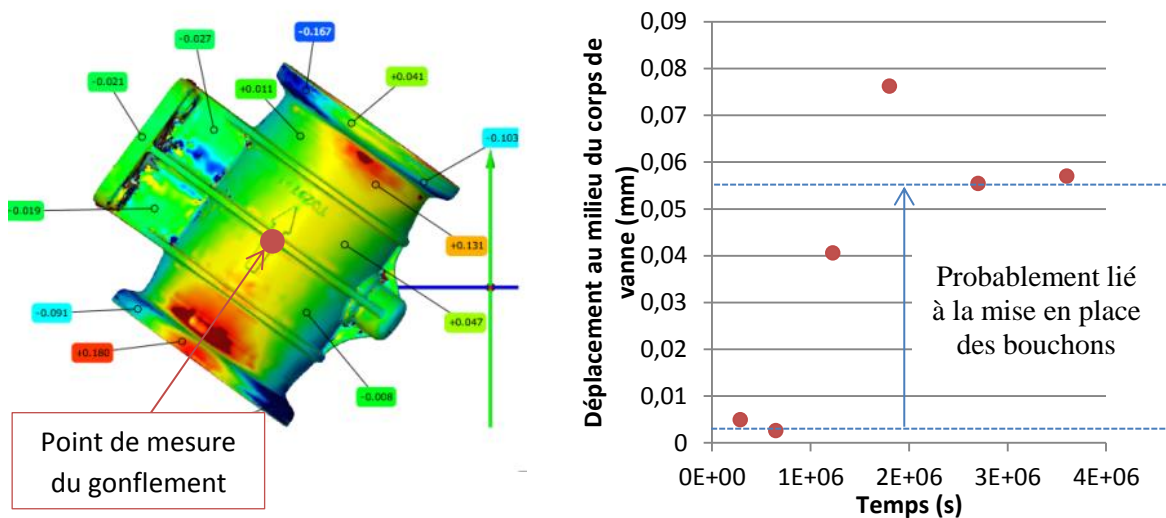


Figure 126 : Evolution du gonflement du corps de vanne à 200°C sous 5 bars

### 1.3. Validation du modèle élastique fragile

Un modèle élastique du dispositif expérimental présenté précédemment a été implémenté sous Nastran par Liebherr Aerospace (Cf. Figure 127). Il comprend le corps de vanne en PEEK renforcé par les fibres de carbone courtes avec trois zones distinctes : le fût, le pied d'actionneur et la ligne de soudure pour prendre en compte les orientations de fibres préférentielles. Les deux bouchons sont modélisés par deux cerclages en acier.

Le fût est soumis à une pression interne de 44 bars. Pour modéliser la pression sur les bouchons, la partie extérieure des cerclages métalliques est reliée de façon rigide à un nœud central qui transmet les efforts longitudinaux dans le corps de vanne via une force ponctuelle de 12857N suivant

$\vec{X}$ . Il en est de même, pour reprendre les efforts de la plaque vissée au niveau du support d'actionneur (une force ponctuelle de 506N suivant  $\vec{Y}$  est appliquée). Le nœud à l'entrée du corps de vanne est encastré.

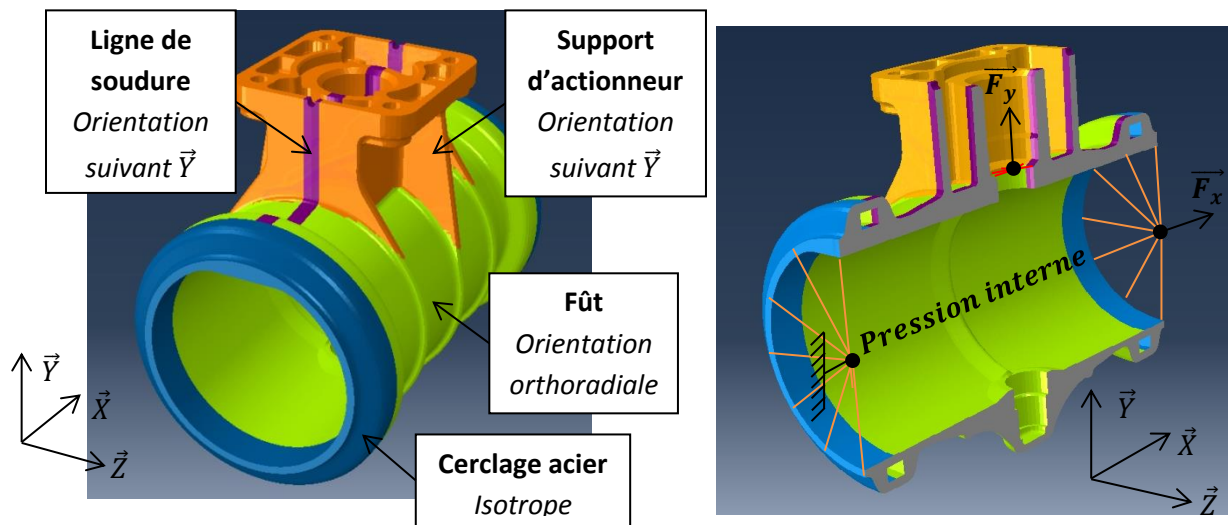


Figure 127 : Affection des matériaux et conditions limites

Le maillage est réalisé avec des éléments tétraédriques quadratiques et des éléments de membranes sur les peaux extérieures pour mesurer les déformations en surface. Les matériaux sont modélisés comme suit :

- L'acier des cerclages est modélisé par un matériau élastique isotrope de module de Young de 200GPa avec une densité de  $7800\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  ;
- Le PEEK renforcé de fibre de carbone courte est modélisé par un matériau isotrope transverse de matrice de souplesse (Eq. 76).

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & -\frac{\nu_{12}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{21}}{E_2} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{21}}{E_2} & -\frac{\nu_{32}}{E_2} & \frac{1}{E_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{E_2}{2 \times (1 - \nu_{23})} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 76}$$

Les valeurs des paramètres sont données dans le Tableau 13. Ils sont représentatifs du matériau à température ambiante. Cependant, ces valeurs sont bien plus élevées que celles mesurées sur les plaques injectées. En outre, les valeurs de coefficients de Poisson sont sous-évaluées (il a été mesuré un coefficient de Poisson de 0,4 dans le plan d'anisotropie sur les éprouvettes). De plus, Crevel [1] a calculé une matrice de rigidité à partir d'un modèle micromécanique de Mori-Tanaka sur

des éprouvettes injectées. Celle-ci a permis de calculer les coefficients de Poisson  $\nu_{12} = 0,18$ ,  $\nu_{23} = 0,42$ .

$E_1$	43 GPa
$E_2$	16 GPa
$\nu_{12}$	0,3
$\nu_{23}$	0,11
$G_{12}$	16,5 GPa

Tableau 13 : Propriétés élastiques utilisées pour les simulations à température ambiante

Ce modèle Nastran a été transféré sur Abaqus, ce qui permettra d'introduire plus tard une loi utilisateur pour les calculs viscoélastiques. Les résultats obtenus sous Abaqus doivent être validés vis-à-vis des résultats donnés par le modèle Nastran. Les résultats de déplacements et de contraintes sont comparés.

La Figure 128 montre les comparaisons des déplacements suivant  $\vec{X}$ . Les déplacements sont semblables qualitativement et les valeurs minimum et maximum identiques montrent que les simulations peuvent être comparées.

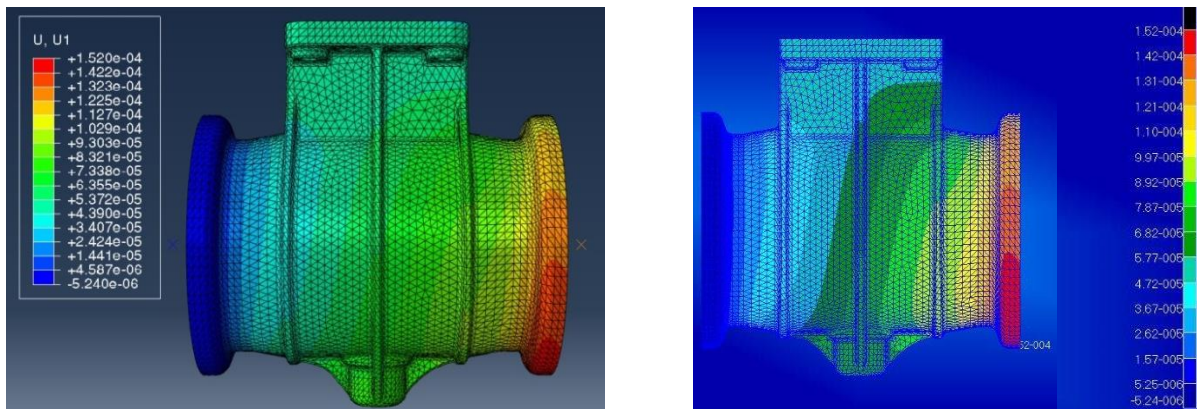


Figure 128 : Comparaison des déplacements suivant  $\vec{X}$  obtenus avec Abaqus (gauche) et Nastran (droite)

De plus, les contraintes données par les 2 modèles sont cohérentes. Pour illustration, la Figure 129 montre les contraintes orthoradiales obtenues le long d'une génératrice. Les courbes se superposent de manière satisfaisante et illustrent cette bonne adéquation des résultats.

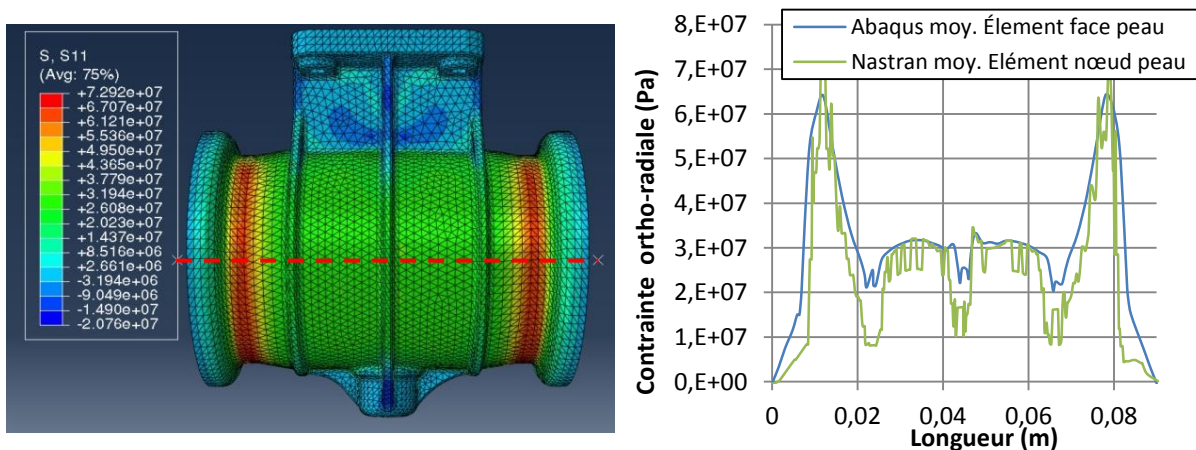


Figure 129 : Contrainte orthoradiale mesurée sur une génératrice du corps de vanne

Ainsi, le modèle Abaqus pourra être utilisé par la suite car il a été validé vis-à-vis du modèle Nastran fournit par Liebherr Aerospace qui lui-même a été validé par les tests menés dans l’entreprise.

Deux critères de rupture sont intégrés dans le modèle : le critère de la déformation maximum (Cf. Eq. 77) et le critère de Hill (Cf. Eq. 78). L’objectif est de prévoir le moment et le lieu où la rupture élastique fragile intervient. Les déformations et contraintes à rupture utilisés dans les critères sont montrées dans les Tableau 14 et Tableau 15 . Notons qu’il faut distinguer les propriétés à rupture du matériau injecté de la zone de ligne de soudure. En effet, les lignes de soudure présentent des propriétés à rupture à température ambiante 43% inférieures (65 MPa) à celle dans le sens transverse du matériau sans ligne de soudure (116 MPa).

$$MS_{index} = \max_{i,j \in [1,3]} \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{ij}^{rupt}} \right) \quad \text{Eq. 77}$$

	$\varepsilon_{11}^{rupt}$	0,0083
Hors ligne de soudure	$\varepsilon_{22}^{rupt} = \varepsilon_{33}^{rupt}$	0,010
	$\varepsilon_{12}^{rupt} = \varepsilon_{13}^{rupt}$	0,0179
A la ligne de soudure	$\varepsilon_{22}^{rupt} = \varepsilon_{33}^{rupt}$	0,0056
	$\varepsilon_{12}^{rupt} = \varepsilon_{13}^{rupt}$	0,02

Tableau 14 : Déformation à rupture à température ambiante utilisées dans le critère de la déformation maximum

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\sigma_{11}}{\sigma_{11}^{rupt}} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{22}}{\sigma_{22}^{rupt}} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{33}}{\sigma_{33}^{rupt}} \right)^2 - \left( \frac{1}{\sigma_{11}^{rupt^2}} + \frac{1}{\sigma_{22}^{rupt^2}} - \frac{1}{\sigma_{33}^{rupt^2}} \right) \sigma_{11} \sigma_{22} \\ & - \left( \frac{1}{\sigma_{11}^{rupt^2}} - \frac{1}{\sigma_{22}^{rupt^2}} + \frac{1}{\sigma_{33}^{rupt^2}} \right) \sigma_{11} \sigma_{33} \\ & - \left( -\frac{1}{\sigma_{11}^{rupt^2}} + \frac{1}{\sigma_{22}^{rupt^2}} + \frac{1}{\sigma_{33}^{rupt^2}} \right) \sigma_{22} \sigma_{33} + \left( \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{12}^{rupt}} \right)^2 \\ & + \left( \frac{\sigma_{13}}{\sigma_{13}^{rupt}} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_{23}}{\sigma_{23}^{rupt}} \right)^2 \end{aligned} \quad \text{Eq. 78}$$

	$\sigma_{11}^{rupt}$	258
Hors ligne de soudure	$\sigma_{22}^{rupt} = \sigma_{33}^{rupt}$	116
	$\sigma_{12}^{rupt} = \sigma_{13}^{rupt}$	99
A la ligne de soudure	$\sigma_{22}^{rupt} = \sigma_{33}^{rupt}$	65
	$\sigma_{12}^{rupt} = \sigma_{13}^{rupt}$	109

Tableau 15 : Contraintes à rupture à température ambiante utilisées dans le critère de Hill

Suivant les deux critères, les zones de rupture sont cohérentes avec les résultats expérimentaux. En effet, ils sont maximum au droit de la ligne de soudure et au niveau des brides de fixation. Le critère de Hill prend en compte la triaxialité des contraintes alors que le critère de la déformation maximum est le plus élevé des critères 1D. Ainsi, le critère de Hill est plus pertinent et ceci est validé par l’expérience car le critère de la déformation maximum ne prédit pas de rupture à

44 bars. Notons que la pression où le critère de Hill atteint la valeur de rupture est de 36 bars au lieu des 48 bars mesurés en test.

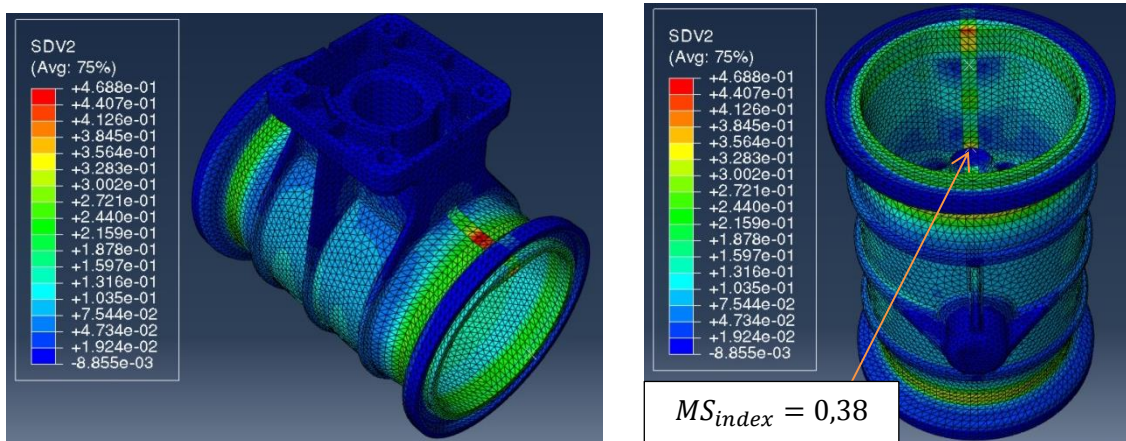


Figure 130 : Critère de la déformation maximum sur le corps de vanne à 44 bars de pression

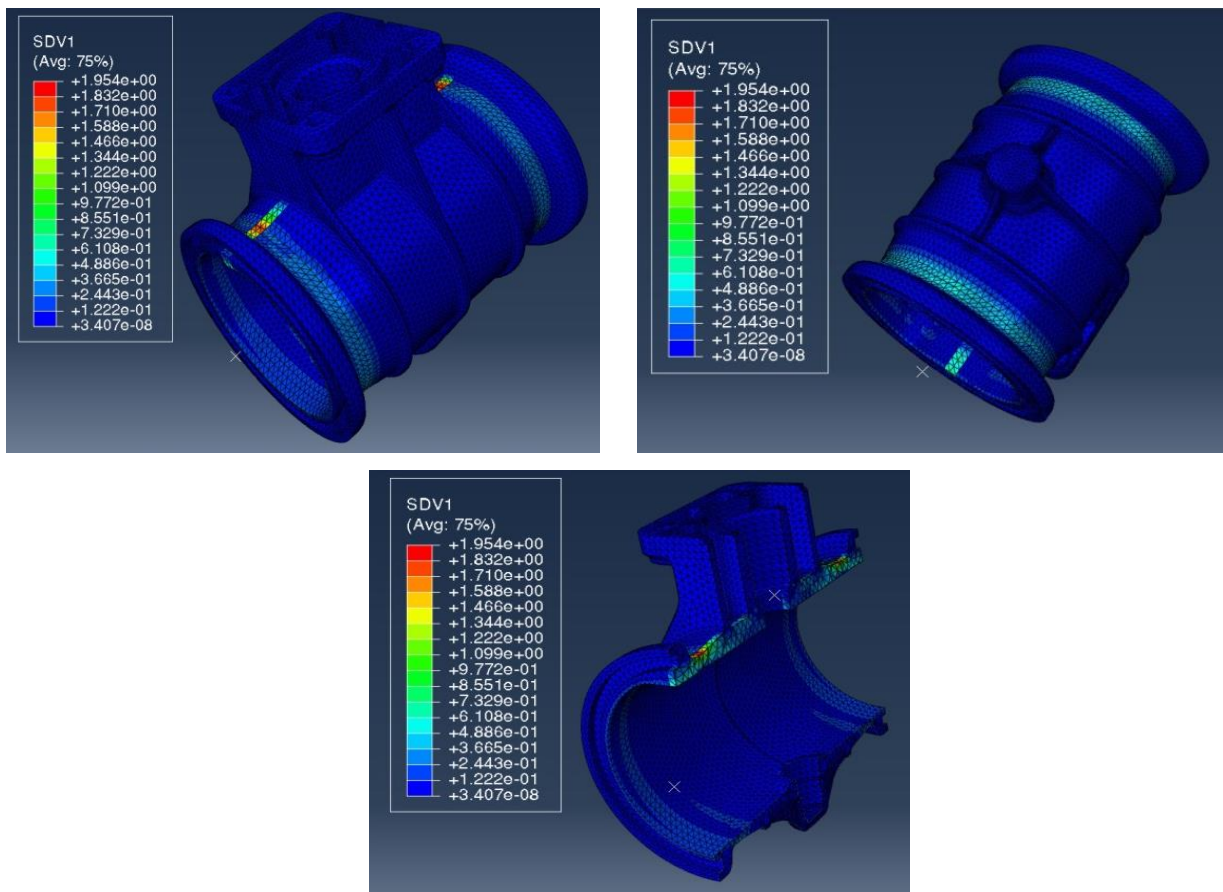


Figure 131 : Critère de Hill sur le corps de vanne à 44 bars de pression

## 2. Analyse à long terme et en température

Le comportement du matériau en température sur le long terme est dépendant du temps. L'objectif de cette partie est de développer le modèle viscoélastique 1D du chapitre précédent en 3D et de l'implémenter dans Abaqus pour simuler le fluage de la pièce industrielle présentée dans la partie précédente.

## 2.1. Présentation du modèle

Les modèles viscoélastiques disponibles dans Abaqus sont isotropes et limités à 13 temps de relaxation. Le modèle proposé par la suite est isotrope transverse et contient 50 temps de relaxation. Il est nécessaire de passer par l’utilisation d’un comportement utilisateur (UMAT) codé en FORTRAN. Ce modèle est isotherme et ne prend pas en compte les effets, ni de plasticité, ni de dilatation thermique. Il est valide pour des contraintes inférieures aux seuils d’endommagement pour les différentes directions d’isotropie transverse.

### 2.1.1. Hypothèses

Le comportement dépendant du temps, suivant ce qui est montré dans les chapitres précédents, est :

- Anisotrope : la complaisance de fluage dépend de l’orientation des fibres (cette dépendance est identique à celle de l’élasticité). Le modèle élastique utilisé jusqu’alors est isotrope transverse, la loi de comportement viscoélastique possédera la même symétrie.
- La viscoélasticité est prise en compte avec un modèle de Maxwell généralisé à N temps de relaxation de manière à être valide suffisamment longtemps.
- La prise en compte de la température se fait via un coefficient de décalage temporel  $a_T$  directement au niveau des temps de relaxation  $\tau_i$ .
- Le vieillissement n’est pas intégré dans le modèle. Il sera donc conservatif (le vieillissement, on l’a vu au chapitre précédent limite au cours du temps le fluage).
- La prise en compte de la plasticité et de l’endommagement n’est pas réalisée ici.
- Le critère de rupture est calculé comme au chapitre précédent par les critères de la déformation maximum (MS) et de Reiner-Weissenberg modifié (M-RW).

### 2.1.2. Equations constitutives

Le modèle de Maxwell généralisé orthotrope à N éléments de Maxwell a été développé par Vidal-Sallé et Chassagne [90]. Les équations constitutives du modèle sont données par Eq. 79 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tilde{\sigma} = \tilde{\sigma}_0 + \sum_{i=1}^N \tilde{\sigma}_i \\ \tilde{\varepsilon} = \tilde{C}_0 \tilde{\sigma}_0 + \sum_{i=1}^N \tilde{C}_i \tilde{\sigma}_i + \tilde{I}_i \tilde{\sigma}_i \end{array} \right. \quad \text{Eq. 79}$$

Où  $\tilde{\sigma}_0$  et  $\tilde{\sigma}_i$  sont les contraintes s’appliquant sur la branche élastique et sur celle du  $i^{\text{ème}}$  élément de Maxwell respectivement.  $\tilde{C}_0$  est la matrice de souplesse instantanée,  $\tilde{C}_i$  et  $\tilde{I}_i$  sont les matrices de souplesse et visqueuse du  $i^{\text{ème}}$  élément de Maxwell. Ces matrices possèdent la même symétrie matérielle que la matrice de souplesse instantanée : un coefficient  $A_i$  suffit donc pour déterminer  $\tilde{C}_i$  à partir de  $\tilde{C}_0$ . La matrice  $\tilde{I}_i$  est définie par Eq. 80 :



$$\tilde{\tilde{f}}_i = \tilde{\tilde{c}}_i : \tilde{\tilde{\theta}}_i = A_i \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{21}}{E_2} & -\frac{\nu_{31}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{32}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{13}}{E_1} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{13}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\tau_1} & \frac{1}{\tau_7} & \frac{1}{\tau_8} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\tau_7} & \frac{1}{\tau_2} & \frac{1}{\tau_9} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\tau_8} & \frac{1}{\tau_9} & \frac{1}{\tau_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\tau_4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\tau_5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\tau_6} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 80}$$

Le comportement du matériau sera supposé isotrope transverse. Ceci implique les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_2 = E_3 \\ \nu_{12} = \nu_{13} \\ \nu_{32} = \nu_{23} \\ G_{12} = G_{13} \\ G_{23} = \frac{E_2}{2 \times (1 + \nu_{23})} \end{array} \right. \quad \text{Eq. 81}$$

Enfin, il a été montré dans le Chapitre 3 que la dépendance au temps était similaire pour les différentes directions de sollicitation. Ceci a été expliqué par l'influence matricielle du comportement dépendant du temps. Ainsi, la dépendance au temps sera ici indépendante et Eq. 82 sera supposée vraie :

$$\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_9 \quad \text{Eq. 82}$$

Finalement, en intégrant Eq. 81 et Eq. 82 dans Eq. 80, le modèle de comportement viscoélastique linéaire de notre matériau se réduit à Eq. 83 :

$$\tilde{\tilde{f}}_i = A_i \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{21}}{E_2} & -\frac{\nu_{21}}{E_2} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{32}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{12}}{E_1} & -\frac{\nu_{23}}{E_2} & \frac{1}{E_2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2 \times (1 + \nu_{23})}{E_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\tau_1} & \frac{1}{\tau_1} & \frac{1}{\tau_1} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\tau_1} & \frac{1}{\tau_1} & \frac{1}{\tau_1} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\tau_1} & \frac{1}{\tau_1} & \frac{1}{\tau_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\tau_1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\tau_1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\tau_1} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 83}$$

Les critères de rupture les plus pertinents du chapitre précédent sont adaptés au cas tridimensionnel. Deux indicateurs de rupture basés sur les critères de la déformation maximum (Cf. Eq. 84) et sur le critère de Reiner-Weissenberg modifié adapté pour un cas 3D (Cf. Eq. 85) sont introduits pour fournir une indication sur le lieu et le moment de la rupture.

$$MS_{index} = \max_{i,j \in [1,3]} \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{ij}^{rupt}} \right) \quad \text{Eq. 84}$$

$$M - RW_{index} = \frac{W_s}{0,5 \times \max_{i,j \in [1,3]} (\varepsilon_{ij}^{rupt} \times \sigma_{ij})} \quad \text{Eq. 85}$$

### 2.1.3. Identification des paramètres

Ainsi, il faut identifier N+5 paramètres :

- $E_1$  (module élastique dans la direction d'anisotropie) ;
- $E_2$  (module élastique dans le plan d'isotropie) ;
- $G_{12}$  (le module de cisaillement dans le plan d'anisotropie) ;
- $\nu_{12}$  (coefficient de Poisson défini comme l'opposé du rapport de la déformation dans la direction transverse sur la déformation dans la direction d'anisotropie) ;
- $\nu_{23}$  (coefficient de Poisson dans le plan d'isotropie) ;
- La contribution  $A_i$  de chacun des N éléments de Maxwell associé au temps de relaxation  $\tau_i$ .

Les modules  $E_1$ ,  $E_2$  sont obtenus directement par les essais de traction menés sur éprouvettes découpées respectivement à  $0^\circ$  et à  $90^\circ$ . Le module de cisaillement dans le plan  $G_{12}$  est calculé à partir des modules précédents, du coefficient de Poisson dans le plan d'anisotropie et de celui obtenu sur l'éprouvette découpée à  $45^\circ$  ( $E_{45^\circ}$ ) suivant (Eq. 86).

$$G_{12} = \frac{1}{\frac{4}{E_{45^\circ}} - \frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} + 2 \frac{\nu_{12}}{E_1}} \quad \text{Eq. 86}$$

Le coefficient de Poisson dans le plan d'anisotropie  $\nu_{12}$  a été mesuré par corrélation d'images numériques lors d'essais menés à température ambiante dans le Chapitre 2 et par jauge d'extensométrie lors de certains essais du Chapitre 3. Une valeur de 0,4 a été obtenue par les deux méthodes. De plus, nous prendrons ici un coefficient de Poisson invariant de la température et du temps.

Le coefficient de Poisson hors plan n'a pas été déterminé. Nous le prendrons égal au coefficient de Poisson dans le plan d'anisotropie. Selon Crevel [1], il a une valeur de 0,42, ce qui reste cohérent.

La contribution de chacun des différents éléments de Maxwell est calculée à partir des résultats de fluage à long terme obtenus sur éprouvette injectée à la température de référence de  $150^\circ\text{C}$  au Chapitre 3 suivant les relations Eq. 87. La complaisance de fluage transitoire est normalisée au module de traction à  $150^\circ\text{C}$ ,  $E_1(T = 150^\circ\text{C})$ , pour enlever l'influence de l'orientation des fibres.

$$\begin{cases} A_j = \frac{1}{E_1(T = 150^\circ\text{C})} \times \left( \frac{1}{\sum_{i=0}^{j-1} D_i} - \frac{1}{\sum_{i=0}^j D_i} \right) \\ \sum_{i=0}^N A_i = \frac{1}{E_1(T = 150^\circ\text{C})} \times \frac{1}{\sum_{i=0}^N D_i} \end{cases} \quad \text{Eq. 87}$$

Les paramètres du modèle sont donnés dans le Tableau 16. Ils correspondent aux paramètres élastiques des plaques injectées à la température de référence de la courbe maîtresse de fluage (ici, 150°C).

	$E_1$	23125 MPa
	$\nu_{12}$	0,4
Hors ligne de soudure	$E_2$	7419 MPa
	$G_{12}$	3722 MPa
A la ligne de soudure	$E_2$	8883 MPa
	$G_{12}$	4101 MPa

Tableau 16 : Données utilisées pour le modèle

Les paramètres des critères de rupture sont les déformations élastiques. Ils sont donnés Annexe J pour 150°C et 250°C.

#### 2.1.4. Résolution

A partir d'un incrément de déformation  $\Delta\tilde{\varepsilon}$  et de temps  $\Delta t$  donné, il faut calculer l'incrément de contrainte  $\Delta\tilde{\sigma}$  et le Jacobien  $\frac{\partial\Delta\tilde{\sigma}}{\partial\Delta\tilde{\varepsilon}}$  avant de passer au pas de temps suivant. Le schéma général de résolution de l'article de Vidal-Sallé et Chassagne [90] est montré Eq. 88.

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\tilde{\sigma} = \sum_{i=0}^N \Delta\tilde{\sigma}_i \\ \Delta\tilde{\sigma}_i = \tilde{C}_i^{-1} \left( \Delta\tilde{\varepsilon} - \tilde{I}_i \tilde{\sigma}_i(t) \times \Delta t \right) \\ \frac{\partial\Delta\tilde{\sigma}}{\partial\Delta\tilde{\varepsilon}} = \sum_{i=0}^N \tilde{C}_i^{-1} \end{array} \right. \quad \text{Eq. 88}$$

Pour le calcul de l'énergie libre stockée (critère de rupture), il est nécessaire de disposer de la déformation dans les ressorts du modèle. Aussi, le schéma de résolution passe par la détermination de la déformation  $\tilde{\varepsilon}_{an}(t)$  dans chaque amortisseur (les détails sont montrés dans l'Annexe I) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta\tilde{\varepsilon}_{an} = \left( \frac{\tilde{I}_i^{-1} \tilde{C}_i}{\Delta t} + \frac{1}{2} \tilde{I} \right) \left( \tilde{\varepsilon}(t) + \frac{\Delta\tilde{\varepsilon}}{2} - \tilde{\varepsilon}_{an}(t) \right) \\ \tilde{\varepsilon}_{an}(t + \Delta t) = \tilde{\varepsilon}_{an}(t) + \Delta\tilde{\varepsilon}_{an} \end{array} \right. \quad \text{Eq. 89}$$

### 2.1.5. Algorithme

Le schéma récapitulatif de résolution est montré dans la Figure 132 qui suit :

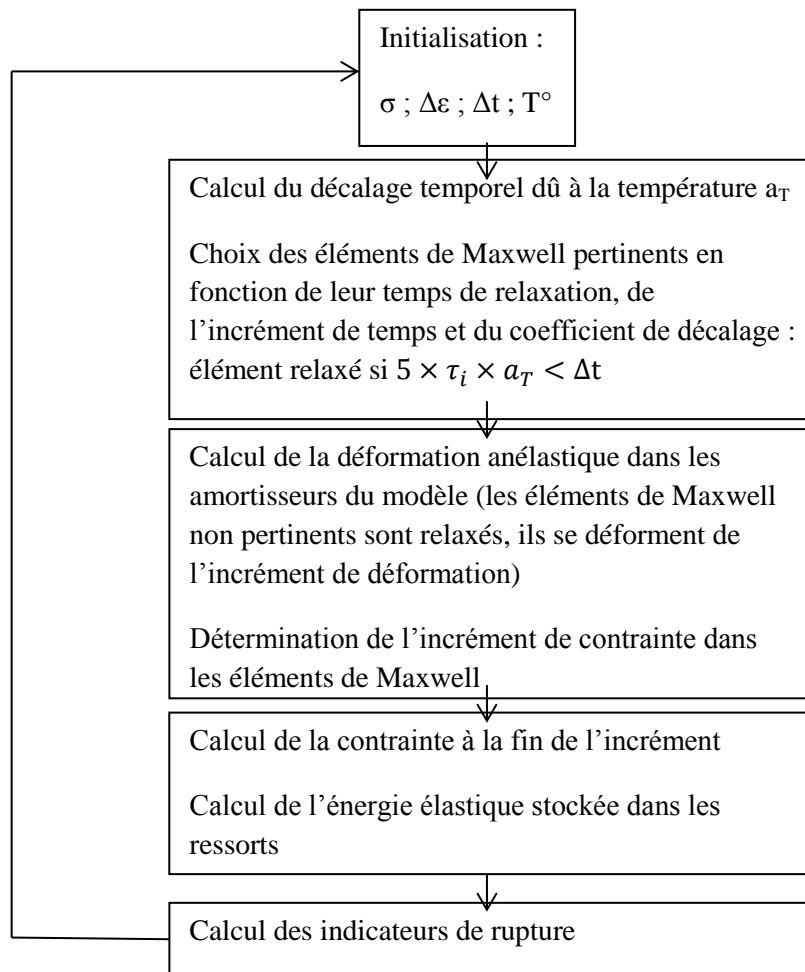


Figure 132 : Schéma de résolution

## 2.2. Validation du modèle viscoélastique

Avant d'être appliqué sur une pièce industrielle, le modèle doit être validé sur des cas simples. L'objectif est d'évaluer la réponse du modèle en fonction de l'incrément et du cas de chargement (fluage seul et fluage/recouvrance). Cette partie permettra également de fixer les limites d'application du modèle (cas de chargement) et de fixer les bonnes pratiques à utiliser. Ensuite, ces paramètres fixés, les effets de l'orientation et de la température seront validés en les comparant aux résultats 1D du chapitre précédent.

### 2.2.1. Influence de l'incrément temporelle et du cas de chargement

La première phase de validation a été réalisée sur un élément unique quadratique qui subit un chargement 1D (Cf. Figure 133). Le chargement de 40MPa est appliqué en 1s suivi de 20 ans de fluage à 150°C sur le matériau qui est orienté dans le sens de sollicitation.

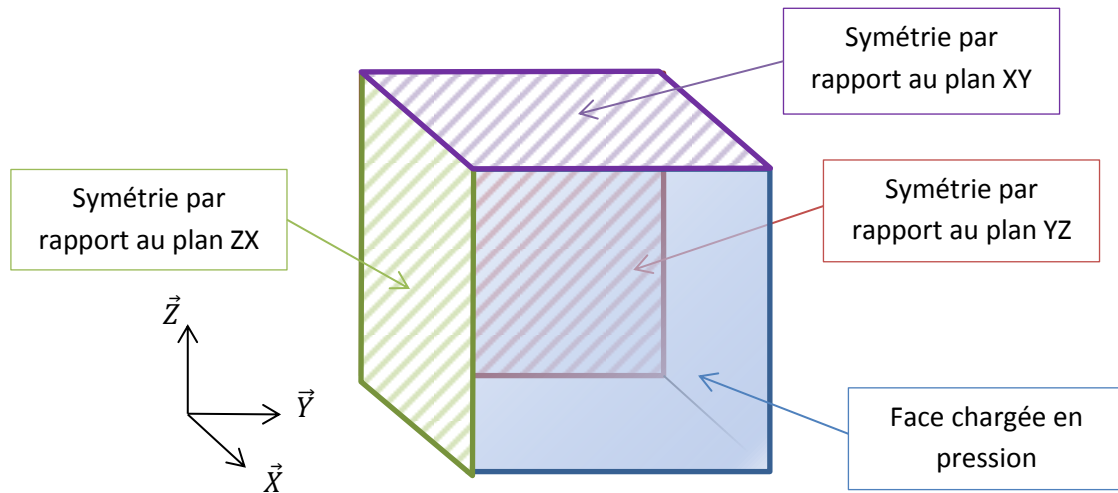


Figure 133 : Modèle d'élément unique utilisé pour la validation de la loi de comportement

La discrétisation temporelle du problème peut influencer les résultats. En effet, de celle-ci va dépendre les éléments de Maxwell qui seront conservés (les autres étant immédiatement relaxés). Ainsi, une étude de l'influence de l'incrément est réalisée. Dans Abaqus, l'incrément se fait de façon automatique avec un pas de temps croissant. Il est cependant possible de choisir la valeur minimum et maximum de l'incrément dont l'influence sur le résultat doit être étudiée. Des durées d'incrément minimum sont choisies inférieures et supérieures à la durée de chargement. La déformation résultante et l'énergie libre stockée sont montrées Figure 134 pour différentes valeurs d'incrément minimum. Le Tableau 17 récapitule les calculs réalisés.

Contrainte appliquée	40MPa
Durée de chargement	1s
Durée de fluage	20 ans
Valeur d'incrément initiale	$10^{-4}$ s / $10^{-2}$ s / 1s / $10^2$ s / $10^4$ s

Tableau 17 : Récapitulatif des calculs de validation menés sur élément unique

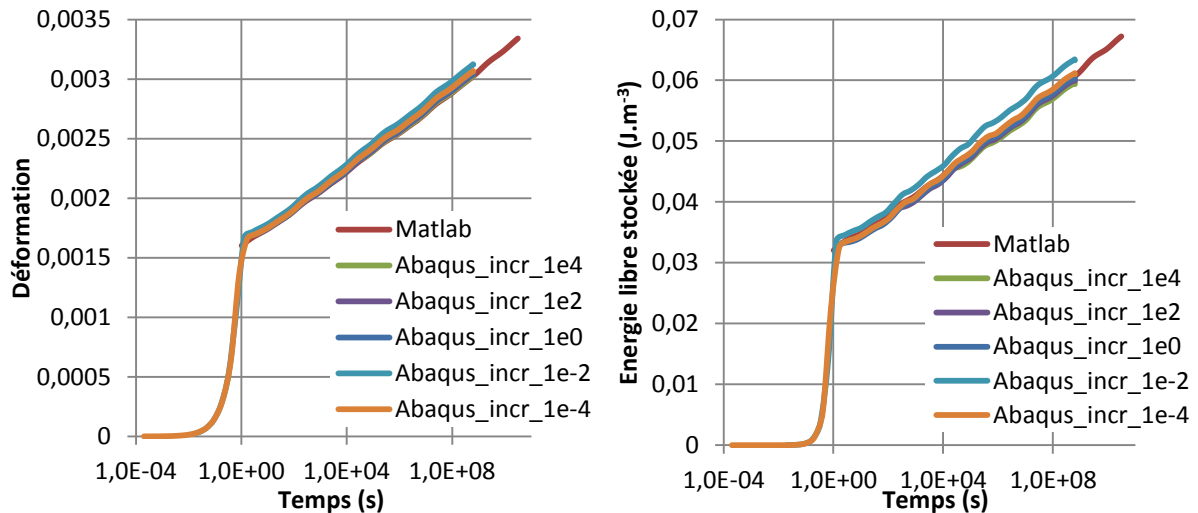


Figure 134 : Influence du pas de temps initial sur les résultats du modèle 3D et comparaison aux données 1D

Les valeurs de déformation et d’énergie libre stockée sont peu dépendantes de la valeur de l’incrément initial. Il demeure des variations qui restent non significatives (inférieures à 5%). Ces résultats peuvent s’expliquer par le fait que l’incrément est automatique sans prise en considération du chargement et que les transitions sont mal prises en compte.

L’influence du temps d’application du chargement a été étudiée (Figure 135). Les conclusions sont identiques à ce qui a été vu précédemment : il n’y a pas d’influence du temps de chargement sur le résultat final dès lors que le trajet de chargement est séparé en deux étapes. Il en est de même pour les simulations de fluage/recouvrance (Figure 136). Il est donc nécessaire de séparer les trajets de chargement pour obtenir des résultats fiables.

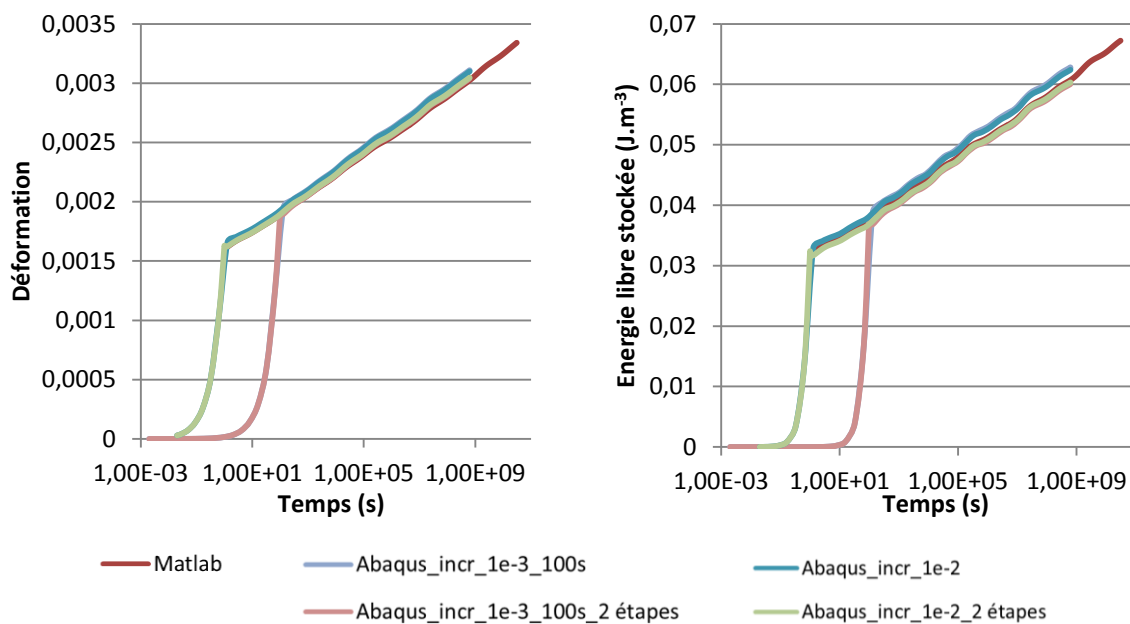


Figure 135 : Influence de la vitesse de chargement sur les résultats

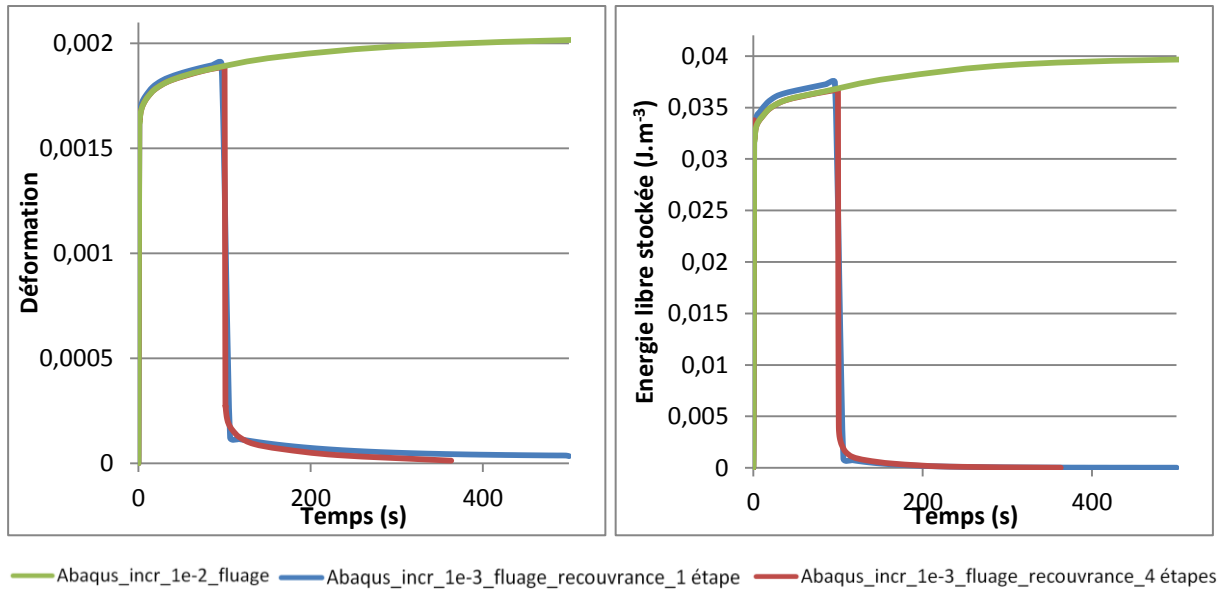


Figure 136 : Robustesse du modèle vis-à-vis d'un essai de fluage/recouvrance

Dans la suite, une durée d'application de la charge de 1s, un incrément minimum de  $10^{-4}$ s et un incrément maximum de  $10^7$ s (pour une durée de calcul de  $6,3072 \times 10^8$ s soit 20 ans) seront utilisés.

### 2.2.2. Influence de l'orientation des fibres et de la température

Les paramètres de résolution étant fixés, l'influence de la température et de l'orientation peut être testée. Cette étude est réalisée sur une géométrie d'éprouvette type ISO527 (Cf. Figure 137) maillée avec le même type d'élément que précédemment et de manière à avoir 3 éléments dans l'épaisseur. Cette éprouvette est encastree à l'une de ses extrémités et soumise à un effort à l'autre extrémité. La Figure 137 montre que la déformation est homogène dans la partie utile et qu'il existe une zone de concentration de contrainte juste après le rayon de raccordement (de manière identique à ce qui avait été vu en élastique [1]). Un élément dans la zone utile de l'éprouvette, où le chargement est 1D, est utilisé pour mesurer les déformations. Des simulations aux différentes températures (150°C et 250°C) pour les trois orientations (0°, 45° et 90°) sont réalisées et comparées aux données expérimentales du chapitre précédent. Les charges appliquées sont les seuils d'endommagement donnés au Chapitre 2.

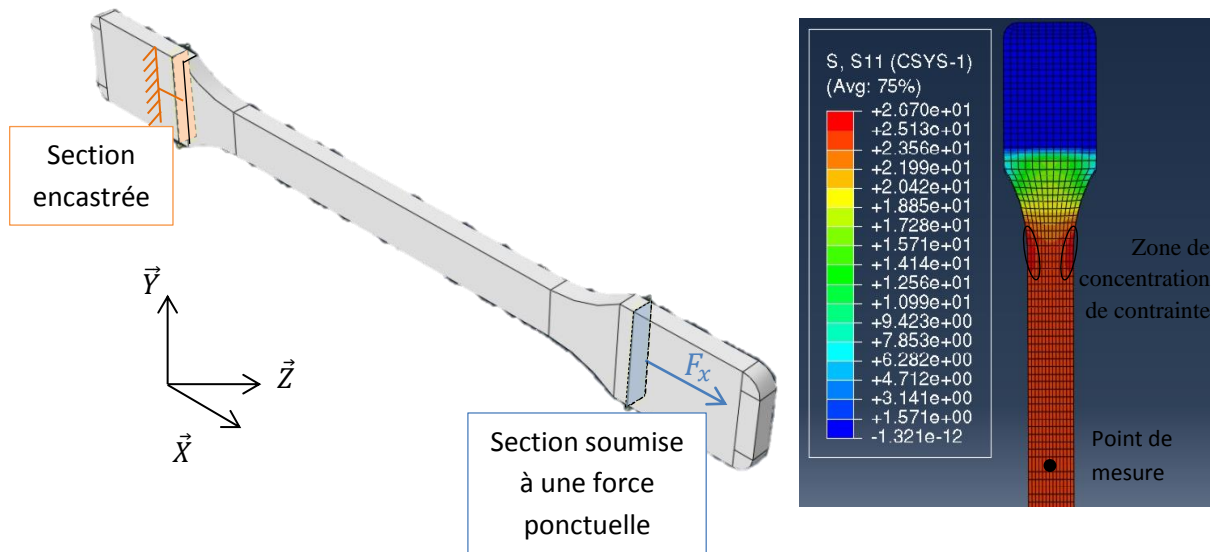


Figure 137 : Modèle d'éprouvette utilisé pour l'étude de l'influence de l'orientation et de la température et positionnement des points de mesure

Les résultats sont montrés Figure 138 et l'écart entre le modèle et l'expérience reste limitée. On note toutefois une différence de pente entre les résultats expérimentaux de l'éprouvettes découpée à  $0^\circ$  à une température de  $150^\circ\text{C}$  qui s'explique par le fait que les résultats expérimentaux de cet essai sont ceux qui s'éloignent le plus de l'approximation faite qu'il n'y a pas d'influence de l'orientation sur les propriétés viscoélastiques. De plus, il y a un décalage vertical entre données expérimentales et résultats de simulation à  $250^\circ\text{C}$  pour les éprouvettes orientées à  $0^\circ$  et  $90^\circ$  qui s'expliquent par le fait que le rapport des modules n'est pas le même à  $150^\circ\text{C}$  et à  $250^\circ\text{C}$  et que la matrice de rigidité utilisée pour le modèle est celle obtenue à  $150^\circ\text{C}$  (Figure 139).

De plus, on note que sur les résultats à  $250^\circ\text{C}$ , la déformation n'évolue plus après  $4,95 \cdot 10^7$  s (soit 2,2 ans). Ceci s'explique par le fait que l'ensemble des éléments de Maxwell sont relaxés. Comme au chapitre précédent, le modèle identifié n'est valide que pour des durées inférieures à  $3 \times \tau_N$  (où  $\tau_N$  est le temps de relaxation du dernier élément de Maxwell). De plus, au Chapitre 2, la limite d'utilisation du matériau a été fixée au début de la perte des propriétés mécaniques et qui correspond à l'accélération de la perte de masse. Elle est prévisible par l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement identifiée au Chapitre 2 (pour rappel, 8 jours à  $320^\circ\text{C}$ , 24 jours à  $300^\circ\text{C}$ , 64 jours à  $280^\circ\text{C}$  et 360 jours à  $250^\circ\text{C}$ ). La Figure 139 montre ainsi que pour des températures inférieures à  $254,5^\circ\text{C}$ , il est possible de faire des calculs de déformées pour étudier si le fluage est le paramètre limitant. Pour les températures supérieures, le modèle ne permet pas d'atteindre les temps limites de vieillissement.



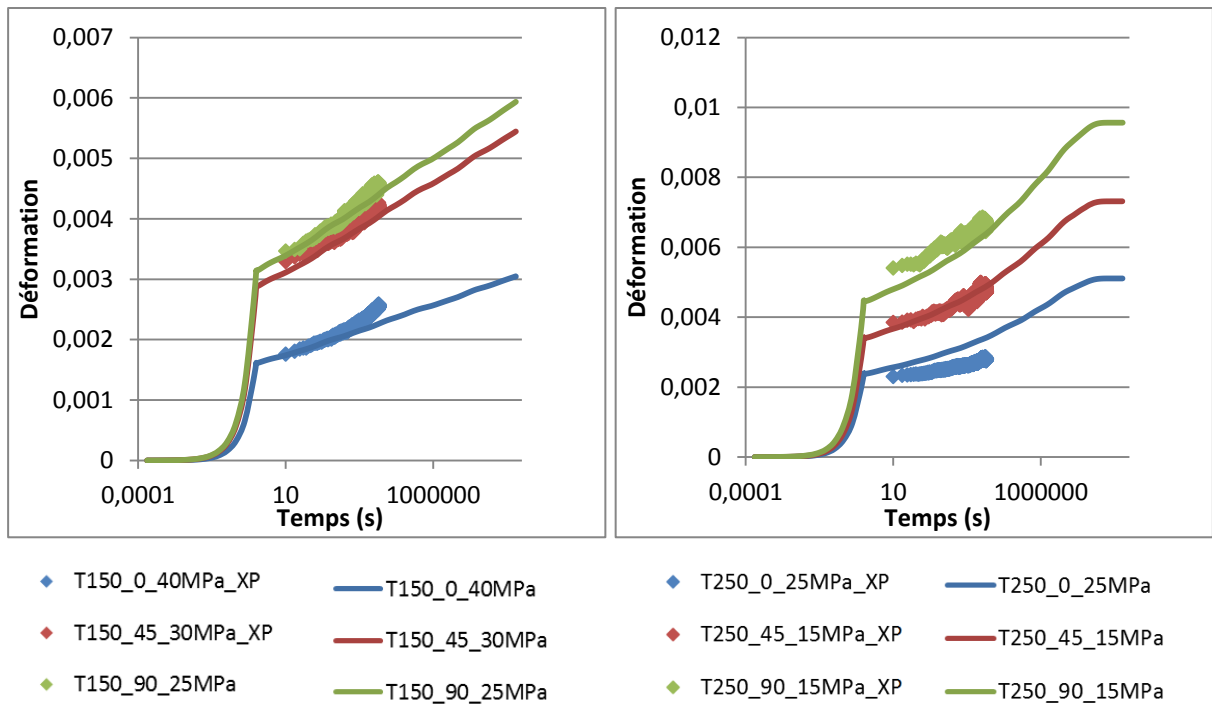


Figure 138 : Confrontation du modèle aux données expérimentales à 150°C et 250°C pour les différentes orientations d'éprouvettes

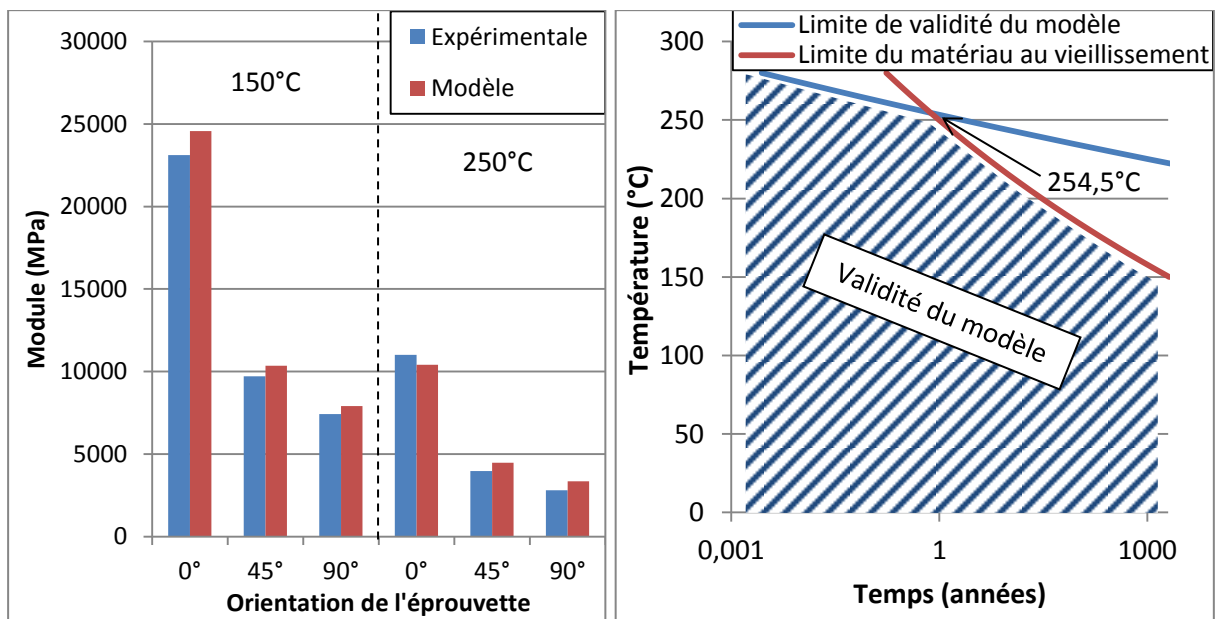


Figure 139 : Comparaison des modules du modèle aux modules expérimentaux et temps de validité du modèle en fonction de la température

### 2.3. Application au corps de vanne

Les conditions limites, le maillage et les orientations matériaux restent identiques au cas élastique. La loi de comportement viscoélastique implémentée et validée peut alors être appliquée au modèle de corps de vanne présenté précédemment. La ligne de soudure a des paramètres matériaux différents de ceux du corps de vanne. Il a été vérifié que pour les températures supérieures à 150°C, l'évolution du module élastique est identique à celui du matériau sans ligne de soudure. Les

paramètres des critères de rupture sont calculés pour chaque température de calcul et se trouvent en annexes.

3 cas de calcul sont réalisés :

- Température de 150°C sous 15 bars de pression pendant 20 ans
- Température de 250°C sous 5 bars de pression pendant 2,2 ans
- Température de 200°C sous 5 bars de pression pendant 80h, 180h, 340h, 500h, 750h et 1000h. Pour cette dernière condition, des données expérimentales sont disponibles. Cependant, la comparaison des résultats expérimentaux avec ceux obtenus par calculs sont rendus non pertinents du fait du protocole expérimental et des problèmes de plastification apparaissant lors du serrage des brides.

Les contraintes maximales relevées pour ces conditions sont proches ou inférieures à celles des seuils d’endommagement (Cf. Tableau 18). Ceci permet de valider l’emploi du modèle qui a été identifié et validé pour des contraintes plus faibles que le seuil d’endommagement. Au-delà, il conviendra de valider l’hypothèse de viscoélasticité linéaire vérifiée ici.

Cas		Contrainte max (MPa)	Seuil d'endommagement (MPa)
150°C, 15 bars, 20 ans	$\sigma_{11}$	28,3	40
	$\sigma_{22}$	25,9	25
	$\sigma_{33}$	26,1	25
	$\sigma_{12}$	6,82	18,75
	$\sigma_{13}$	8,29	18,75
	$\sigma_{23}$	6,82	18,75
	250°C, 5 bars, 2,2 ans	$\sigma_{11}$	8,76
$\sigma_{22}$		8,07	10
$\sigma_{33}$		8,11	10
$\sigma_{12}$		2,13	11,3
$\sigma_{13}$		2,6	11,3
$\sigma_{23}$		2,11	11,3

Tableau 18 : Valeurs des contraintes maximales relevées sur le corps de vanne selon le cas de calcul et comparaison aux seuils d’endommagement mesurés au Chapitre 2

Les champs de contraintes et la localisation des contraintes maximales sont montrés Figure 140 pour le calcul à 150°C (les conclusions sont similaires pour les autres cas de calculs). Ces dernières se retrouvent :

- Sur les bords de l’alésage de l’axe de papillon en partie basse où les contraintes se concentrent du fait du trou. On notera qu’en partie supérieure, la présence du support d’actionneur et la surépaisseur font que la contrainte reste limitée.
- Au niveau des brides : les contraintes axiales se limitent sur la peau extérieure du fait de la flexion de ces parties (elles se trouvent bloquées d’un côté, par les brides et de l’autre par une nervure).
- Au niveau des brides, sur la partie inférieure du corps de vanne, la contrainte orthoradiale est importante du fait de la faible épaisseur.

On notera enfin que les contraintes dans le corps de vanne évoluent très peu (~1%) lors du fluage. En effet, les déformations sont faibles et la pression interne est fixe.

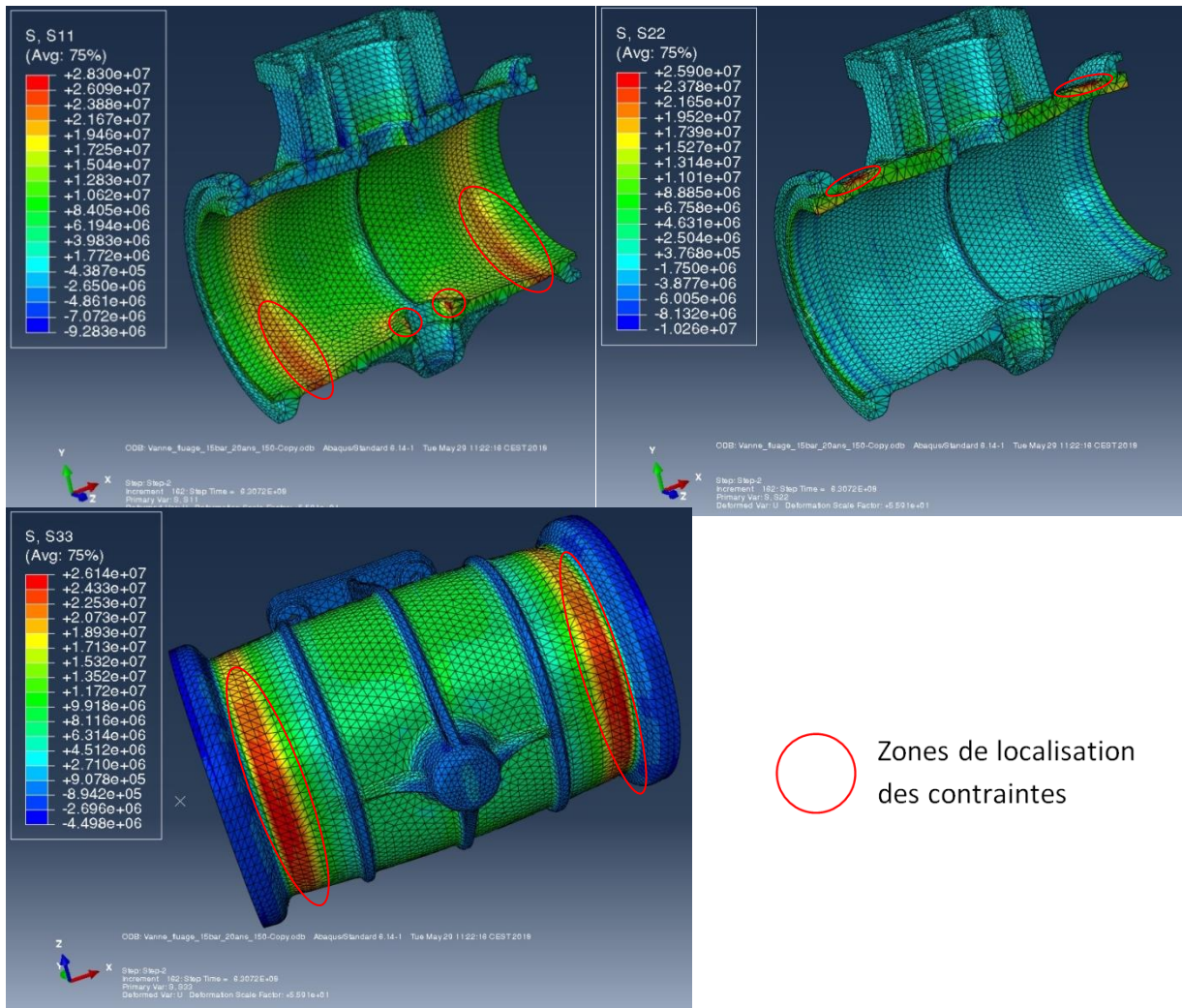


Figure 140 : Contraintes sur le corps de vanne sous 15 bars à 150°C après 20 ans

Les champs de déplacements et de déformation subissent au cours du fluage un accroissement semblable (la Figure 141 montre par exemple, le déplacement suivant  $\vec{Z}$  à la fin du chargement et au bout de 20 ans de fluage). Ceci est dû à la linéarité du comportement viscoélastique. Le lien peut être fait à partir des valeurs de module de la courbe maîtresse. En effet, à 150°C, le module est de 28,045GPa et passe à 16,719GPa après 20 ans.

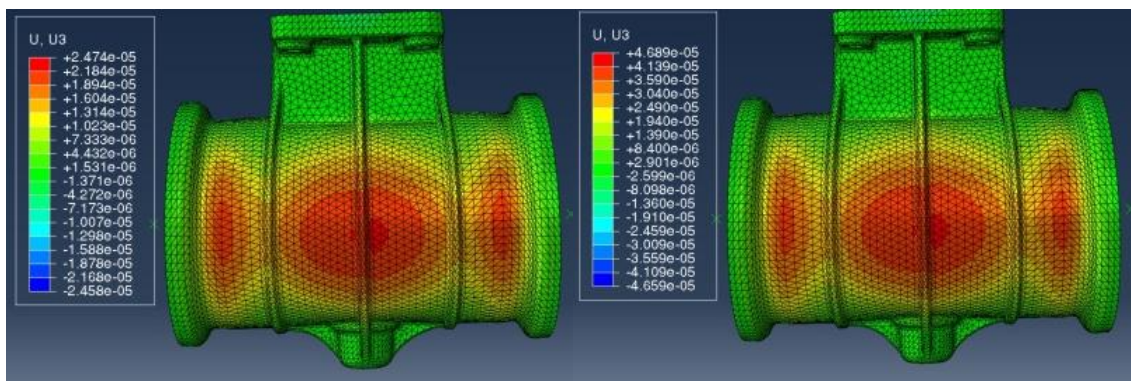
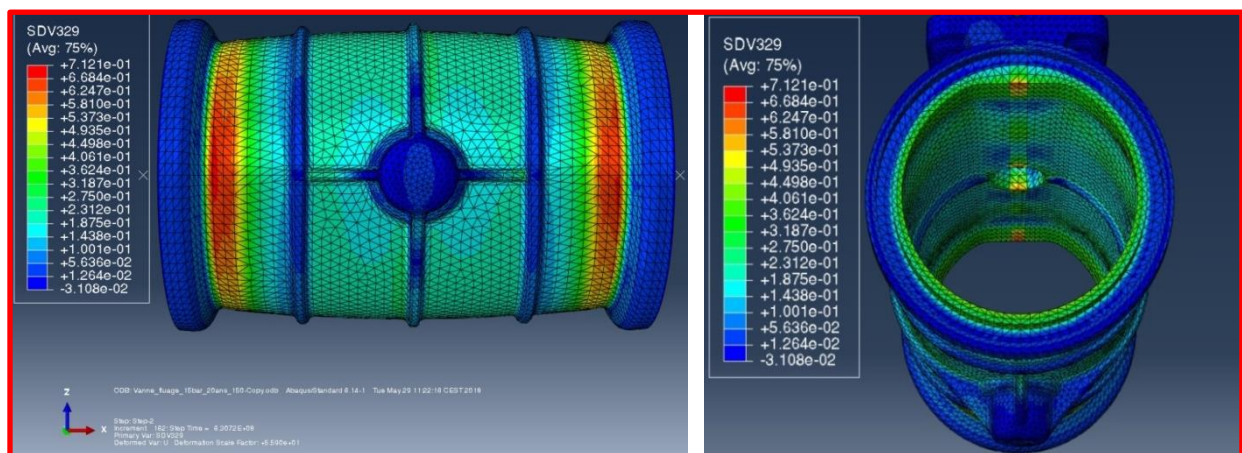


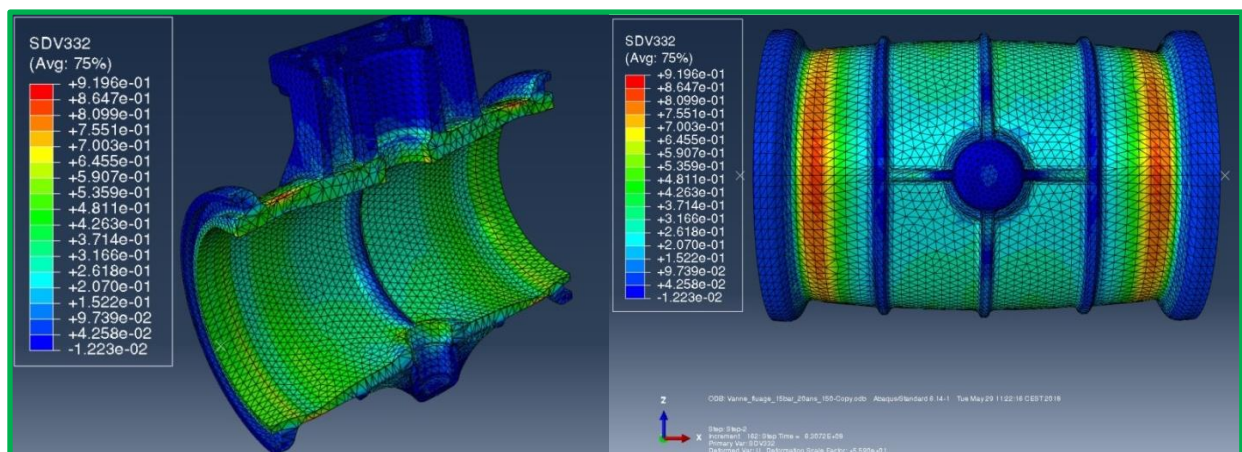
Figure 141 : Déplacements suivant  $\vec{Z}$  obtenus à la fin du chargement (à gauche) et après 20 ans de fluage sous 15 bars à 150°C (à droite)

Les critères de rupture n’indiquent pas de rupture après 20 ans de fluage sous 15 bars à 150°C ni même sous 5 bars à 250°C. La Figure 142 montre les valeurs atteintes par les deux critères de rupture sur le corps de vanne après 20 ans de fluage à 150°C sous 15 bars. Les valeurs maximales des critères se localisent dans les brides, en partie inférieure et supérieure (où se trouve la ligne de soudure) et se limitent à la peau extérieure. Ils présentent des valeurs élevées au niveau de l’alésage supérieur. Ces zones sont cohérentes vis-à-vis des ruptures élastiques.

Le critère de Reiner-Weissenberg modifié qui était plus optimiste que le critère de la déformation maximum en 1D (Cf. Chapitre 3), devient ici plus restrictif du fait que la contrainte soit 3D (il atteint une valeur de 0,9 contre 0,7 pour le critère de la déformation maximum). En effet, l’énergie libre stockée est désormais calculée sur un état de contrainte tridimensionnel mais reste comparée à une énergie 1D. Le critère de la déformation maximum quant à lui correspond au maximum du critère unidirectionnel pour une direction d’anisotropie donnée.



Critère de la déformation maximum



Critère de Reiner-Weissenberg modifié

Figure 142 : Critères de rupture sur le corps de vanne après 20 ans de fluage sous 15 bars à 150°C

Les deux critères de rupture présentés ici sont linéairement dépendants de la déformation. L’évolution de leur valeur est donc identique à celles des déplacements, des déformations et du module. La Figure 143 montre à gauche l’évolution des déformations et des critères de rupture mesurés sur un élément du corps de vanne. A droite, l’évolution des déformations et critères de rupture

$X(t)$  est normalisée par rapport à leur valeur à la fin du chargement  $X(1)$  (Figure 143). Ces dernières sont identiques montrant l'évolution similaire de ces propriétés.

$$X_{norm}(t) = \frac{X(t)}{X(1)} \quad \text{Eq. 90}$$

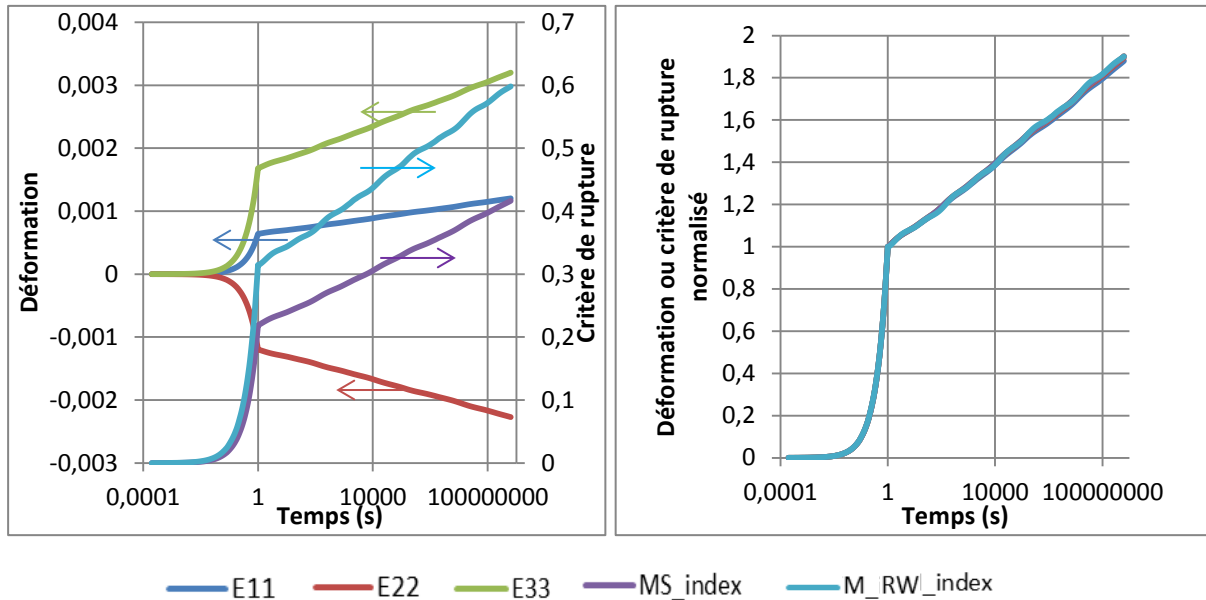


Figure 143 : Evolution des déformations et des critères de rupture sur un élément et normalisation par rapport à la valeur élastique

Industriellement, il est donc possible de mettre en place une méthode de conception basée sur un calcul élastique. L'obtention de résultats après fluage se ferait via un coefficient fonction de l'évolution du module au cours du temps.

## Conclusions

L'application des résultats des chapitres précédents a été montrée sur une pièce industrielle. La démarche fait le lien entre le procédé d'injection et le calcul mécanique. Cette démarche a déjà été appliquée à Liebherr sur un modèle élastique fragile à température ambiante et a donné des résultats satisfaisants par rapport à la réalité. Le modèle élastique a été adapté et validé sur le logiciel Abaqus. L'implémentation de critères de rupture permet de situer la rupture.

Un modèle viscoélastique basé sur les résultats unidirectionnels du Chapitre 3 a été développé. Il a été implémenté dans Abaqus et prend en compte la température. Deux critères de rupture ont été intégrés pour prévoir le moment et la localisation de la rupture. Les bonnes pratiques à utiliser pour la simulation ainsi que les limites du modèle ont été établies. Ce comportement mécanique a été appliqué au modèle de corps de vanne pour différents cas de calcul.

# Conclusions générales et perspectives

## Conclusions générales

Les composites à matrice thermoplastiques hautes performances voient s'ouvrir, avec ce travail de thèse, leur champ d'utilisation au-delà de leur température de transition vitreuse. En effet, la maîtrise du comportement mécanique à long terme à ces hautes températures est un verrou à l'utilisation industrielle de ces matériaux. Lever ce verrou passe par la prévision du vieillissement et du fluage du matériau, qui sont les deux phénomènes apparaissant à ces hautes températures.

L'étude bibliographique a montré que peu de données existent sur le comportement mécanique à hautes températures et à long terme de notre matériau. De même, il a été mis en évidence que l'orientation des fibres, la température, le vieillissement et la contrainte appliquée étaient les paramètres influents. L'obtention de données expérimentales à long terme peut être réalisée à court terme en utilisant l'équivalence temps/température. Les modèles de viscoélasticité sont généralement utilisés pour la modélisation du comportement dépendant du temps.

La première partie de l'étude s'est concentrée sur le comportement mécanique en quasi-statique du matériau en température après vieillissement. Le vieillissement provoque des blocages de chaînes (recristallisation et réticulation) qui entraînent à court terme une rigidification, une meilleure contrainte à rupture et une ductilité plus faible du matériau. Passé ce court terme, qui dépend de la température (correspondant à 8 jours à 320°C, 24 jours à 300°C, 64 jours à 280°C et 360 jours à 250°C), le matériau se dégrade par réaction avec l'environnement, devient pulvérulent et fragile. Le développement de l'endommagement et de la plasticité est retardé avec le vieillissement. Ceci est visible quelle que soit la géométrie de la pièce (notamment l'épaisseur) et quelle que soit l'orientation des fibres. L'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement a montré des résultats très satisfaisants de prévision avec une énergie d'activation de 140,5kJ/mol quelles que soient la propriété, l'orientation des fibres et la température d'essai. Cette étude a permis de déterminer le seuil d'endommagement qui sera fixé comme contrainte limite d'utilisation du matériau.

Dans la deuxième partie, le comportement dépendant du temps du matériau a été investigué expérimentalement. Une étude en fluage en traction à court terme a montré que ce comportement est viscoélastique linéaire pour les contraintes inférieures au seuil d'endommagement. L'orientation des fibres influence le comportement viscoélastique comme il influence le comportement élastique. Le comportement à long terme a été déterminé par essais dynamiques fréquentiels et validé avec les données obtenues à court terme. Ce comportement dépendant du temps a été modélisé en 1D par un modèle de Maxwell généralisé et identifié sur les essais expérimentaux. Il prend en compte les effets de la température et du vieillissement. L'introduction de critères de rupture de la littérature pour les polymères viscoélastiques permet de prévoir le temps à rupture en fonction de la contrainte appliquée et de la température. Ce modèle permet de démontrer que le fluage 1D n'est pas limitant face au vieillissement.

Afin d'appliquer ce modèle à un cas de dimensionnement industriel, le modèle viscoélastique 1D a été étendu en 3D. Une méthode d'identification a été proposée pour l'identifier grâce à l'ensemble des données expérimentales. Il a été appliqué à un cas de vanne sous pression et en température. Des indices de rupture 3D, adaptés des critères de rupture 1D, ont été intégrés pour prévoir les positions et les temps de rupture. Différents cas de chargements ont été réalisés pour

---

illustrer la méthodologie. Ce modèle permettra de prendre en compte les aspects liés à la vie de la pièce dès la phase de conception.

## **Perspectives**

Ce travail, à vocation industrielle, a balayé très largement le sujet du comportement mécanique à hautes températures et à long terme du matériau de l'étude. Il ouvre un spectre large d'études plus approfondies qui permettraient une meilleure compréhension des phénomènes et une modélisation plus fine. De même, certaines hypothèses mériteraient d'être vérifiées et certains arguments étayés. Aussi, il peut être dressé les perspectives suivantes :

Un lien quantitatif entre chimie et mécanique pourrait être réalisé pour améliorer la prise en compte du vieillissement sur les propriétés mécaniques. L'étude de la mécanique à hautes températures de films de PEEK vieillis permettrait la compréhension des liens entre le modèle de cinétique chimique développé dans la thèse de Courvoisier [44] et la mécanique. Des techniques d'homogénéisation seraient ensuite utilisées pour prévoir la mécanique de pièces massives. En outre, cela permettrait de prendre en compte la diminution de la section des pièces liée à l'oxydation de la matrice PEEK en contact avec l'environnement.

L'étude de l'effet du vieillissement sur le comportement dépendant du temps de quelques échantillons en traction permettrait de vérifier l'hypothèse faite que le vieillissement influence le temps de façon identique en flexion 3 points et en traction. La finalisation du développement des bancs de fluage poids en température permettrait d'obtenir des données expérimentales sur suffisamment de temps pour vérifier l'effet du vieillissement sur les propriétés viscoélastiques. De même, ces essais permettraient le vieillissement sous contraintes et l'étude de la déformation résiduelle qui en résulte (cristallisation et réticulation des chaînes qui bloquent le retour élastique). La présente étude est réalisée en isotherme et valider le modèle viscoélastique en anisotherme est un des axes de poursuite. En effet, suivant la température de vieillissement, la morphologie cristalline évolue et il est important de savoir comment va évoluer le comportement mécanique pour des chargements thermo-mécaniques compliqués. Ensuite, une méthodologie similaire à ce qu'a développé Miyano pour la prévision du temps à rupture des matériaux viscoélastiques permettrait d'avoir des résultats expérimentaux pour valider les critères de rupture. Enfin, le fluage pour des contraintes supérieures au seuil d'endommagement permettrait d'étudier le développement de la viscoélasticité non linéaire, de la visco-plasticité et de l'endommagement.

Le modèle viscoélastique 3D n'a pas été validé durant cette thèse. Des essais de fluage sous chargements tridimensionnels en température (éprouvettes de Meuwissen [58], dispositifs ARCAN [91]) instrumentés de jauges de déformation multidirectionnelles peuvent être mises en places et confrontés aux calculs. De même, des essais de fluage sur pièces industrielles instrumentées de jauges de déformation pourraient être mis en place pour valider l'approche menée au Chapitre 4. Enfin, une étude couplée avec la simulation d'injection pour la détermination de l'orientation des fibres vers le calcul mécanique pourrait être entreprise.

# Bibliographie

- [1] Crevel, J., 2014, "Etude Du Comportement et de l'endommagement d'un Composite Injecté à Matrice PEEK Renforcée de Fibres Courtes de Carbone," Mines Albi.
- [2] Lours, P., and Baillon, F., 2015, "Au Cœur Des Matériaux Cristallins," Presse des Mines.
- [3] Dupupet, G., 2008, *Fibres de Carbone*, Ed. Techniques Ingénieur.
- [4] Michael Heine, 2015, "Overview of CF (Carbon Fiber) Processing."
- [5] Schwing, B., 2014, *Neue Konzepte Für Geometrisch Komplexe CFK-Bauteile Im Strukturbereich*, Airbus.
- [6] Berthelot, J.-M., 2012, *Matériaux composites: comportement mécanique et analyse des structures*, Éd. Tec & doc, Paris.
- [7] 2012, *Victrex Polymers - The Optimum Choice for a Composite Matrix Material*, Victrex.
- [8] Villoutreix, J., 1998, *Polyetheretherketone PEEK*, Ed. Techniques Ingénieur.
- [9] Blundell, D. J., and Osborn, B. N., 1983, "The Morphology of Poly (Aryl-Ether-Ether-Ketone)," *Polymer*, **24**(8), pp. 953–958.
- [10] 2012, *Victrex Materials Property Guide*, Victrex.
- [11] Berbain, F., and Chevalier, A., 1997, *Mise en œuvre des composites - Méthodes et matériels*, Ed. Techniques Ingénieur.
- [12] Xie, L., Shen, L., and Jiang, B., 2011, "Modelling and Simulation for Micro Injection Molding Process," *Computational Fluid Dynamics Technologies and Applications*, O. Minin, ed., InTech.
- [13] Corveleyn, S., and Berthet, F., 2014, *Rapport de Projet CINTHTE2*, Ecole des Mines.
- [14] Vincent, M., 2003, "Orientation Des Fibres Courtes Dans Les Pièces En Thermoplastique Renforcé," *Tech. Ing.*
- [15] Kech, A., and Vincent, M., 2008, "Comparison between Computed and Measured Fibre Orientation in Injection Moulded Parts," *Int. J. Mater. Form.*, **1**(S1), pp. 747–750.
- [16] Elouaer, A., 2011, "Contribution à La Compréhension et à La Modélisation Du Comportement Mécanique de Matériaux Composites à Renfort En Fibres Végétales," Université de Reims Champagne-Ardenne.
- [17] Berthet, F., Lachaud, F., Crevel, J., and Pastor, M.-L., 2016, "Behaviour and Damage of Injected Carbon-Fibre-Reinforced Polyether Ether Ketone: From Process to Modelling," *J. Compos. Mater.*
- [18] AFNOR, 1997, *NF EN ISO 527-4 : Détermination Des Propriétés En Traction-Partie 4 : Conditions d'essai Pour Les Composites Plastiques Renforcés de Fibres Isotropes et Orthotropes*.
- [19] Berthet, F., Boulanghien, M., Bernhart, G., and Soudais, Y., 2015, "Méthodes de Détermination de La Résistance En Cisaillement à l'interface. Application Au PA66 10%FC," *Rev. Compos. Matér. Avancés*, **25**(3–4), pp. 295–309.
- [20] Isitman, N. A., and Aykol, M., 2010, "Continuum Micro-Mechanics of Estimating Interfacial Shear Strength in Short Fiber Composites," *Compos. Interfaces*, **17**(1), pp. 49–58.
- [21] Gao, S.-L., and Kim, J.-K., 2000, "Cooling Rate Influences in Carbon Fibre/PEEK Composites. Part 1. Crystallinity and Interface Adhesion," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, **31**(6), pp. 517–530.
- [22] Tschofen, T., and Berthet, F., 2011, *Rapport de Projet CINTHTE*, Ecole des Mines.
- [23] Lemaitre, J., Chaboche, J.-L., Benallal, A., and Desmorat, R., eds., 2009, *Mécanique des matériaux solides*, Dunod, Paris.
- [24] Takahashi, R., Shohji, I., Seki, Y., and Maruyama, S., 2014, "Effect of Fiber Direction and Temperature on Mechanical Properties of Short Fiber-Reinforced PPS," *Electronics Packaging (ICEP), 2014 International Conference On*, IEEE, pp. 778–781.
- [25] Hashemi, S., 2010, "Effect of Temperature on Weldline Integrity of Injection Moulded Short Glass Fibre and Glass Bead Filled ABS Hybrids," *Polym. Test.*, **29**(3), pp. 327–336.
- [26] Valentin, D., Paray, F., and Guetta, B., 1987, "The Hygrothermal Behaviour of Glass Fibre Reinforced PA66 Composites: A Study of the Effect of Water Absorption on Their Mechanical Properties," *J. Mater. Sci.*, **22**(1), pp. 46–56.



- 
- [27] Verdu, J., 2002, *Vieillessement Chimique Des Matériaux Plastiques : Aspects Généraux*, Ed. Techniques Ingénieur.
- [28] Fayolle, B., and Verdu, J., 2005, *Vieillessement Physique Des Matériaux Polymères*, Ed. Techniques Ingénieur.
- [29] Struik, L. C. E., 1977, "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials," TU Delft, Delft University of Technology.
- [30] Buggy, M., and Carew, A., 1994, "The Effect of Thermal Ageing on Carbon Fibre-Reinforced Polyetheretherketone (PEEK): Part I Static and Dynamic Flexural Properties," *J. Mater. Sci.*, **29**(7), pp. 1925–1929.
- [31] McKeen, L. W., 2014, *The Effect of Long Term Thermal Exposure on Plastics and Elastomers*, Elsevier, Amsterdam.
- [32] Pecora, M., Pannier, Y., Lafarie-Frenot, M.-C., Gigliotti, M., and Guigon, C., 2015, "Influence de l'oxydation Sur Les Propriétés à Rupture d'une Résine Époxy," *19èmes Journées Nationales Sur Les Composites (JNC19)*, Lyon.
- [33] Lyons, J. S., 1998, "Time and Temperature Effects on the Mechanical Properties of Glass-Filled Amide-Based Thermoplastics," *Polym. Test.*, **17**(4), pp. 237–245.
- [34] Ghasemzadeh-Barvarz, M., Duchesne, C., and Rodrigue, D., 2015, "Mechanical, Water Absorption, and Aging Properties of Polypropylene/Flax/Glass Fiber Hybrid Composites," *J. Compos. Mater.*, **49**(30), pp. 3781–3798.
- [35] Bessard, E., 2012, "Matériaux Composites Structuraux à Base PEEK Élaborés Par Thermo-Compression Dynamique : Relation Procédé-Propriétés," Mines Albi.
- [36] Day, M., Sally, D., and Wiles, D. M., 1990, "Thermal Degradation of Poly (Aryl-Ether-Ether-Ketone): Experimental Evaluation of Crosslinking Reactions," *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**(9–10), pp. 1615–1625.
- [37] Nam, J.-D., and Seferis, J. C., 1992, "Generalized Composite Degradation Kinetics for Polymeric Systems under Isothermal and Nonisothermal Conditions," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **30**(5), pp. 455–463.
- [38] Kim, J., Lee, W. I., and Tsai, S. W., 2002, "Modeling of Mechanical Property Degradation by Short-Term Aging at High Temperatures," *Compos. Part B Eng.*, **33**(7), pp. 531–543.
- [39] Ko, T. Y., and Woo, E. M., 1996, "Changes and Distribution of Lamellae in the Spherulites of Poly(Ether Ether Ketone) upon Stepwise Crystallization," *Polymer*, **37**(7), pp. 1167–1175.
- [40] Buggy, M., and Carew, A., 1994, "The Effect of Thermal Ageing on Carbon Fibre-Reinforced Polyetheretherketone (PEEK): Part II Morphological Changes," *J. Mater. Sci.*, **29**(8), pp. 2255–2259.
- [41] Arzak, A., Eguiazabal, J. I., and Nazabal, J., 1991, "Effect of Annealing on the Properties of Poly(Ether Ether Ketone)," *Polym. Eng. Sci.*, **31**(8), pp. 586–591.
- [42] Lee, L. H., Vanselow, J. J., and Schneider, N. S., 1988, "Effects of Mechanical Drawing on the Structure and Properties of PEEK," *Polym. Eng. Sci.*, **28**(3), pp. 181–187.
- [43] Jar, P. Y., Kausch, H. H., Cantwell, W. J., Davies, P., and Richard, H., 1990, "The Effect of Annealing on the Short and Long Term Behavior of PEEK," *Polym. Bull.*, **24**(6), pp. 657–664.
- [44] Courvoisier, E., 2017, "Analyse et Modélisation Cinétique Du Vieillessement Thermique Des Matrices PEI et PEEK et Ses Conséquences Sur l'absorption d'eau," ENSAM Paris.
- [45] Sinmazçelik, T., and Yilmaz, T., 2007, "Thermal Aging Effects on Mechanical and Tribological Performance of PEEK and Short Fiber Reinforced PEEK Composites," *Mater. Des.*, **28**(2), pp. 641–648.
- [46] Courvoisier, E., Bicaba, Y., and Colin, X., 2015, "Etude Des Mécanismes de Dégradation Thermique de La Matrice PEEK," *19èmes Journées Nationales Sur Les Composites (JNC19)*, Lyon.
- [47] Bolland, J. L., and Gee, G., 1946, "Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. III. Thermochemistry and Mechanisms of Olefin Oxidation," *Trans. Faraday Soc.*, **42**, pp. 244–252.
-

- 
- [48] Bolland, J. L., and Gee, G., 1946, "Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. II. The Kinetics of Oxidation of Unconjugated Olefins," *Trans. Faraday Soc.*, **42**, pp. 236–243.
- [49] Mylläri, V., Ruoko, T.-P., Vuorinen, J., and Lemmetyinen, H., 2015, "Characterization of Thermally Aged Polyetheretherketone Fibres – Mechanical, Thermal, Rheological and Chemical Property Changes," *Polym. Degrad. Stab.*, **120**, pp. 419–426.
- [50] ASTM, 2003, *D 3045-92: Standard Practise for Heat Aging of Plastics without Load*.
- [51] AFNOR, 1998, *NF EN ISO 2578 : Détermination Des Limites Temps-Températures Après Exposition à l'action Prolongée de La Chaleur*.
- [52] Fan, W., and Li, J., 2014, "Rapid Evaluation of Thermal Aging of a Carbon Fiber Laminated Epoxy Composite," *Polym. Compos.*, **35**(5), pp. 975–984.
- [53] Crochon, T., 2014, "Modeling of the Viscoelastic Behavior of a Polyimide Matrix at Elevated Temperature," *Ecole polytechnique de Montréal*.
- [54] Schieffer, A., 2003, "Modélisation Multiéchelle Du Comportement Thermo-Mécanique Des CMO et Prise En Compte Des Effets Du Vieillissement Thermique," *Université de Technologie de Troyes*.
- [55] Leveque, D., Schieffer, A., Mavel, A., and Maire, J., 2005, "Analysis of How Thermal Aging Affects the Long-Term Mechanical Behavior and Strength of Polymer Matrix Composites," *Compos. Sci. Technol.*, **65**(3–4), pp. 395–401.
- [56] AFNOR, 2003, *NF EN ISO 899-1 : Détermination Du Comportement En Fluage-Partie 1 : Fluage En Traction*.
- [57] McKeen, L. W., 2009, *The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers*, William Andrew, Oxford.
- [58] Albouy, W., "De La Contribution de La Visco-Élasto-Plasticité Au Comportement En Fatigue de Composites à Matrice Thermoplastique et Thermodurcissable."
- [59] Nordin, L.-O., and Varna, J., 2006, "Nonlinear Viscoplastic and Nonlinear Viscoelastic Material Model for Paper Fiber Composites in Compression," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, **37**(2), pp. 344–355.
- [60] Kawai, M., Kazama, T., Masuko, Y., Tsuda, H., Takahashi, J., and Kemmochi, K., 2004, "Stress Relaxation Behavior of Unidirectional Carbon/Epoxy Composites at Elevated Temperature and Analysis Using Viscoplasticity Model," *JSME Int. J. Ser. A*, **47**(1), pp. 8–16.
- [61] Guo, Y., and Bradshaw, R. D., 2007, "Isothermal Physical Aging Characterization of Polyetheretherketone (PEEK) and Polyphenylene Sulfide (PPS) Films by Creep and Stress Relaxation," *Mech. Time-Depend. Mater.*, **11**(1), pp. 61–89.
- [62] Lévesque, M., 2004, "Modélisation Du Comportement Mécanique de Matériaux Composites Viscoélastiques Non Linéaires Par Une Approche d'homogénéisation," *École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers*.
- [63] Maksimov, R. D., and Kubat, J., 1997, "Time and Temperature Dependent Deformation of Poly (Ether Ether Ketone)(PEEK)," *Mech. Compos. Mater.*, **33**(6), pp. 517–525.
- [64] Ferry, J. D., 1980, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York.
- [65] Qaiser, A. A., and Price, J., 2011, "Estimation of Long-Term Creep Behavior of Polycarbonate by Stress-Time Superposition and Effects of Physical Aging," *Mech. Time-Depend. Mater.*, **15**(1), pp. 41–50.
- [66] Staub, S., Andrä, H., Kabel, M., and Zangmeister, T., 2012, "Multi-Scale Simulation of Viscoelastic Fiber-Reinforced Composites," *Tech. Mech.*, **32**(1), pp. 70–83.
- [67] Miyano, Y., Nakada, M., McMurray, M. K., and Muki, R., 1997, "Prediction of Flexural Fatigue Strength of CRFP Composites under Arbitrary Frequency, Stress Ratio and Temperature," *J. Compos. Mater.*, **31**(6), pp. 619–638.
- [68] Miyano, Y., Nakada, M., Ichimura, J., and Hayakawa, E., 2008, "Accelerated Testing for Long-Term Strength of Innovative CFRP Laminates for Marine Use," *Compos. Part B Eng.*, **39**(1), pp. 5–12.
-

- 
- [69] Lai, J., and Bakker, A., 1996, "3-D Schapery Representation for Non-Linear Viscoelasticity and Finite Element Implementation," *Comput. Mech.*, **18**(3), pp. 182–191.
- [70] Papanicolaou, G. C., Zaoutsos, S. P., and Cardon, A. H., 1999, "Further Development of a Data Reduction Method for the Nonlinear Viscoelastic Characterization of FRPs," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, **30**(7), pp. 839–848.
- [71] Hadid, M., Rechak, S., and Zouani, A., 2002, "Empirical Nonlinear Viscoelastic Model for Injection Molded Thermoplastic Composite," *Polym. Compos.*, **23**(5), pp. 771–778.
- [72] Golden, H. J., Strganac, T. W., and Schapery, R. A., 1999, "An Approach to Characterize Nonlinear Viscoelastic Material Behavior Using Dynamic Mechanical Tests and Analyses," *J. Appl. Mech.*, **66**(4), p. 872.
- [73] Lévesque, M., Derrien, K., Baptiste, D., and Gilchrist, M. D., 2008, "On the Development and Parameter Identification of Schapery-Type Constitutive Theories," *Mech. Time-Depend. Mater.*, **12**(2), pp. 95–127.
- [74] Zapas, L. J., and Crissman, J. M., 1984, "Creep and Recovery Behaviour of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in the Region of Small Uniaxial Deformations," *Polymer*, **25**(1), pp. 57–62.
- [75] Pasricha, A., Turtle, M. E., and Emery, A. F., 1996, "Time-Dependent Response of IM7/5260 Composites Subjected to Cyclic Thermo-Mechanical Loading," *Compos. Sci. Technol.*, **56**(1), pp. 55–62.
- [76] Guedes, R. M., 2008, "Creep and Fatigue Lifetime Prediction of Polymer Matrix Composites Based on Simple Cumulative Damage Laws," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, **39**(11), pp. 1716–1725.
- [77] Miyano, Y., Nakada, M., and Nishigaki, K., 2006, "Prediction of Long-Term Fatigue Life of Quasi-Isotropic CFRP Laminates for Aircraft Use," *Int. J. Fatigue*, **28**(10), pp. 1217–1225.
- [78] AFNOR, 2012, *EN ISO 1183-1: Plastiques — Méthodes de Détermination de La Masse Volumique Des Plastiques Non Alvéolaires — Partie 1: Méthode Par Immersion, Méthode Du Pycnomètre En Milieu Liquide et Méthode Par Titrage*.
- [79] Sarasua, J. R., and Pouyet, J., 1998, "Dynamic Mechanical Behavior and Interphase Adhesion of Thermoplastic (PEEK, PES) Short Fiber Composites," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **11**(1), pp. 2–21.
- [80] Deng, S., Hou, M., and Ye, L., 2007, "Temperature-Dependent Elastic Moduli of Epoxies Measured by DMA and Their Correlations to Mechanical Testing Data," *Polym. Test.*, **26**(6), pp. 803–813.
- [81] Gelineau, P., Lascoup, B., Jendli, Z., and Jago, K. L. G., 2012, "Acoustic Emission Approach to Quantify Damage Evolution," *15th European Conference on Composite Materials (ECCM15)*, Venice.
- [82] Karsli, N. G., Demirkol, S., and Yilmaz, T., 2016, "Thermal Aging and Reinforcement Type Effects on the Tribological, Thermal, Thermomechanical, Physical and Morphological Properties of Poly(Ether Ether Ketone) Composites," *Compos. Part B Eng.*, **88**, pp. 253–263.
- [83] Gay, D., 2015, *Matériaux composites*, Lavoisier, Paris.
- [84] Giroud, T., 2001, "Mesure et Calcul Des Contraintes Résiduelles Dans Les Pièces Injectées En Thermoplastiques Avec et sans Fibres de Renfort," *Ecole des Mines de Paris*.
- [85] Chivers, R. A., and Moore, D. R., 1994, "The Effect of Molecular Weight and Crystallinity on the Mechanical Properties of Injection Moulded Poly (Aryl-Ether-Ether-Ketone) Resin," *Polymer*, **35**(1), pp. 110–116.
- [86] Hannay, N. B., 1976, *Treatise on Solid State Chemistry: Volume 3 Crystalline and Noncrystalline Solids*, Springer US, Boston, MA.
- [87] Wang, J., 2010, "Comparison of Recent Fiber Orientation Models in Autodesk Moldflow Insight Simulations with Measured Fiber Orientation Data," *Proceedings of Polymer Processing Society 26th Annual Meeting*, Banaff (Canada).
- [88] Folgar, F., and Tucker, C. L., 1984, "Orientation Behavior of Fibers in Concentrated Suspensions," *J. Reinf. Plast. Compos.*, **3**(2), pp. 98–119.
- [89] Cerutti, V., and Lapoutge, S., 2016, *Rapport de Stage*, Liebherr Aerospace.
-

- [90] Vidal-Sallé, E., and Chassagne, P., 2007, "Constitutive Equations for Orthotropic Nonlinear Viscoelastic Behaviour Using a Generalized Maxwell Model Application to Wood Material," *Mech. Time-Depend. Mater.*, **11**(2), pp. 127–142.
- [91] Al-Maghribi, A., 2008, "Comportement Des Matériaux Composites à Fibres Courtes : Applications à l'impact Basse Vitesse," Université de Toulouse.



## **Annexes**

<b>ANNEXE A. DETERMINATION DU TEMPS D'ATTEINTE DE LA TEMPERATURE DE CONSIGNE.....</b>	<b>159</b>
<b>ANNEXE B. IDENTIFICATION DES PARAMETRES VIA UN ESSAI DE FLUAGE/RECOUVRANCE MULTIPALIER.....</b>	<b>160</b>
<b>ANNEXE C. PROPRIETES MECANIQUES DES EPROUVETTES SANS VIEILLISSEMENT A TEMPERATURE AMBIANTE, 150°C ET 250°C .....</b>	<b>162</b>
<b>ANNEXE D. DECOUPES D'EPROUVETTES DANS LES PLAQUES .....</b>	<b>166</b>
<b>ANNEXE E. CALCUL DE L'ENERGIE LIBRE .....</b>	<b>168</b>
<b>ANNEXE F. RESULTATS COMPLEMENTAIRES OBTENUS SUR LES EPROUVETTES DECOUPEES TESTER A 250°C ET PREVISION DE L'EQUIVALENCE TEMPS DE VIEILLISSEMENT/TEMPERATURE DE VIEILLISSEMENT .....</b>	<b>170</b>
<b>ANNEXE G. DETERMINATION DE LA PLAGE D'AMPLITUDE QUI PERMET DE RESTER EN VISCOELASTICITE LINEAIRE .....</b>	<b>172</b>
<b>ANNEXE H. COEFFICIENTS DE LA LOI DE PRONY DETERMINEE SUR LA COURBE MAITRESSE DE FLUAGE SUR LE LONG TERME.....</b>	<b>173</b>
<b>ANNEXE I. METHODE DE CALCUL DE LA DEFORMATION ANELASTIQUE DANS LES AMORTISSEURS DE CHAQUE BRANCHE.....</b>	<b>174</b>
<b>ANNEXE J. PARAMETRES UTILISES DANS LES CRITERES DE RUPTURE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .....</b>	<b>175</b>



## Annexe A. Détermination du temps d'atteinte de la température de consigne

On effectue un calcul de thermique simple pour valider les durées de maintien de l'éprouvette dans l'enceinte thermique destinées à obtenir une éprouvette à la température de consigne.

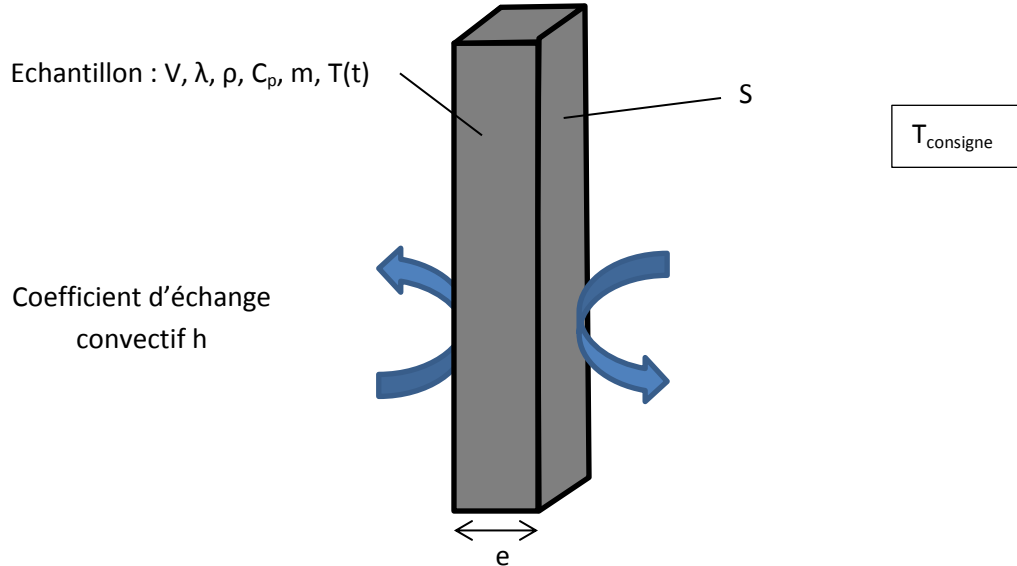


Figure 144 : Position du problème

L'éprouvette peut être considérée comme thermiquement mince si  $Bi < 0.1$

$$\text{Dans notre cas, } Bi = \frac{h.V}{\lambda.S} = \frac{h.e}{2.\lambda}$$

- $h$  est le coefficient d'échange convectif à la surface de l'éprouvette (pris à  $12 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  car l'enceinte est munie d'une ventilation forcée)
- $\lambda$  est la conductivité thermique (donnée par le fabricant à  $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
- $e$  l'épaisseur de l'éprouvette (qui est ici de 4mm)

Soit un nombre de Biot  $Bi = 0,012 \ll 0,1$

Donc l'éprouvette peut être considérée comme thermiquement mince.

On applique l'équation de la chaleur en transitoire :

$$m.C_p \frac{dT}{dt} = -2.h.S.(T(t) - T_{\text{amb}})$$

La résolution de l'équation précédente donne :  $\theta(t) = A. \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$  où  $\theta(t) = T(t) - T_{\text{amb}}$  et  $\tau = \frac{m.C_p}{2.h.S}$  le temps caractéristique.

On a un temps caractéristique de 661s. Ainsi, au bout de 30min à  $T_{\text{amb}}$ , le matériau aura atteint la valeur de consigne.



---

## Annexe B. Identification des paramètres via un essai de fluage/recouvrance multipaliers

L'équation de la viscoélasticité linéaire est la suivante en 1D :

$$\varepsilon_{11}(t) = D_0 \cdot \sigma_{11}(t) + \int_0^t \sum D_i \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau - t}{\tau_i}\right)\right) \cdot \frac{d\sigma_{11}}{d\tau} d\tau$$

Soit, en intégrant par partie :

$$\varepsilon_{11}(t) = D_0 \cdot \sigma_{11}(t) + \int_0^t \sum \frac{D_i}{\tau_i} \cdot \exp\left(-\frac{\tau - t}{\tau_i}\right) \cdot \sigma_{11} d\tau$$

On peut l'écrire sous la forme suivante :

$$\varepsilon(t) = \begin{pmatrix} \sigma_{11}(t) & C_1(t) & \dots & C_i(t) & \dots & C_N(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_0 \\ D_1 \\ \vdots \\ D_i \\ \vdots \\ D_N \end{pmatrix}$$

On cherche D tel que :

$$\min_x \|C \cdot D - \varepsilon_{\text{expérimentale}}\|^2$$

$C_1$  est la contrainte, elle permet de calculer  $D_0$

Les  $C_i$  sont calculés tels que :

$$\begin{aligned} C_i(t + \Delta t) &= \int_0^{t+\Delta t} \frac{1}{\tau_i} \cdot \exp\left(-\frac{\tau - (t+\Delta t)}{\tau_i}\right) \cdot \sigma_{11}(\tau) d\tau \\ &= \frac{1}{\tau_i} \cdot \left[ \int_0^t \exp\left(-\frac{\tau - t}{\tau_i}\right) \cdot \sigma_{11}(\tau) d\tau \cdot \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_i}\right) + \int_t^{t+\Delta t} \exp\left(-\frac{\tau - (t + \Delta t)}{\tau_i}\right) \cdot \sigma_{11}(\tau) d\tau \right] \\ &= \frac{1}{\tau_i} \cdot \left[ \frac{\Delta t}{2} \cdot \left( \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_i}\right) \cdot \sigma_{11}(t) + \sigma_{11}(t + \Delta t) \right) + C_i(t) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_i}\right) \right] \end{aligned}$$

En introduisant l'action de la température (isotherme) via un coefficient de décalage indépendant du temps, il vient :

$$\varepsilon_{11}(t) = D_0 \cdot \sigma_{11}(t) + \int_0^t \sum D_i \left(1 - \exp\left(\frac{\tau - t}{\tau_i \cdot a_T}\right)\right) \cdot \frac{d\sigma_{11}}{d\tau} d\tau$$

Soit, en intégrant par partie :

$$\varepsilon_{11}(t) = D_0 \cdot \sigma_{11}(t) + \int_0^t \sum \frac{D_i}{\tau_i \cdot a_T} \cdot \exp\left(\frac{\tau - t}{\tau_i \cdot a_T}\right) \cdot \sigma_{11} d\tau$$

De la même façon que précédemment, on a :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_i \cdot a_T} \cdot C_i(t + \Delta t) &= \int_0^{t+\Delta t} \frac{1}{\tau_i \cdot a_T} \cdot \exp\left(\frac{\tau - (t + \Delta t)}{\tau_i \cdot a_T}\right) \cdot \sigma_{11}(\tau) d\tau \\ &= \int_0^t \frac{1}{\tau_i \cdot a_T} \cdot \exp\left(\frac{\tau - t}{\tau_i \cdot a_T}\right) \cdot \sigma_{11}(\tau) d\tau \cdot \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_i \cdot a_T}\right) + \int_t^{t+\Delta t} \frac{1}{\tau_i \cdot a_T} \cdot \exp\left(\frac{\tau - (t + \Delta t)}{\tau_i \cdot a_T}\right) \cdot \sigma_{11}(\tau) d\tau \\ &= \frac{1}{\tau_i \cdot a_T} \cdot \left[ \frac{\Delta t}{2} \cdot \left( \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_i \cdot a_T}\right) \cdot \sigma_{11}(t) + \sigma_{11}(t + \Delta t) \right) + C_i(t) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_i}\right) \right] \end{aligned}$$

## Annexe C. Propriétés mécaniques des éprouvettes sans vieillissement à température ambiante, 150°C et 250°C

Température d'essai	Orientation	Module (MPa)		Contrainte (MPa)		Déformation à rupture (%)	
		Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
23°C	Injectée	40937	1470	295	6,00	1,08	0,03
	0°	31183	1411	258	13,95	1,22	0,12
	45°	15743	1167	150	4,81	1,49	0,19
	90°	12332	1203	116	1,13	1,21	0,03
150°C	Injectée	27414	865	141	3,50	2,13	0,31
	0°	23125	1124	128	6,15	2,10	0,23
	45°	9707	437	68,6	4,36	2,50	0,16
	90°	7419	750	57,4	1,92	2,45	0,21
250°C	Injectée	13322	1942	85,0	1,88	2,85	0,23
	0°	11009	1011	69,7	1,23	2,71	0,34
	45°	3966	439	36,8	0,56	3,38	0,45
	90°	2797	134	30,7	1,03	3,40	0,38

*Tableau 19 : Propriétés mécaniques mesurées sur éprouvettes non vieilles en fonction de l'orientation et de la température d'essai*

Ces résultats sont rappelés dans la Figure 147. On note que les propriétés mécaniques des éprouvettes découpées à 0° sont plus faibles que celles des éprouvettes injectées. Cette observation s'explique via les résultats de simulation. La Figure 145 montre la première valeur diagonale du tenseur d'orientation des fibres dans l'épaisseur sur les plaques et sur l'éprouvette (l'épaisseur est normalisée à 1 car les éprouvettes ont une épaisseur de 4mm et les plaques une épaisseur de 2mm). Cela peut être vu comme la part de fibres orientées dans le sens de sollicitation. La distribution de fibres orientées dans le sens de sollicitation est semblable dans la plaque et dans la zone utile de l'éprouvette injectée et n'explique pas cette différence. Elle peut en revanche s'expliquer par le fait que les fibres s'orientent dans le sens de sollicitation sur toute la circonférence de la zone utile de l'éprouvette injectée (Figure 146).

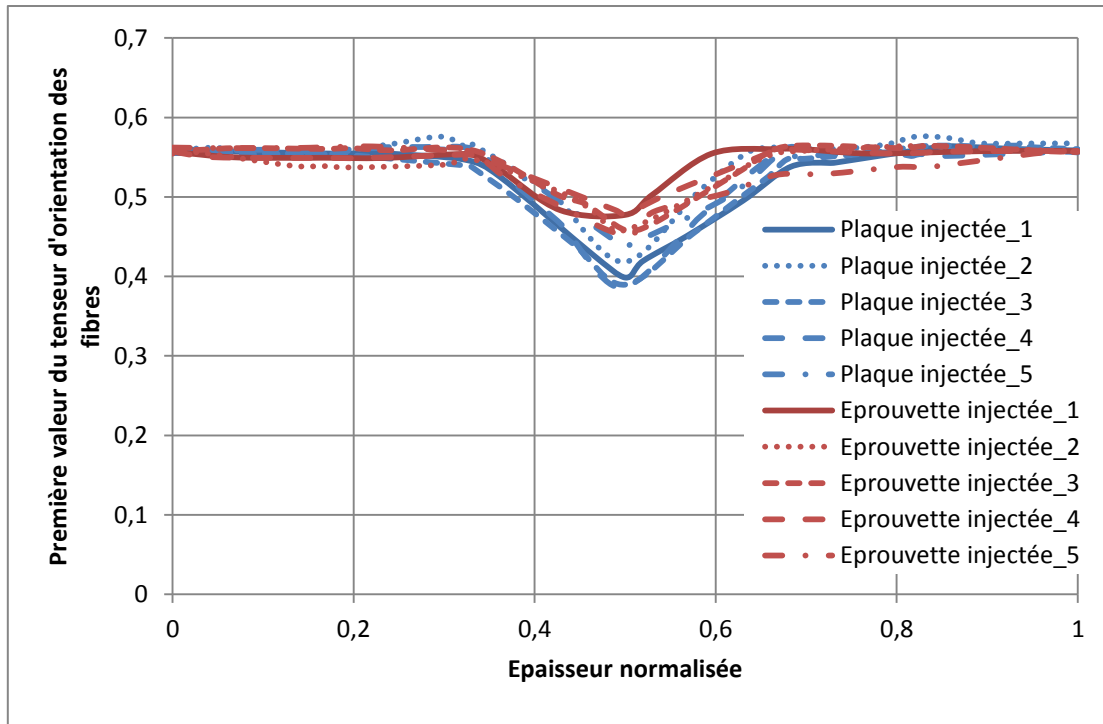


Figure 145 : Première valeur diagonale du tenseur d'orientation en fonction de l'épaisseur normalisée sur plaque et sur éprouvette injectée

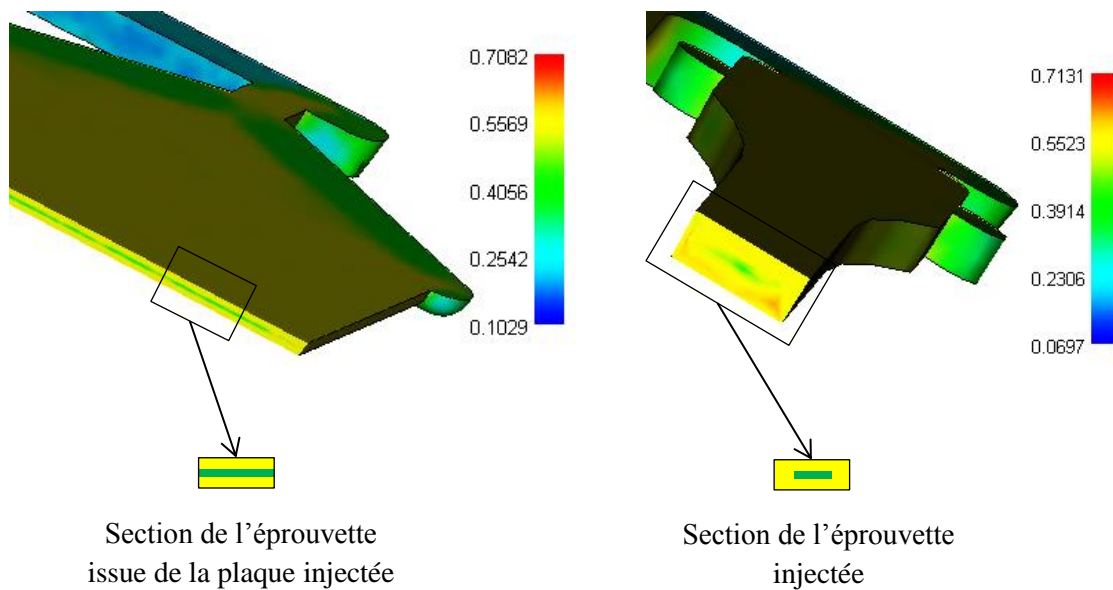


Figure 146 : Part de fibres orientées dans le sens de sollicitation dans la section des éprouvettes injectées et découpées dans les plaques

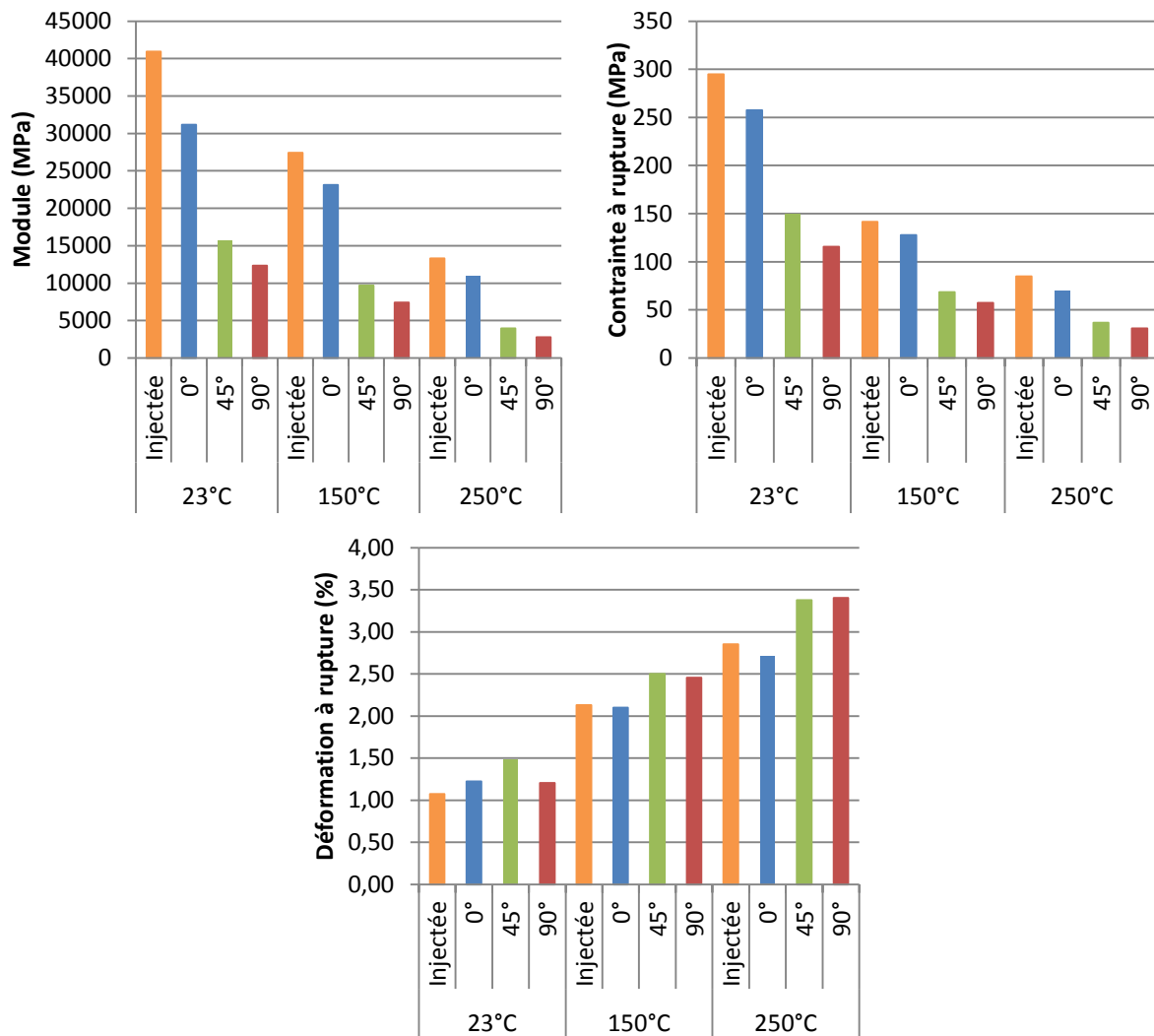


Figure 147 : Propriétés mécaniques mesurées sur éprouvettes non vieilles en fonction de l'orientation et de la température d'essai

La Figure 147 montre que la température a la même influence sur les propriétés mécaniques quelle que soit l'orientation des fibres. En effet, si l'on calcule ces propriétés normalisées par rapport à 150°C, les propriétés deviennent quasi-indépendantes de l'orientation. Seul le module à température ambiante possède des variations importantes (Cf. Figure 148).

$$P_{norm}(x^\circ, T) = \frac{P(x^\circ, T)}{P(x^\circ, 150^\circ\text{C})}$$

Avec  $P(x^\circ, T)$  la valeur de la propriété mesurée sur éprouvette découpées avec une orientation  $x^\circ$  à une température  $T$ .

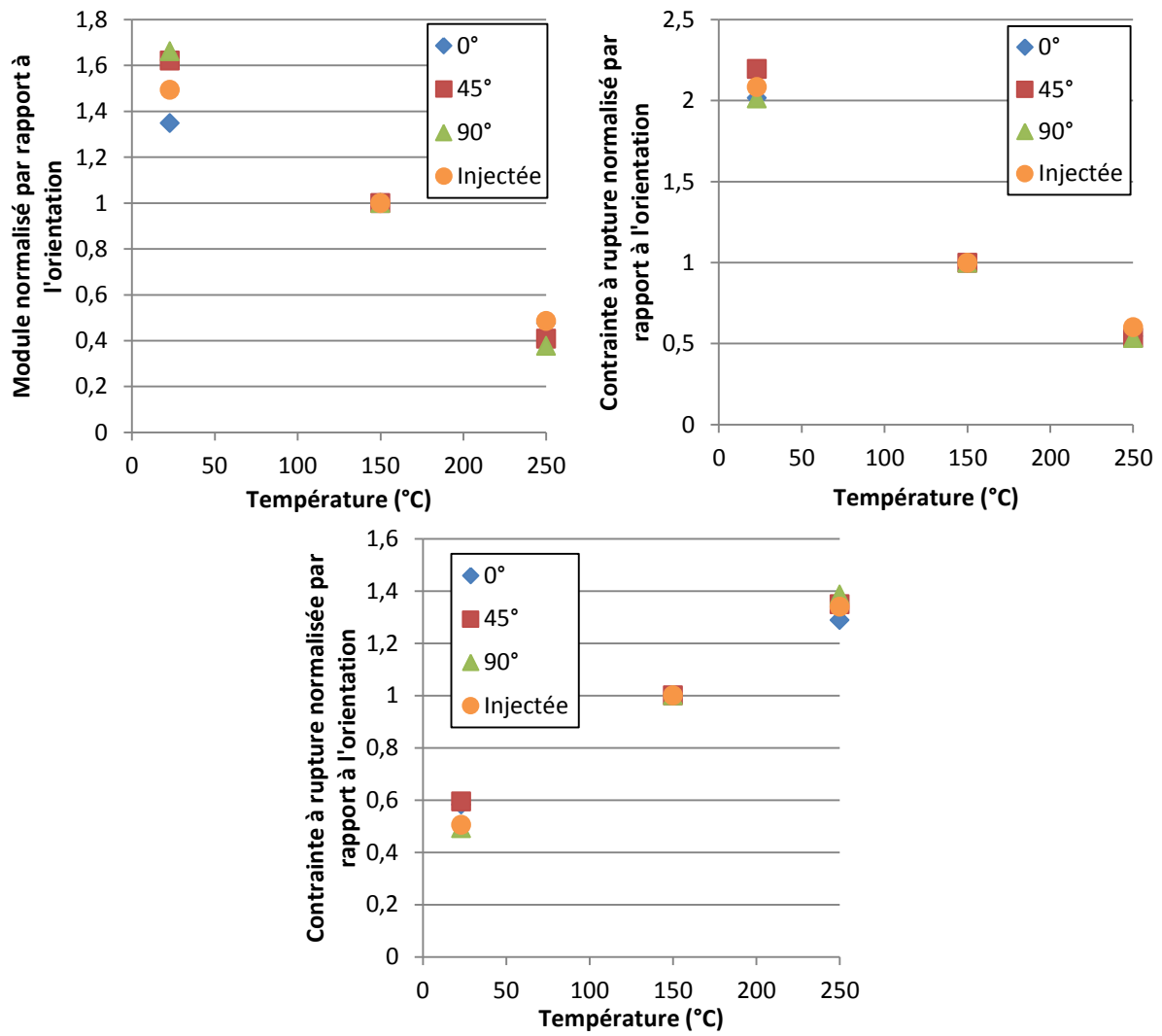


Figure 148 : Propriétés mécaniques mesurées sur éprouvettes non vieilles en fonction de l'orientation et de la température d'essai et normalisées à la température de 150°C

## Annexe D. Découpes d'éprouvettes dans les plaques

Les simulations Moldflow montrent des effets de bords sur 5mm sur le pourtour de la plaque. La zone utile des éprouvettes découpées se trouve en dehors de cette zone et peuvent être considérées comme identiques.

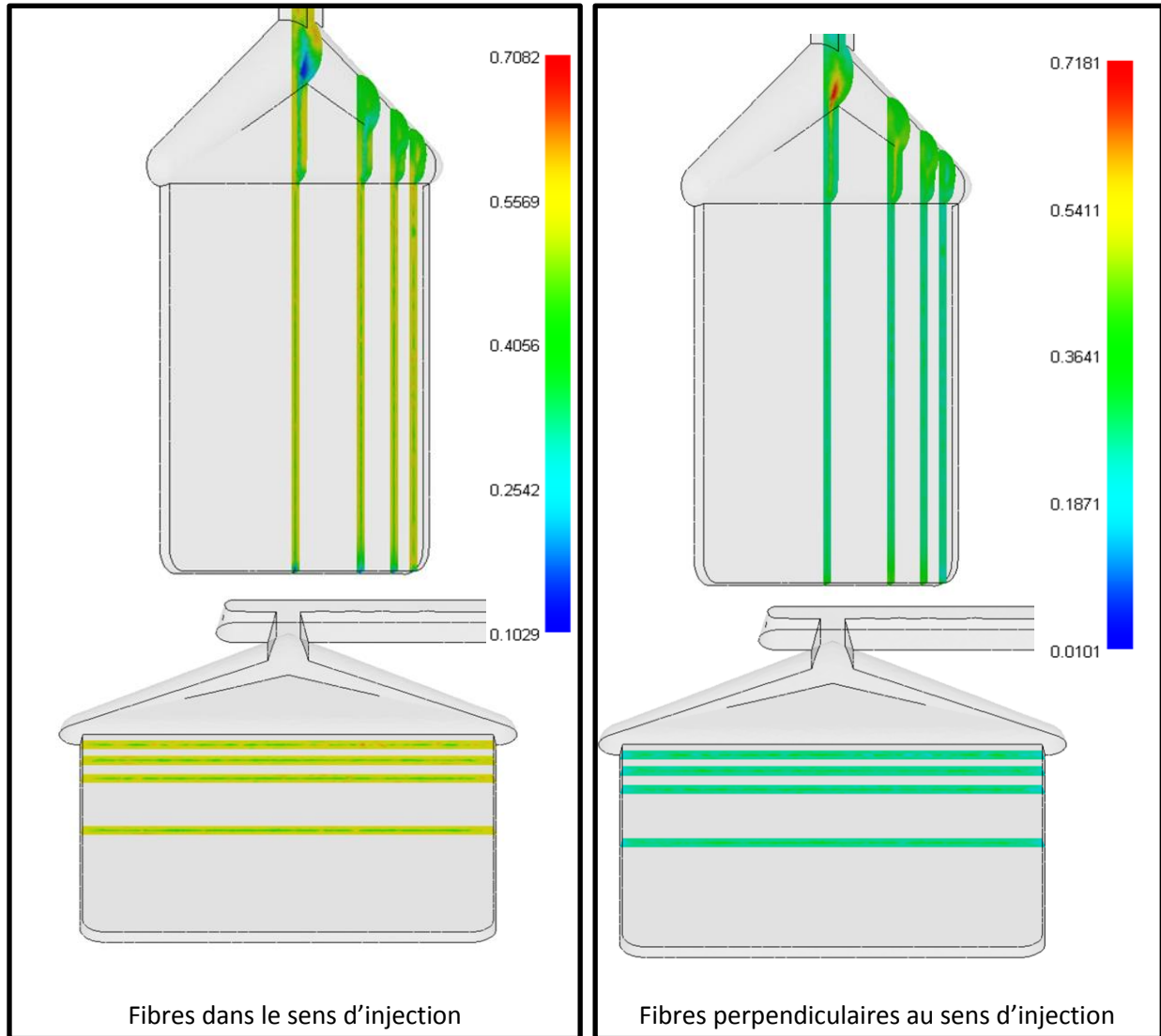


Figure 149 : Tenseur d'orientation dans le sens d'injection

Les plans de découpes sont présentés Figure 150. Les éprouvettes ont été découpées à 0° par jet d'eau et par usinage. Les résultats mécaniques montrent une plus grande dispersion des résultats pour la découpe jet d'eau (Figure 150 et Tableau 20).

	Module (MPa)		Contrainte à rupture (MPa)		Déformation à rupture (%)	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Découpage jet d'eau	34835	3627	252	14,7	1,06	0,16
Découpage fraisage mécanique	33404	1185	243	3,0	1,04	0,02

Tableau 20 : Récapitulatif des essais menés sur éprouvettes découpées au jet d'eau et par fraisage mécanique

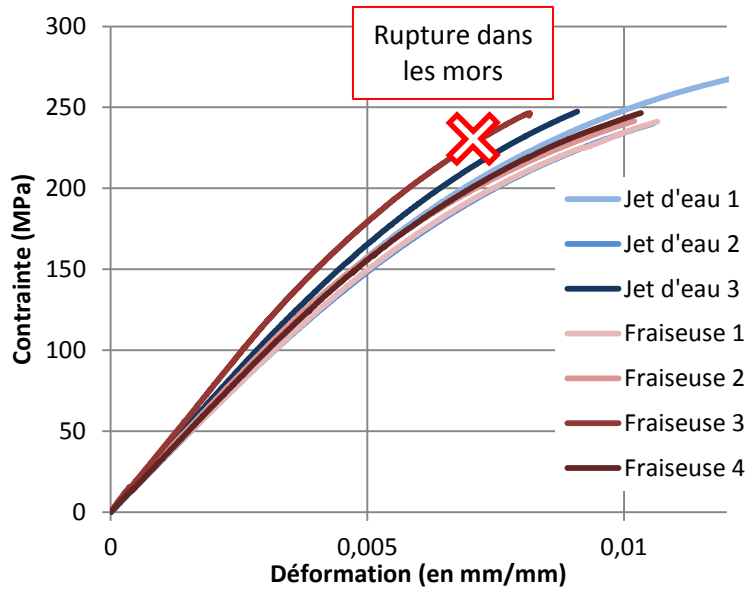


Figure 150 : Comparaison des courbes de traction obtenues sur éprouvettes découpées au jet et par usinage



## Annexe E. Calcul de l'énergie libre

L'énergie libre stockée est définie par :

$$W_s(t) = \sigma(t) \times \varepsilon(t) - \frac{1}{2} \times D_0 \times \sigma^2(t) - \frac{1}{2} \times \int_0^t \int_0^t \Delta D(2t - \tau_1 - \tau_2) \times \frac{d\sigma(\tau_1)}{d\tau_1} \times \frac{d\sigma(\tau_2)}{d\tau_2} d\tau_1 d\tau_2$$

On connaît  $\sigma(t)$  qui est constante et  $\varepsilon(t)$  est déterminé par l'équation :

$$\varepsilon(t) = D_0 \sigma(t) + \int_0^t \sum_i D_i \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau - t}{\tau_i}\right)\right) : \frac{d\sigma}{d\tau} d\tau$$

L'objectif est de déterminer le troisième terme :

$$\text{Terme}(t) = \int_0^t \int_0^t \Delta D(2t - \tau_1 - \tau_2) \times \frac{d\sigma(\tau_1)}{d\tau_1} \times \frac{d\sigma(\tau_2)}{d\tau_2} d\tau_1 d\tau_2$$

Avec

$$\Delta D = \sum_i D_i \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)\right)$$

Soit

$$\text{Terme}(t) = \int_0^t \int_0^t \sum_i D_i \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau_1 + \tau_2 - 2t}{\tau_i}\right)\right) \times \frac{d\sigma(\tau_1)}{d\tau_1} \times \frac{d\sigma(\tau_2)}{d\tau_2} d\tau_1 d\tau_2$$

En intégrant par partie, il vient :

$$\begin{aligned} \text{Terme}(t) &= \sum_i \int_0^t D_i \\ &\quad \times \left[ \left[ \sigma(\tau_1) \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau_1 + \tau_2 - 2t}{\tau_i}\right)\right) \right]_0^t \right. \\ &\quad \left. + \int_0^t \frac{1}{\tau_i} \times \exp\left(-\frac{\tau_1 + \tau_2 - 2t}{\tau_i}\right) \sigma(\tau_1) d\tau_1 \right] \frac{d\sigma(\tau_2)}{d\tau_2} d\tau_2 \\ &= \sum_i \left[ \int_0^t \sigma(\tau_1) \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau_1 + \tau_2 - 2t}{\tau_i}\right)\right) \frac{d\sigma(\tau_2)}{d\tau_2} d\tau_2 \right. \\ &\quad \left. + \int_0^t D_i \int_0^t \frac{1}{\tau_i} \times \exp\left(-\frac{\tau_1 + \tau_2 - 2t}{\tau_i}\right) \sigma(\tau_1) d\tau_1 \frac{d\sigma(\tau_2)}{d\tau_2} d\tau_2 \right] \end{aligned}$$

Le second terme peut être calculé comme suit :

$$\begin{aligned} \text{Terme2}(t) &= \int_0^t D_i \int_0^t \frac{1}{\tau_i} \times \exp\left(-\frac{\tau_1 + \tau_2 - 2t}{\tau_i}\right) \sigma(\tau_1) d\tau_1 \frac{d\sigma(\tau_2)}{d\tau_2} d\tau_2 \\ &= \int_0^t D_i \int_0^t \frac{1}{\tau_i} \times \exp\left(-\frac{\tau_1 - t}{\tau_i}\right) \sigma(\tau_1) d\tau_1 \exp\left(-\frac{\tau_2 - t}{\tau_i}\right) \frac{d\sigma(\tau_2)}{d\tau_2} d\tau_2 \end{aligned}$$

On pose :

$$A = Cste(\tau_2) = \frac{D_i}{\tau_i} \int_0^t \exp\left(\frac{\tau_1 - t}{\tau_i}\right) \sigma(\tau_1) d\tau_1 = D_i \times C_i(t)$$

Où :

$$C_i(t) = \frac{1}{\tau_i} \int_0^t \exp\left(\frac{\tau_1 - t}{\tau_i}\right) \sigma(\tau_1) d\tau_1$$

Il vient :

$$Terme2(t) = A \times \int_0^t \exp\left(\frac{\tau_2 - t}{\tau_i}\right) \frac{d\sigma(\tau_2)}{d\tau_2} d\tau_2$$

En intégrant par parties :

$$\begin{aligned} Terme2(t) &= A \times \left( \left[ \sigma(\tau_2) \exp\left(\frac{\tau_2 - t}{\tau_i}\right) \right]_0^t - \int_0^t \frac{1}{\tau_i} \times \exp\left(\frac{\tau_2 - t}{\tau_i}\right) \sigma(\tau_2) d\tau_2 \right) \\ &= A \times \left( \sigma(t) - \int_0^t \frac{1}{\tau_i} \times \exp\left(\frac{\tau_2 - t}{\tau_i}\right) \sigma(\tau_2) d\tau_2 \right) \end{aligned}$$

Soit :

$$Terme(t) = \sum_i D_i \times C_i(t) \times (2 \times \sigma(t) - C_i(t))$$

Soit finalement :

$$W_s(t) = \sigma(t) \times \varepsilon(t) - \frac{1}{2} \times D_0 \times \sigma^2(t) - \frac{1}{2} \times \sum_i D_i \times C_i(t) \times (2 \times \sigma(t) - C_i(t))$$

**Annexe F. Résultats complémentaires obtenus sur les éprouvettes découpées tester à 250°C et prévision de l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement**

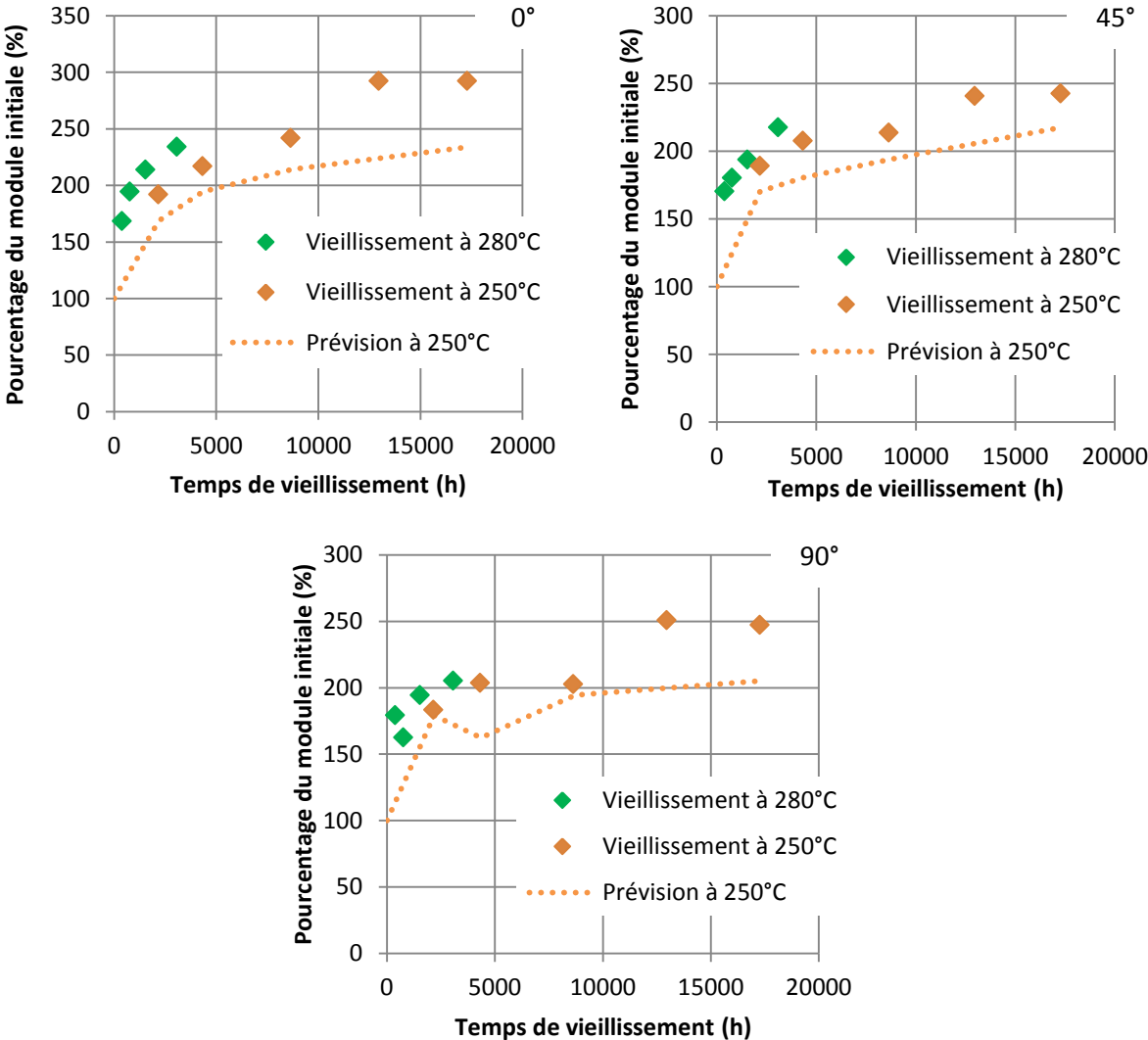


Figure 151 : Comparaison du module du matériau mesuré à 250°C sur les éprouvettes découpées avec les prévisions données par l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement

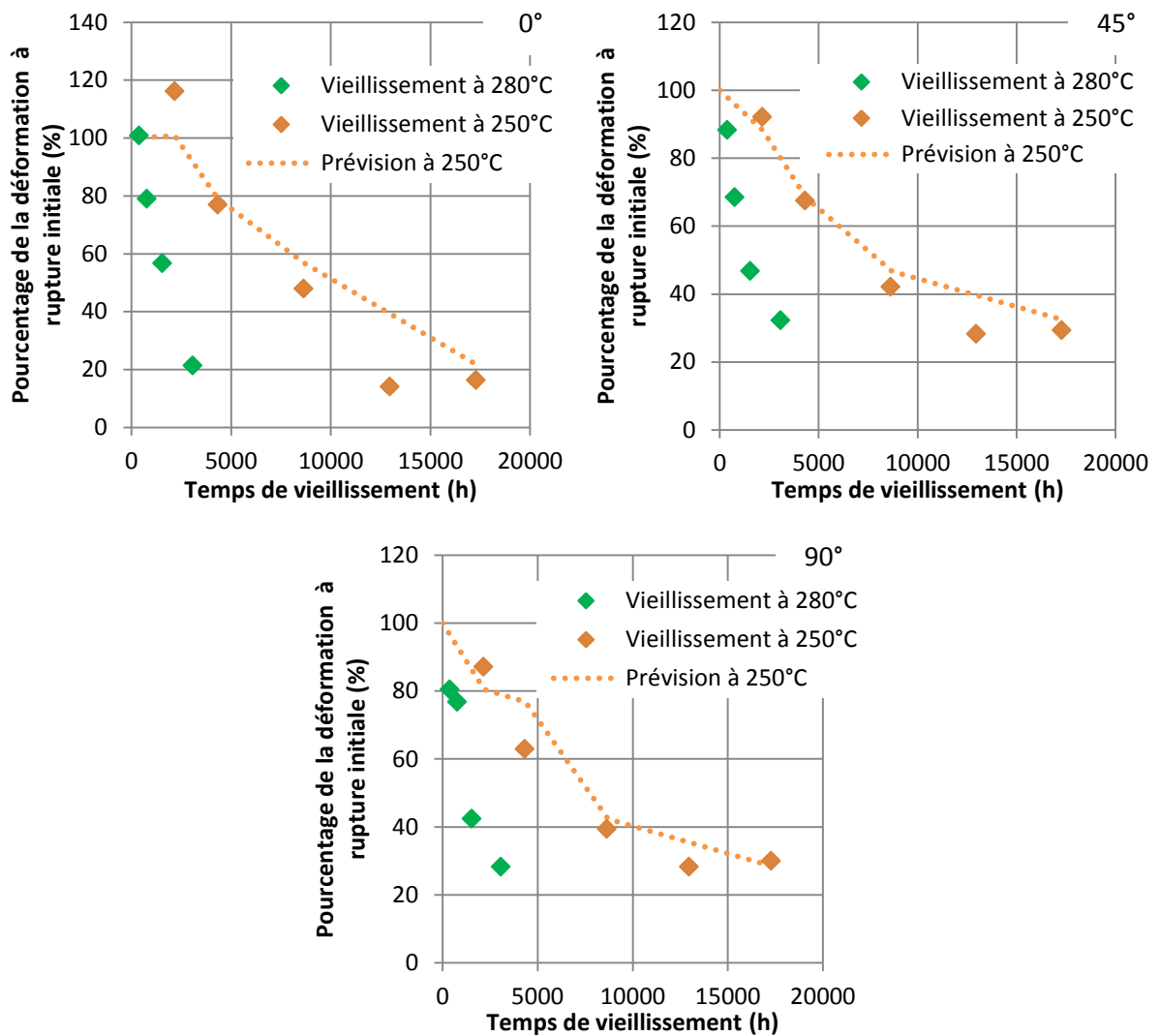


Figure 152 : Comparaison de la déformation à rupture du matériau mesurée à 250°C sur les éprouvettes découpées avec les prévisions données par l'équivalence temps de vieillissement/température de vieillissement

## Annexe G. Détermination de la plage d'amplitude qui permet de rester en viscoélasticité linéaire

Il est nécessaire que la viscoélasticité soit linéaire pour la gamme de fréquence et de température balayée lors de l'essai dynamique. Pour cela, il faut choisir une amplitude de sollicitation qui respecte cette condition. Pour choisir la bonne amplitude, un balayage en amplitude est réalisé pour les 2 fréquences maximum et minimum et aux 2 températures minimum et maximum. Les résultats sont montrés dans la Figure 153 (on notera que le module en traction est déterminé avec la longueur utile de l'éprouvette et ne fournit pas les bonnes valeurs de module).

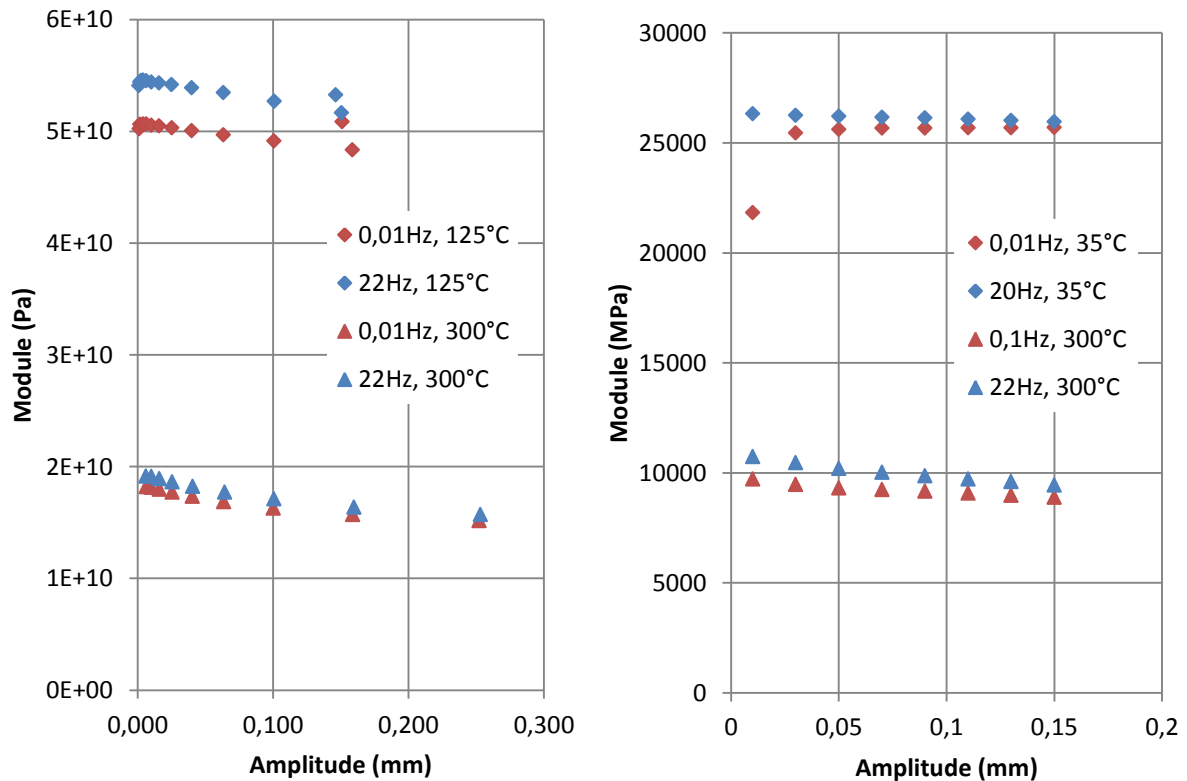


Figure 153 : Balayage en amplitude aux températures et fréquences extrêmes en flexion 3 points encastrés (gauche) et en traction (droite)

On considère la viscoélasticité linéaire si l'évolution du module est indépendante de l'amplitude choisie. Pratiquement on la considèrera linéaire si on a une variation inférieure à 5% du module initiale. Ici, une amplitude de 0,05mm remplit ces conditions pour les deux configurations envisagées aux températures et fréquences balayées.

## Annexe H. Coefficients de la loi de prony déterminée sur la courbe maitresse de fluage sur le long terme

$\tau_i$ (s)	$D_i$ (1/MPa)	$\tau_i$ (s)	$D_i$ (1/MPa)
0	2,49E-05	0,0001	5,04E-07
1,00E-29	1,03E-07	0,001	1,20E-06
1,00E-28	8,72E-10	0,01	1,59E-06
1,00E-27	5,92E-10	0,1	1,57E-06
1,00E-26	5,74E-09	1	2,69E-06
1,00E-25	2,31E-08	10	2,25E-06
1,00E-24	2,94E-08	100	3,79E-06
1,00E-23	3,02E-08	1000	3,06E-06
1,00E-22	3,03E-08	10000	3,74E-06
1,00E-21	3,03E-08	100000	3,77E-06
1,00E-20	3,03E-08	1000000	2,67E-06
1,00E-19	3,03E-08	10000000	4,16E-06
1,00E-18	3,03E-08	100000000	3,13E-06
1,00E-17	3,03E-08	1000000000	4,31E-06
1,00E-16	3,03E-08	1E+10	3,28E-06
1,00E-15	3,03E-08	1E+11	5,06E-06
1,00E-14	4,29E-08	1E+12	4,03E-06
1,00E-13	1,49E-07	1E+13	5,98E-06
1,00E-12	1,86E-11	1E+14	6,23E-06
1,00E-11	2,93E-07	1,00E+15	8,42E-06
1,00E-10	7,62E-10	1,00E+16	9,10E-06
1,00E-09	5,53E-10	1,00E+17	1,29E-05
1,00E-08	1,33E-07	1,00E+18	1,46E-05
1,00E-07	3,66E-07	1,00E+19	1,91E-05
1,00E-06	1,15E-07	1,00E+20	1,57E-05
1,00E-05	9,20E-07		

Tableau 21 : Paramètres de la série de Prony identifiés sur la courbe maitresse de complaisance de fluage obtenue par essais dynamiques en traction

## Annexe I. Méthode de calcul de la déformation anélastique dans les amortisseurs de chaque branche

Le problème est rappelé Figure 154.

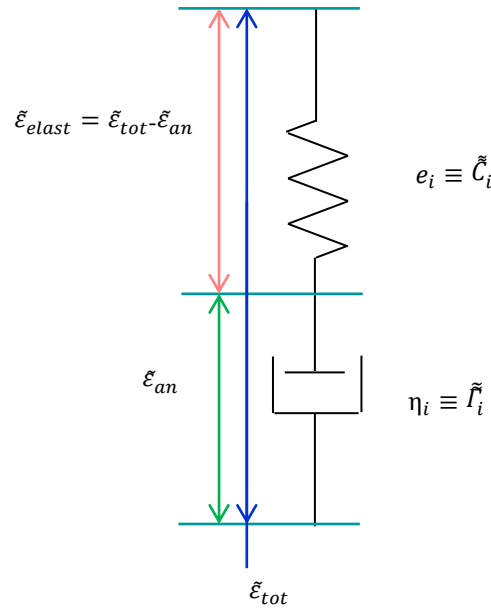


Figure 154 : Position du problème

On cherche à déterminer  $\Delta\varepsilon_{an}$  pour l'ensemble des branches du modèle. Pour une branche donnée, on a :

$$\tilde{\varepsilon}_{tot}(t) = \tilde{C}_i \tilde{\sigma}_i(t) + \tilde{I}_i \tilde{\sigma}_i(t)$$

Or,

$$\tilde{\varepsilon}_{elast}(t) = \tilde{C}_i \tilde{\sigma}_i(t) = \tilde{\varepsilon}_{tot}(t) - \tilde{\varepsilon}_{an}(t)$$

Soit,

$$\tilde{\varepsilon}_{an}(t) = \tilde{I}_i \tilde{\sigma}_i(t) = \tilde{I}_i \tilde{C}_i^{-1} (\tilde{\varepsilon}_{tot}(t) - \tilde{\varepsilon}_{an}(t))$$

En appliquant les différences centrées, on obtient,

$$\frac{\Delta \tilde{\varepsilon}_{an}}{\Delta t} = \tilde{I}_i \tilde{C}_i^{-1} \left( \tilde{\varepsilon}_{tot}(t) + \frac{\Delta \tilde{\varepsilon}_{tot}}{2} - \tilde{\varepsilon}_{an}(t) - \frac{\Delta \tilde{\varepsilon}_{an}}{2} \right)$$

Soit, après simplification,

$$\Delta \tilde{\varepsilon}_{an} = \left( \frac{\tilde{I}_i^{-1} \tilde{C}_i}{\Delta t} + \frac{1}{2} \tilde{I}_i \right) \left( \tilde{\varepsilon}_{tot}(t) + \frac{\Delta \tilde{\varepsilon}_{tot}}{2} - \tilde{\varepsilon}_{an}(t) \right)$$

## Annexe J. Paramètres utilisés dans les critères de rupture en fonction de la température

150°C	$\varepsilon_{11}^{rupt}$	0,0055
	$\varepsilon_{22}^{rupt}$	0,0077
	$\varepsilon_{12}^{rupt}$	0,0115
	$\varepsilon_{11}^{rupt}$	0,0055
	$\varepsilon_{22}^{rupt}$	0,0054
	$\varepsilon_{12}^{rupt}$	0,0096
250°C	$\varepsilon_{11}^{rupt}$	0,0064
	$\varepsilon_{22}^{rupt}$	0,0107
	$\varepsilon_{12}^{rupt}$	0,0147
	$\varepsilon_{11}^{rupt}$	0,0064
	$\varepsilon_{22}^{rupt}$	0,0060
	$\varepsilon_{12}^{rupt}$	0,0111

Matériau sans ligne de soudure  
 Matériau sans ligne de soudure

Tableau 22 : Paramètres utilisés dans les critères de rupture en fonction de la température







## **Comportement mécanique à long terme et en température d'un composite injecté à matrice PEEK renforcé de fibres de carbone courtes**

Les composites thermoplastiques hautes performances ont suscité l'intérêt de l'industrie aéronautique pour remplacer l'aluminium dans certaines pièces. Ils permettent la production de pièces moins lourdes et moins coûteuses. Parmi ces matériaux, le PEEK renforcé par des fibres de carbone courtes semble intéressant pour des applications nécessitant de hautes propriétés thermomécaniques. Ce matériau a déjà fait l'objet de travaux au Laboratoire ICA de l'IMT Mines Albi, dans le cadre de la thèse de Jérémy Crevel ainsi que les projets régionaux Midi-Pyrénées CINTHTE, CINTHTE2 et FUI INMAT2. En outre, des applications industrielles sont en cours de développement chez Liebherr Aerospace. Cependant, le comportement à long terme en température de ce matériau est mal connu. L'objectif de cette thèse est de déterminer la plage d'utilisation du matériau en fonction du temps, de la température et du chargement. Deux phénomènes intervenant à hautes températures et à long terme sont étudiés : le vieillissement et le fluage. L'étude du vieillissement sous air s'est concentrée sur l'évolution des propriétés mécaniques en traction après une longue exposition à haute température. L'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques usuelles (module, contrainte à rupture et allongement à rupture) ainsi que sur l'endommagement et la plasticité a été mesurée en dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse et pour différentes orientations de fibres. L'évolution de la structure du matériau avec le vieillissement a été suivie pour faire le lien avec les propriétés mécaniques. L'étude du fluage s'est faite à des contraintes inférieures au seuil d'endommagement du matériau. Des essais à court terme et dynamiques fréquentiels ont été réalisés pour définir un modèle de comportement dépendant du temps et l'identifier sur le long terme. Ils ont en outre permis de prendre en compte la température, le vieillissement et l'anisotropie du matériau pour des durées longues. Ces deux études (vieillissement et fluage) ont été unifiées dans un critère de rupture pour prévoir le temps à rupture du matériau. Enfin, un modèle viscoélastique isotrope transverse et des indicateurs de rupture en fluage ont été implémentés dans Abaqus pour réaliser des calculs sur des pièces industrielles.

Mots clefs : PEEK, Composite, Long terme, Vieillissement, Fluage, Modélisation mécanique

## **Long term and high temperature mechanical behaviour of a short carbon fiber reinforced PEEK**

The high performance thermoplastic based composites sparked interest of the aeronautical industry to replace aluminum in some parts. These composites permit to produce lighter and less expensive parts. Among these materials, short carbon fiber reinforced PEEK is interesting for applications requiring high thermomechanical properties. This material has already been studied in some preliminary works at the ICA-Albi laboratory, especially in the PhD thesis of Jérémy Crevel and projects funded by the Midi-Pyrénées region CINTHTE, CINTHTE2 and FUI INMAT2. Moreover, some industrial parts are currently developed by Liebherr Aerospace. However, the long term and high temperature behavior is ill known. The aim of this PhD thesis is to determine the range of use for the material in function of time, temperature and loading. Two phenomena occurring at high temperature for long period of time are studied: ageing and creep. Ageing was studied under air atmosphere at high temperature. Mechanical properties evolution under tensile traction (elastic modulus, ultimate stress and stress at break) and damage and plasticity are measured below and above glass transition temperature and for different fibers orientations. Similarly, influence of ageing on the material structure is studied and linked to mechanical results. Creep study is done at stresses where material does undergo no damage. Short term and dynamic mechanical tests are carried out to define and identify a time dependent mechanical behaviour law over long period of time. Moreover, they permit to take into account effects of temperature, ageing and anisotropy. Both previous studies (ageing and creep) are unified in a failure criteria to forecast failure of the material. Finally, a transverse isotropic viscoelastic model and failure indices have been implemented into Abaqus to realize calculation of industrials parts.

Keywords: PEEK, Composite, Long term, Ageing, Creep, Mechanical modeling