COMPORTEMENTS MÉCANIQUES

DES

MATÉRIAUX COMPOSITES

Comportements mécaniques des matériaux composites

Journées des 20 et 21 novembre 1969

ORGANISEES PAR :

Le Groupement pour l'Avancement de la Mécanique Industrielle (G.A.M.I.).
Le Groupe Français de Rhéologie.
Le Centre d'Etudes des matières plastiques (C.E.M.P.).

TABLE DES MATIERES

Conférence d'introduction. Etude comparative et classification des matériaux composites	par M. CHATAIN *Directeur du C.E.M.P.*	2
Les modules viscoélastiques des matériaux composites et les problèmes de mesures	par M. VINH *Docteur ès-sciences. I.S.M.C.M.*	10
Mesures du module d'Young d'éléments filiformes	par M. VERCHERY *Ingénieur E.P. Centre des matériaux Ecole des Mines, Paris.*	21
Frottement superficiel et usure de certains matériaux composites	par M. BLOUET *Ingénieur I.S.M.C.M. Laboratoire de mécanique des surfaces. I.S.M.C.M.* et M. SZTRYGLER *Ingénieur I.S.M.C.M. Directeur technique du G.R.I.F.*	24
Matériaux composites dans le domaine spatial	par M. JEAN-LOUIS *Docteur ès-sciences physiques - Ingénieur civil des mines - Direction des programmes du C.N.E.S.*	30
Comportement mécanique des fontes considérées comme matériaux à plusieurs phases	par Mme PLENARD *Ingénieur E.C.P. Docteur ès-sciences C.T.I.F.*	34
Conception et réalisation industrielle des pièces en matériaux stratifiés	par M. BRUSLE *Direction Fibre-Diamond.*	40
Le rôle des copolymères séquencés et greffés dans les mélanges de polymères. Etude de systèmes résistant au choc	par M. le Professeur RIESS *Laboratoire de chimie macromoléculaire de Mulhouse.*	44
Exposé sur les fibres à haute résistance, deux cas particuliers (trichite et carbure de silicium)	par M. A. CLOUET et M. MARCHAL *Ingénieur de recherche C.S.F. Thomson.*	52
Problème de métallisation en continu des fibres de verre	par M. BRE *Saint-Gobain.*	58
Etude par les voies de la métallurgie des poudres du renforcement d'une matrice à base de nickel par les trichites d'alumine	par MM. WALDER et HIVERT *Ingénieurs O.N.E.R.A.*	62
Paramètres d'élaboration de composites eutectiques orientés - Comportement mécanique à haute température des eutectiques orientés	par MM. LESOULT, ANNARUMA *Ingénieur civil des mines. Centre des matériaux. Ecole des Mines, Paris.*	70
Comportement mécanique des vitrages feuilletés	par M. JAMET *Directeur de l'usine de la Société Industrielle Triplex*	77
Un exemple d'emploi de plastique renforcé pour la réalisation des pièces précises	par M. LAMICQ *E.P. et I.S.M.C.M. Ingénieur à la S.N.E.C.M.A.*	82

Étude comparative et classification des matériaux composites

M. Chatain
Directeur du Centre d'Etudes des matières plastiques

Si l'on qualifie de « Composites » les matériaux microscopiquement ou macroscopiquement hétérogènes, les matériaux traditionnels, qu'ils soient naturels : bois, pierre, ou artificiels : alliages, torchis, mortier, béton ou verre armé, sont pour la plupart des matériaux composites.

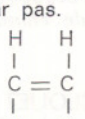
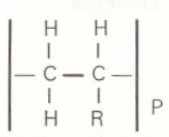
D'autre part depuis peu de temps, la chimie macromoléculaire et la métallurgie ont permis de créer sur mesure des produits physiquement ou chimiquement hétérogènes ; c'est le cas en particulier des produits comportant une matrice organique ou métallique, dans laquelle on a dispersé une phase granulaire ou fibreuse ou encore des produits multicouches : films complexes, stratifiés, sandwiches.

Il n'est pas possible, dans le cadre de cet exposé, d'étudier de façon exhaustive ces produits et les problèmes qu'ils soulèvent. Nous allons nous attacher à présenter les matériaux les plus récents, en particulier les composés macromoléculaires et leurs dérivés, en insistant sur ceux qui ne donnent pas lieu à d'autres conférences au cours de ce colloque le plan adopté étant le suivant :

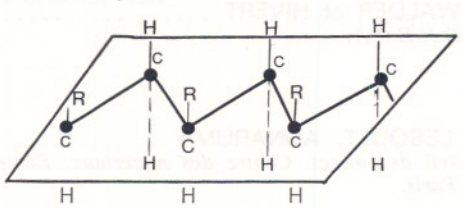
1. produits physiquement hétérogènes ;
2. produits chimiquement et physiquement hétérogènes ;
2.1. au niveau moléculaire ;
2.2. à un niveau supérieur ;
2.2.1. phase dispersée non fibreuse ;
2.2.2. phase dispersée fibreuse ;
3. produits multicouches.

1 MATERIAUX PHYSIQUEMENT HETEROGENES

Certaines matières thermoplastiques sont partiellement cristallines, c'est le cas des matériaux couramment utilisés pour la réalisation de pièces mécaniques : polyamides, polyoxyméthylène, polytétrafluoréthylène, connus sous les noms commerciaux de Nylon, Rilsan, Delrin, Teflon, Soreflon, Gaflon.
Ces matériaux sont chimiquement homogènes, mais la configuration des molécules entraîne l'existence de deux phases : une phase amorphe, une phase cristalline.
Les matières thermoplastiques sont constituées par des macromolécules linéaires, très longues par rapport à leurs dimensions transversales. Les chaînes sont pelotonnées, les angles de valence constants et chaque tronçon de chaîne peut prendre une position quelconque sur le cône de valence avec trois positions préférentielles, une position trans, dans le plan des deux tronçons précédents, et deux positions gauches à 120°. La cohésion de l'ensemble est assurée par des forces de van der Waals : forces intermoléculaires à courte distance, dépendant des moments polaires qui existent ou qui sont induits dans les chaînes.
Dans la chaîne de Polyéthylène, la configuration trans est prédominante et la chaîne a la forme d'un zig zag plan ; le Polytétrafluoréthylène suit la même règle, mais la forme plane est instable, à cause de l'encombrement des atomes de fluor et la chaîne s'enroule en hélice à 14 atomes de carbone par pas.

La polymérisation d'un monomère vinylique  permet d'obtenir un polymère 

Si on examine la position du radical R, par rapport à la chaîne considérée dans un plan,



on constate que l'on pourra obtenir des polymères :
Isotactique — R est uniquement d'un côté du plan ;
Syndiotactique — R est alternativement au-dessus et au-dessous du plan ;
Atactique — R est réparti d'une façon aléatoire au-dessus et en dessous du plan.
La polymérisation industrielle du styrène, par exemple, conduit actuellement à un polystyrène atactique, dont les chaînes ne peuvent pas prendre une configuration stéréorégulière, leur permettant de s'intégrer dans une zone d'ordre cristallin.
Par contre, le propylène polymérise avec des catalyseurs stéréospécifiques en donnant du polypropylène en grande partie isotactique.
A l'intérieur des chaînes de polypropylène isotactique, les liaisons C — C occupent des positions alternativement trans et gauche, la configuration gauche étant imposée par la présence du groupement latéral CH_3 réparti régulièrement (un carbone sur deux). La chaîne s'enroule donc en une hélice qui comporte 6 carbones par pas. Les hélices peuvent se placer sur des axes parallèles à l'intérieur des cristallites, dont les dimensions de réseau a, b et c correspondent respectivement aux distances entre axes et aux pas des hélices.
En résumé, les matières thermoplastiques sont constituées par des macromolécules linéaires qui peuvent être stéréorégulières ou non, en fonction des atomes latéraux et des systèmes catalytiques.
Dans le premier cas, les chaînes peuvent se mettre en ordre à l'intérieur de zones cristallines, dans l'autre cas, le matériau est amorphe.

1.1 Polymères partiellement cristallins

La cristallisation des composés macromoléculaires réguliers, à partir d'un polymère fondu, dépend des conditions thermodynamiques dans lesquelles se déroule la solidification ; le produit n'est en général pas entièrement cristallin et on rencontre côte à côte des zones ordonnées et des zones amorphes, certaines macromolécules peuvent faire partie des deux phases.
La masse volumique du corps partiellement cristallin dépend du pourcentage de cristallinité et des masses volumiques respectives ρ_a et ρ_c des phases amorphes et cristallines.
ρ_a peut être déterminé par dilatométrie cubique en extrapolant la droite qui lie le volume spécifique $1/\rho$ à la température T après la fusion jusqu'à la température ambiante.
ρ_c peut être calculé à partir des dimensions du réseau cristallin, déterminées par roentgenographie.
Quand on connaît ρ, ρ_a et ρ_c on peut calculer le pourcentage de cristallinité x

$$x = \frac{\rho c}{\rho} \times \frac{(\rho - \rho a)}{(\rho c - \rho a)} \times 100$$

1.2 Pourcentage de cristallinité dans les différents polymères

Polyamides 6/6 : 50 % ;
Polyéthylène de haute densité : 80 % ;
Polyoxyméthylène : 95 % ;
Polytétrafluoréthylène : 87 % ;
Polymonochlorotrifluoréthylène : 90 % ;
Polychlorure de vinylidène : 75 % ;
Polyéthylène téréphtalate 60 % ;
Polyéthylène de basse densité : 30 à 60 %.

1.3 Morphologie des cristallites

Des études récentes (rayon X, microscopie électronique) de cristaux obtenus à partir d'une solution de polyéthylène, ont permis

de montrer que les cristallites avaient la forme de lamelles d'une centaine d'A° d'épaisseur, formées par le repliement de la chaine en zig zag (schéma).

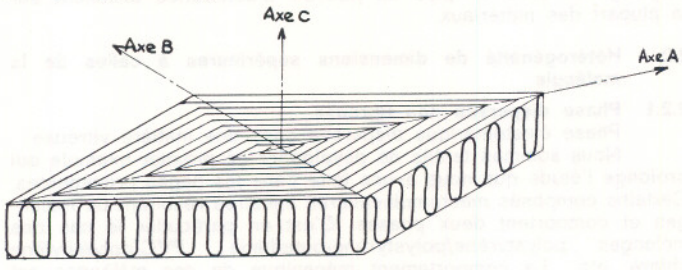


Fig. 1

1.4 Sphérulites

Les cristallites peuvent s'intégrer dans des zones d'ordre plus étendues appelées sphérulites. Certains sphérulites sont assez gros pour être visibles à l'œil nu entre nicols croisés.

1.5 Propriétés thermomécaniques des polymères cristallins

La courbe traduisant la variation du logarithme du module de Coulomb en fonction de la température, pour un polymère amorphe, permet de définir plusieurs zones de températures :

— zone vitreuse ;
— zone de transition ;
— plateau caoutchoutique ;
— zone viscoélastique ;
— zone visqueuse.

Au milieu de la zone de transition, le point d'inflexion, correspond à une température de transition à laquelle on peut associer le maximum de la courbe, représentant les variations du frottement intérieur : tgδ — T.

Les polymères cristallins sont caractérisés par un graphe log G - T assez différent de celui des composés macromoléculaires amorphes : le plateau caoutchoutique est inexistant et au voisinage de la température de fusion, le module chute en quelques degrés. (courbe en pointillés fig. 2).

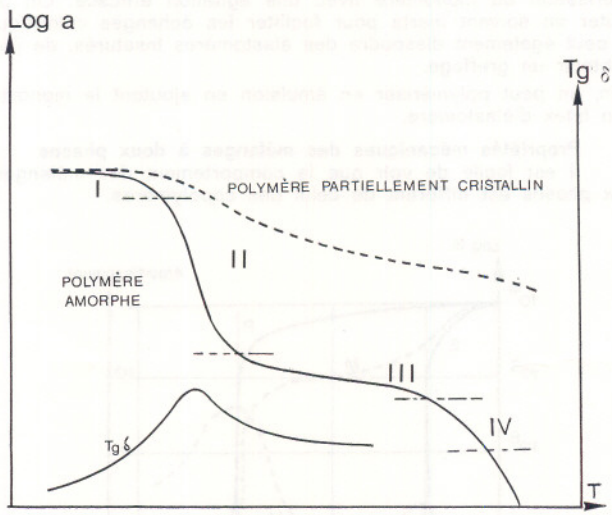


Fig. 2

Les cristallites constituent une deuxième phase liée à la première, des macromolécules insérées dans une zone ordonnée, peuvent faire partie en même temps de la matière amorphe. Les énergies de liaison mises en jeu dans les cristallites sont plus élevées que dans la partie amorphe où les distances intermoléculaires sont plus grandes. Plus le polymère est cristallin, plus sa masse volumique est grande, de même que sa température de fusion, son module d'élasticité, son imperméabilité aux gaz.

La cristallinité d'un polymère peut être contrôlée en agissant sur la vitesse de refroidissement du matériau fondu. D'autre part, il existe des polymères dits « nucléés » dans lesquels on a introduit des germes de cristallisation (sous forme de silice colloïdale par exemple) initiant le processus de croissance et assurant la répartition des cristallites.

2 MATERIAUX CHIMIQUEMENT ET PHYSIQUEMENT HETEROGENES

2.1 Hétérogénéité au niveau moléculaire

Copolymères

Les copolymères sont évidemment hétérogènes au niveau moléculaire, puisqu'ils résultent de l'association de molécules différentes, que nous appellerons A et B par exemple.

On peut obtenir trois types de copolymères :

— A B A A B A B B A... — répartition aléatoire des motifs élémentaires, c'est un copolymère statistique.

— A A A A B B B B B... — copolymère bloc ou séquencé.

— A A A A A A A... — copolymère greffé.
B
B
B
B

2.1.1 Les copolymères statistiques

sont des copolymères courants, ils sont amorphes si les homopolymères correspondant aux deux monomères sont amorphes, dans ce cas, la température de transition vitreuse $T_v = x_A T_{vA} + x_B T_{vB}$

T_{vA} et T_{vB} étant les températures de transition vitreuses des homopolymères préparés respectivement à partir de A et de B et x_A, x_B les fractions molaires des deux monomères.

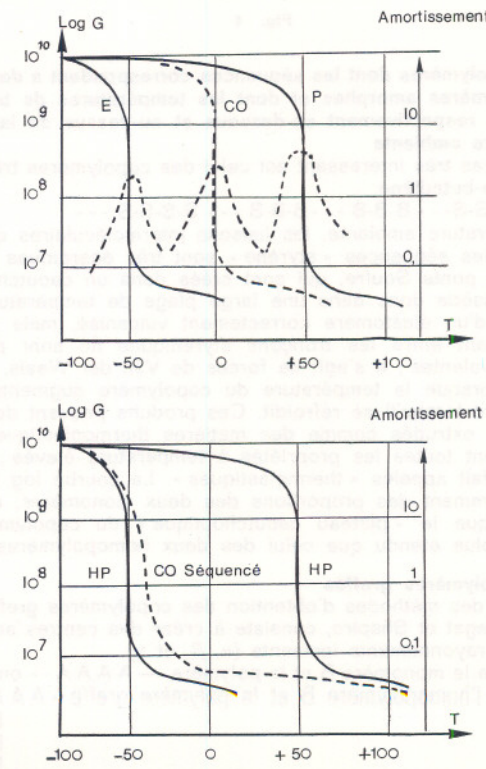


Fig. 3

Si les homopolymères sont cristallins, par exemple, le polyfluorure de vinylidène et le polymonochlorofluoroéthylène, le copolymère 50/50 est complètement amorphe et caoutchoutique à la température ambiante.
S'il y a prédominance de l'un des deux monomères, le copolymère est cristallin, mais le degré de cristallinité est plus faible et sa température de fusion plus basse que dans l'homopolymère correspondant au monomère prédominant.

2.1.2 Copolymères séquencés

On peut examiner, à titre d'exemple, deux cas particuliers de copolymérisation différant par les propriétés des homopolymères associés.

Copolymères comportant des séquences cristallines et amorphes

C'est le cas du copolymère polyoxyéthylène - polystyrène (POE-PS), qui a été étudié en particulier par le Centre de Recherche sur les macromolécules de Strasbourg. Le polystyrène est amorphe, le POE cristallin, le copolymère séquencé cristallise et les cristaux obtenus à partir d'une solution sont des lamelles prismatiques à base carrée ou hexagonale dans lesquelles les molécules de POE repliées sont placées en sandwich entre deux couches de PS amorphe.

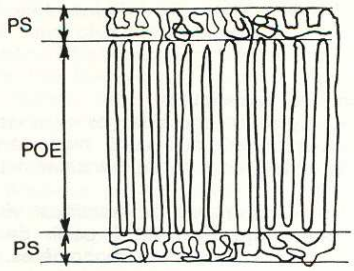


Fig. 4

Copolymères dont les séquences correspondent à des homopolymères amorphes et dont les températures de transition sont respectivement en-dessous et au-dessus de la température ambiante

Un cas très intéressant est celui des copolymères triséquencés styrène-butadiène.

--- S-S-S-S-S- - - B-B-B - - - B-B-B - - - S-S-S-S - - -

A la température ambiante, les liaisons intermoléculaires qui existent entre les séquences « styrène » sont très énergiques et remplacent les ponts Soufre, qui sont créés dans un caoutchouc. Le produit possède donc dans une large plage de températures, les propriétés d'un élastomère correctement vulcanisé, mais les liaisons agissant entre les tronçons styréniques ne sont pas des liaisons covalentes ; il s'agit de forces de Van der Waals, qui décroissent lorsque la température du copolymère augmente et se reconstituent lorsqu'il se refroidit. Ces produits peuvent donc être injectés ou extrudés comme des matières thermoplastiques, dont ils possèdent toutes les propriétés à température élevée ; ils ont été de ce fait appelés « thermolastiques ». La courbe log G-T dépend évidemment des proportions des deux monomères, mais on peut dire que le « plateau caoutchoutique » du copolymère est beaucoup plus étendu que celui des deux homopolymères.

2.1.3 Copolymères greffés

Une des méthodes d'obtention des copolymères greffés étudiée par Magat et Shapiro, consiste à créer des centres actifs par l'action de rayonnements ionisants (α, β, et γ).
Si on irradie le monomère B et le polymère — A A A A - - on obtient en général l'homopolymère B et le polymère greffé - A A A A A - -
B
B
B

On a mis au point récemment en France un polymère greffé polyéthylène - polyacide acrylique, qui possède toutes les propriétés du polyéthylène avec en plus un pouvoir d'adhérence excellent sur la plupart des matériaux.

2.2 Hétérogénéité de dimensions supérieures à celles de la molécule

2.2.1 Phase dispersée non fibreuse

Phase élastomérique dispersée dans une matière vitreuse

Nous sommes tentés de développer ce premier exemple qui prolonge l'étude que nous avons faite dans les pages précédentes. Certains composés macromoléculaires linéaires résultent de mélanges et comportent deux phases. C'est en particulier le cas des mélanges polystyrène/polystyrène-butadiène ; PVC/polyéthylène chloré, etc... Le comportement mécanique de ces mélanges est différent de celui des constituants et il est étroitement dépendant du type de dispersion des phases. Un cas particulièrement intéressant est celui pour lequel les deux constituants ont des températures de transition vitreuse respectivement inférieure et supérieure à la température ambiante. Le mélange conduit alors à une phase vitreuse servant de matrice à des particules sphériques élastomériques. Pour d'autres proportions, des particules vitreuses seraient dispersées dans une matrice élastomérique. La première solution est celle qui est le plus souvent recherchée industriellement.

Méthodes de préparation

Une méthode courante consiste à **mélanger à chaud** les deux constituants, sur des mélangeurs à cylindres ou dans des mélangeurs internes (Banbury). Le résultat dépend de tous les paramètres du mélangeage (T, t, contrainte de cisaillement) et des caractéristiques des produits mélangés (caractéristiques rhéologiques, proportions, affinité l'un pour l'autre...). Le mélangeage peut entraîner des ruptures de chaînes résultant des contraintes de cisaillement développées dans les polymères. Ces scissions créent des radicaux libres qui provoquent la formation de copolymères blocs. Si les composants donnent des latex, on peut les mélanger sous cette forme et récupérer le mélange par coagulation.

Mélangeage à sec des constituants pulvérulents.
Dissolution du polymère ou du copolymère caoutchoutique — dans le monomère liquide correspondant à l'homopolymère vitreux et polymérisation du monomère avec une agitation efficace. On peut ajouter un solvant inerte pour faciliter les échanges calorifiques. On peut également dissoudre des élastomères insaturés, de façon à obtenir un greffage.

Enfin, on peut polymériser en émulsion en ajoutant le monomère à un latex d'élastomère.

Propriétés mécaniques des mélanges à deux phases

Il est facile de voir que le comportement des mélanges à deux phases est différent de celui des copolymères.

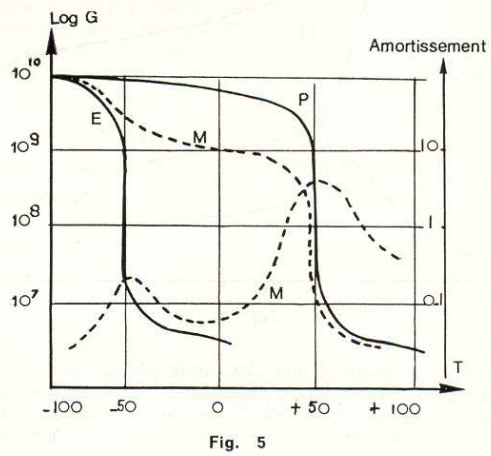


Fig. 5

Mesure de G en fonction de T

Les mesures de G montrent que les mélanges conduisent à des courbes qui se situent entre les courbes représentatives des deux produits mélangés. Le graphe log G-T d'un mélange, présente deux plateaux caoutchoutiques et deux températures de transition en relation avec les températures de transition vitreuse de deux constituants.

On peut voir sur la figure 5 ci-contre, les variations de log G pour l'élastomère (E, $T_{v_1} < 20°$ C) pour le plastomère (P, $T_{v_2} > 20°$ C et pour le mélange M (courbe en pointillé).

Les courbes représentatives des variations de l'amortissement en fonction de T présentent un seul pic pour E, pour P et pour CO et deux pics pour le mélange. Chaque pic se situe à une température correspondant au point d'inflexion des courbes log G-T associées.

Essais de traction

Des essais de traction montrent que les mélanges pour lesquels on a une dispersion de la phase élastomérique dans une matrice vitreuse, donnent souvent une courbe de traction présentant des seuils haut et bas.

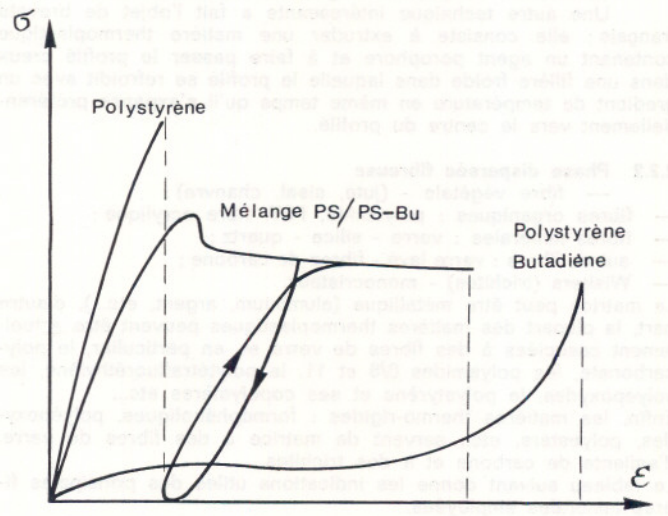


Fig. 6

Si on compare la courbe $\varepsilon\ \sigma$ à celles correspondant respectivement aux deux produits mélangés, on peut faire les remarques suivantes : (fig. 6) :

1. le module d'élasticité du mélange M (tangente à l'origine) est peu différent de celui du plastomère (P).
2. L'allongement au seuil d'écoulement est très faible 3 à 6 % pour un mélange PS/PS-Bu).
3. L'énergie de rupture calculée à partir de l'intégrale de la courbe entre $\varepsilon = 0$ et ε_r (à la rupture), est considérablement plus grande que celle nécessaire pour rompre les constituants.
4. Si on ôte la charge appliquée après le seuil d'écoulement bas et que l'on soumet l'éprouvette à une nouvelle déformation, on s'aperçoit que le seuil a disparu. On obtient directement le deuxième diagramme, en pliant fortement l'éprouvette avant l'essai.
5. L'examen de l'éprouvette montre que la déformation au-delà du seuil, s'accompagne d'une décoloration de la zone déformée qui blanchit. Cette déformation donne lieu à une recouvrance thermique pour une température supérieure à la température de transition de la phase vitreuse.

Essais de choc

Les mélanges à deux phases sont en général beaucoup plus résistants au choc que les homopolymères ou hétéropolymères mélangés.

Les polystyrènes de choc ou les ABS, les PVC modifiés, sont le plus souvent des mélanges à deux phases.

Tentative d'explication structurale des propriétés mécaniques des mélanges à deux phases

On peut supposer que les microfissures qui se produisent dans la matrice vitreuse, de la même façon que dans les homopolymères vitreux, sont arrêtées dans leur progression par les particules d'élastomères, elles contournent les sphères au lieu de les traverser. La formation de fissures nouvelles demande une énergie supplémentaire, toute l'énergie est dissipée en microfissuration dans tout le domaine vitreux.

Des travaux récents semblent montrer que le processus de fissuration n'est pas seul responsable de la dissipation d'énergie. La zone de striction a subi une orientation moléculaire.

Ce déroulement moléculaire est possible seulement pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse de la matrice. Deux hypothèses ont été formulées :

1. Les particules élastomériques jouent le rôle de concentrateurs de tensions susceptibles d'élever localement la température, pour permettre l'écoulement.
2. Les inclusions élastomériques ont un coefficient de Poisson égal à 0,5, leurs déformations sont isochores. La matrice vitreuse a un coefficient de Poisson voisin de 0,35. Ces deux milieux sont intimement liés et l'isochoricité de la déformation des inclusions crée des tensions dans la phase vitreuse et déplace la valeur de T_v.

De toute façon, la résistance au choc est certainement liée à la difficulté de progression des microfissures, qui résulte de la coexistence des deux phases. Les polymères cristallins que nous avons examinés précédemment sont dans un sens des matériaux à deux phases : une phase cristalline, une phase amorphe ; ils sont peu fragiles à la température ambiante.

Des lignes blanches apparaissent dans les matériaux à deux phases déformés, elles proviennent de la différence d'indice de réfraction entre la partie fissurée orientée et la partie vitreuse non orientée. Si la dispersion est trop efficace et les particules trop petites, le mélange se comporte comme un milieu continu et les particules n'arrêtent pas la progression des fissures, le matériau n'est plus résistant au choc. La dimension minimale des inclusions est voisine de 0,01 μ pour un renforcement efficace.

De la même façon, on doit rechercher une bonne adhésion à l'interface, mais s'il y a début de solubilisation de l'une par l'autre, la résistance au choc diminue. Il faut donc une compatibilité minimale, mais limitée.

Compatibilité

Au cours du malaxage considéré à température et pression constantes, la variation d'énergie libre est :

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$$

avec ΔH = variation d'enthalpie ;
ΔS = variation d'entropie ;
T = température absolue ;

Si ΔF est négatif, la solution est thermodynamiquement favorisée ; si ΔF est positif, le système à deux phases est stable.

La variation d'entropie ΔS dans un malaxage est positive, car ce dernier se traduit par une augmentation du désordre statistique. $T \Delta S$ contribue donc à favoriser la solution. Toutefois, la variation d'entropie de configuration est extrêmement faible, plus faible en fait que pour le mélange de masses égales de liquides à faible poids moléculaire.

La variation d'enthalpie doit donc avoir une très petite valeur positive, être nulle ou négative, pour que le résultat du mélange soit une solution.

L'enthalpie du mélange est une mesure de l'affinité des molécules pour leur entourage. Une valeur négative de ΔH indique une diminution de l'énergie du système au moment du mélange, c'est-à-dire que les molécules de l'un des constituants seront liées aux molécules étrangères avec une énergie de liaison intermoléculaire plus grande que celle qui existe entre elles et des molécules identiques. Cette éventualité est extrêmement rare, elle se produit surtout lorsque des liaisons hydrogène s'établissent entre les deux

constituants ; on peut supposer que c'est le cas pour les mélanges PVC/butadiène acrylonitrile, à cause de l'électronégativité du chlore et des groupements nitrile. Pour les polymères non polaires, il y aura seulement solution si les paramètres de solubilité des constituants sont sensiblement égaux.

Propriétés optiques des mélanges à deux phases

Les mélanges à deux phases manquent de transparence, à cause des différences d'indice de réfraction des deux composants. Cette caractéristique limite les applications et on a essayé d'augmenter la transparence en ajustant les indices. On modifie pour cela l'un des constituants (dans le cas d'un copolymère, on peut par exemple faire varier les proportions des monomères). Cette transparence n'est malheureusement pas indépendante de la température, en effet, les indices de réfraction varient en fonction de T, en particulier celui des élastomères ; la transparence décroît donc pour des températures plus faibles ou plus élevées que celles pour lesquelles les indices sont égaux. (Fig. 7).

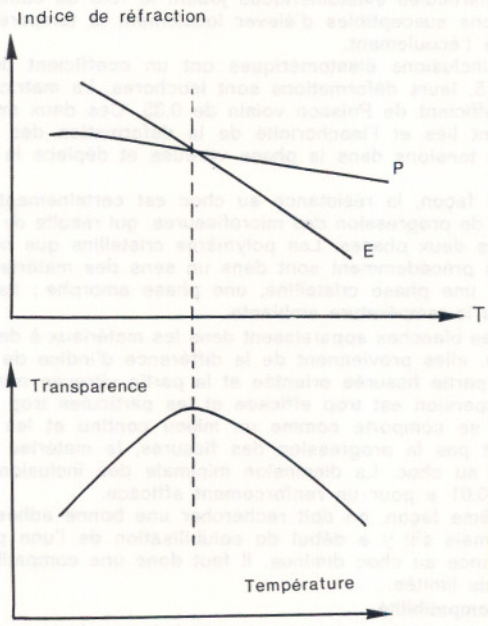


Fig. 7

Charges minérales, végétales ou organiques

Les caoutchoucs naturels ou synthétiques et les plastiques, en particulier les matières dites thermodurcissables, sont habituellement modifiés par l'introduction de charges minérales ou végétales.

Nous ne voulons pas développer ce chapitre, mais l'on peut dire que d'une façon générale, ces charges abaissent le prix du matériau, augmentent sa stabilité dimensionnelle et sa conductibilité thermique ainsi que sa résistance au feu (charges minérales : poudre d'ardoise, de talc, de mica, d'amiante, poudres métalliques, graphite colloïdal), la résistance au choc, l'hygroscopicité (charges végétales : farine de bois, déchets de tissus de coton linters de coton) ou protège le matériau contre les ultraviolets : carbon-black.

Inclusions gazeuses

La réalisation de matériaux de structure ou de parois isolantes est facilitée par l'existence de matériaux alvéolaires : bétons cellulaires, verres expansés par dégagement de H_2S et tous les plastiques alvéolaires. L'énumération de ces derniers serait longue, puisque tous les plastiques peuvent être mis en œuvre sous forme alvéolaire, en réalité, un certain nombre de produits se sont imposés : Polystyrène, PVC réticulé, polyuréthane souple ou rigide à cellules communicantes ou non, formophénoliques, urée formol, etc...

Le polystyrène expansé, par exemple, peut atteindre des masses volumiques très faibles, de l'ordre de 15 kg/m³. Les résines liquides : polyesters, polyépoxydes, qui permettent de réaliser facilement des pièces ou des stratifiés, peuvent conduire à des produits alvéolaires par introduction de microsphères creuses de résines formophénoliques (microballoons) ou de verre (Eccosphères).

Récemment, des solutions fort intéressantes ont été mises au point, elles conduisent à des produits à gradient de masse volumique.

Polyuréthanes expansés

Certaines formules de polyuréthanes rigides ou semi-rigides peuvent être expansées dans un moule et permettre de réaliser des objets ou des éléments de construction, ayant la structure de l'os. Ils possèdent une « peau » non expansée, qui entoure le produit alvéolaire. Semi-rigides, ces matériaux sont utilisés pour réaliser des acoudoirs ou des tableaux de bord d'automobiles, reproduisant fidèlement les détails des moules. Les modèles qui sont utilisés pour fabriquer les moules, sont souvent des pièces de sellerie en cuir.

Réalisation de profilés à gradient de masse volumique

Une autre technique intéressante a fait l'objet de brevets français ; elle consiste à extruder une matière thermoplastique contenant un agent porophore et à faire passer le profilé creux dans une filière froide dans laquelle le profilé se refroidit avec un gradient de température en même temps qu'il s'expanse préférentiellement vers le centre du profilé.

2.2.2 Phase dispersée fibreuse

— fibre végétale - (jute, sisal, chanvre) ;
— fibres organiques : polyamide, PET. fibre acrylique ;
— fibres minérales : verre - silice - quartz ;
— autres fibres : verre lavé - fibres de carbone ;
— Wiskers (trichites) - monocristaux.

La matrice peut être métallique (aluminium, argent, etc...), d'autre part, la plupart des matières thermoplastiques peuvent être actuellement associées à des fibres de verre et, en particulier, le polycarbonate, les polyamides 6/6 et 11, le polytétrafluoréthylène, les polyépoxydes, le polystyrène et ses copolymères etc...

Enfin, les matières thermo-rigides : formophénoliques, polyépoxydes, polyesters, etc., servent de matrice à des fibres de verre, d'amiante de carbone et à des trichites.

Le tableau suivant donne les indications utiles des principales fibres minérales employées.

3 PRODUITS MULTICOUCHES

Le développement des plastiques ou d'autres produits dans l'emballage et dans la réalisation de matériaux de construction (en particulier pour les industries aéronautiques et les techniques aérospatiales) nous amène à considérer trois types de matériaux composites, qui sont obtenus par superposition de couches de nature différente.

1. Les films complexes.
2. Les stratifiés.
3. Les sandwiches.

3.1 Les films complexes

Les films sont généralement employés comme matériaux « barrière ». On leur demande un certain nombre de qualités, qui sont indispensables sur le plan fonctionnel ou pour leur mise en œuvre :

— imperméabilité ou perméabilité aux gaz ;
— imperméabilité aux liquides ;
— inertie chimique en présence des produits emballés ;
— absence de fluage sous contrainte biaxiale ;
— tenue en température (stérilisation) ;
— résistance aux ultraviolets ;
— facilité d'impression ;
— possibilité de soudage ou de collage.

Filaments	Point de ramollissement θ °C	Point de fusion θ °C	Densité g/cm³	Résistance en traction daN/mm²	Module de Young daN/mm²	Diamètre µm	Prix approximatif F/kg (en 1966)
I. **Filaments continus**							
Verre							
Verre E	379	700	2,55	351,5	7 350	10	5
Verre S	445	840	2,50	457	8 800	10	10
$Si0_2$	920	1 660	2,19	598	7 350	35	300
Polycristaux							
Al_2O_3	1 115	2 030	3,15	210	17 500	—	—
2r 0_2	1 470	2 750	4,84	210	35 000	—	—
Carbone	2 010	3 760	1,50	246	21 000	5	5 000
BN	1 640	2 990	1,90	140	9 100	7	1 750
Multiphase							
B	1 260	2 300	2,36	281	38 600	115	15 000
B_4C	1 340	2 450	2,36	232	49 200	—	—
SiC	1 640	2 790	4,09	210	49 200	76	30 000
TiO_2	—	—	4,48	105	52 000	—	—
Métaux							
W	1 870	3 400	19,4	408	41 400	13	7 100
Mo	1 440	2 620	10,2	225	36 500	25	6 300
René 41	730	1 350	8,26	204	16 800	25	6 000
Acier	760	1 380	7,74	421	20 000	13	500
Be	690	1 280	1,83	130	24 600	127	15 000
II. **Filaments discontinus (Whiskers)**							
Céramique							
Al_2O_3	1 115	2 040	3,96	2 110	43 500	3-10	27 000
Be0	1 410	2 570	2,85	1 335	35 100	10-30	1 130
B_4C	1 340	2 450	2,52	1 400	49 200	—	—
SiC	1 470	2 790	3,18	2 100	49 200	1-3	200 à 5 000
Si_3N_4	1 050	1 890	3,18	1 400	38 600	—	—
Graphite	2 010	3 760	1,66	2 000	71 400	—	—
Métaux							
Cr	1 030	1 870	7,20	910	22 600	—	—
Cu	590	1 080	8,92	300	12 600	—	—
Fe	840	1 540	7,83	1 335	20 300	—	—
Ni	790	1 470	8,88	390	22 000	—	—

Ces qualités sont rarement réunies dans un seul film ou une seule feuille ; par contre l'association d'une ou plusieurs couches de film plastique, de feuilles de papier, de tissus, de métal (en particulier d'aluminium) permet souvent de résoudre l'ensemble du problème, de façon satisfaisante.

Les films complexes sont actuellement nombreux, leur réalisation pose des problèmes technologiques délicats.

— les couches peuvent être associées par collage ;

— par enduction d'un support quelconque à l'aide d'un plastisol, d'une émulsion ou d'une résine fondue (l'opération se fait en général à la racle) ;

— par enduction sur calandre ;

— par enduction à l'aide d'une extrudeuse.

Les deuxième et troisième méthodes sont couramment employées pour réaliser des produits pour revêtement de sol ou des cuirs artificiels. Ces derniers sont appelés souvent « syndermes ».

On peut signaler à ce propos les syndermes réalisés à partir d'un support textile (jersey de coton) enduit de PVC plastifié et comportant une sous-couche expansée.

Depuis 1965, on constate un effort très important aux Etats-Unis et en Europe, pour mettre au point une méthode d'extrusion simultanée ou « co-extrusion » de plusieurs films plats ou gaines cylindriques en matières thermoplastiques différentes ou identiques.

Les difficultés soulevées par l'emploi de cette technique ont été clairement analysées par M. S. Fuzessery, de même que les résultats découlant de l'association de plusieurs films.

La méthode de co-extrusion, consiste à alimenter une filière plate (fig. 8) ou une filière circulaire, avec deux ou trois extrudeuses (fig. 9). La conception de la tête d'extrusion est évidemment le problème le plus important. Différentes solutions schématisées ci-contre ont été envisagées (fig. 10).

L'adhérence recherchée entre les films co-extrudés dépend :

— de la compatibilité physico-chimique des polymères ;

— des caractéristiques rhéologiques des matières plastiques fondues au moment où elles entrent en contact ;

— des caractéristiques physiques des plastiques associés.

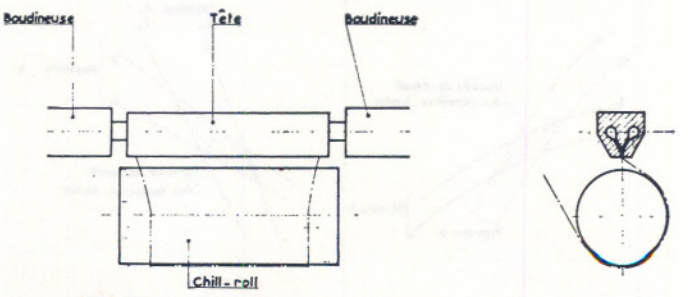


Fig. 8

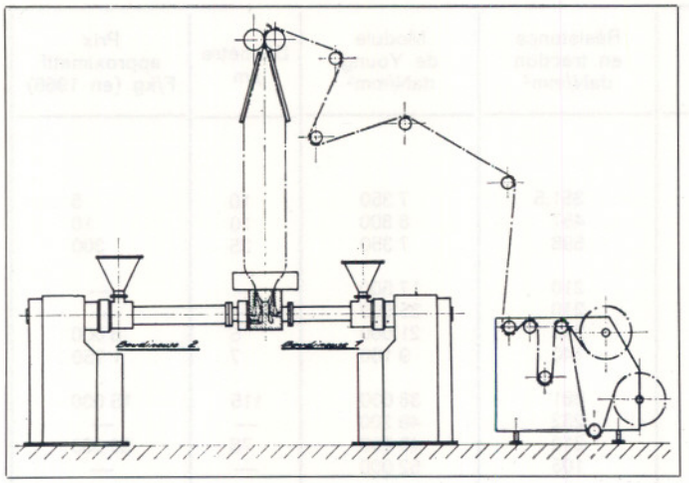
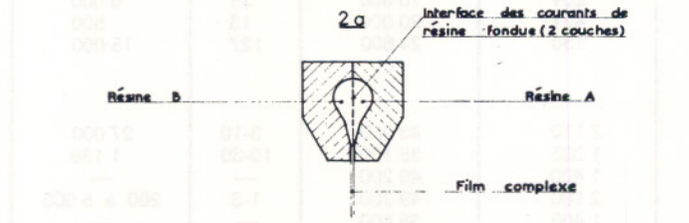
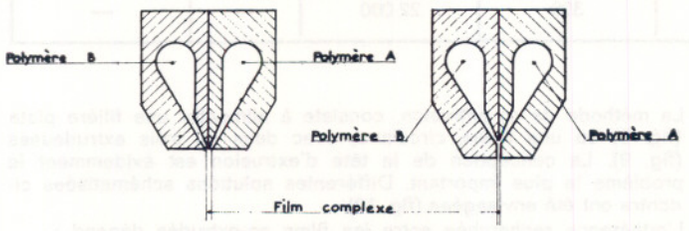


Fig. 9



FILIERES A CANAUX MULTIPLES

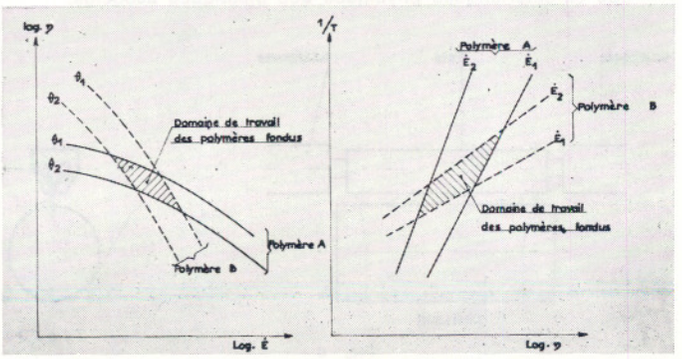
2 b Tête à filières multiples



2 c Tête avec une seule filière

Fig. 10

Fig. 11



3.1.1 Compatibilité physicochimique

Le problème posé est de même nature que pour la dispersion examinée plus haut, l'adhésion dépend des paramètres de solubilité des constituants.

On obtient de bons résultats par exemple avec les couples Polyéthylène (haute densité) — Polyéthylène (basse densité) — Polypropylène-copolymère PP-PE — Polyamide 6 — polyéthylène basse densité.

3.1.2 Caractéristiques rhéologiques

Il faut que la viscosité des polymères extrudés dans la même tête, soit à peu près identique. Il faut donc connaître les courbes :

— viscosité - gradient de vitesse ;
— viscosité - température (fig. 11).

On doit ensuite transformer l'un des constituants pour ajuster les viscosités. On peut dans ce but, changer de masse moléculaire ou de plastification interne du polymère, ou pour un copolymère, modifier les proportions des monomères.

3.1.3 Propriétés physiques des produits co-extrudés

Les propriétés physiques et en particulier les coefficients de dilatation cubique des produits co-extrudés, jouent un rôle essentiel dans l'association des différentes couches. En effet, si les coefficients de dilatation sont très différents, des forces interfaciales se développent qui dépendent également des épaisseurs des films élémentaires et de l'évolution des caractéristiques viscoélastiques des polymères pendant leur solidification.

3.1.4 Propriétés des films complexes

Nous avons dit plus haut que l'on considérait surtout les films comme des matériaux barrière. Certains films sont très imperméables autour de microporisités qui leur ôtent tout intérêt ; dans ce cas, le bilaminage leur permet de retrouver leur imperméabilité théorique.

D'une façon générale, la perméabilité P_c d'un « complexe » d'épaisseur e_t, réalisé avec deux couches d'épaisseur e_1 et e_2 et de perméabilité P_1 et P_2. peut être calculée :

$$\frac{1}{P_c} = \frac{e_1}{e_t P_1} + \frac{e_2}{e_t P_2}$$

3.2 Les stratifiés

Sont obtenus par association de résines, généralement thermorigides.

Les stratifiés fabriqués à partir de matières plastiques, font maintenant partie des matériaux de construction et les lamifiés, les stratifiés pour circuit imprimé sont très répandus. Il nous faut signaler que l'on distingue les stratifiés haute et basse pression.

Stratifiés haute pression sont fabriqués en France par quelques grandes sociétés à partir de résines formophénoliques, aminoplastes, silicones, etc... et de différents matériaux de renforcement. Ces produits sont commercialisés sous forme de plaques, joncs et tubes, utilisés surtout en électrotechnique.

Stratifiés basse pression sont surtout réalisés à partir de résines liquides : polyesters, polyépoxydes, époxy phénoliques, phénoliques.

Dans les deux cas, les résines servent à associer des produits en feuilles minérales ou organiques.

3.2.1 Produits de renforcement en feuilles

On utilise couramment pour la réalisation de stratifiés basse pression ou haute pression des produits de renforcement en feuilles. Ces feuilles sont minérales ou organiques.

MINERALES

Toutes les charges fibreuses sont utilisées ; la plus courante est la fibre de verre que l'on trouve sous forme de couches bobinées, sous forme de mats, de voiles, de tissus. La nature du renfort a une importance primordiale en ce qui concerne les caractéristiques du produit final et en particulier de son anisotropie.

a **pour la fibre bobinée** avec polyester par exemple, on peut atteindre 100 à 150 kg/mm² à la rupture en traction et 2 à 5 kg/mm² transversalement.

b **tissus haut module :** c'est un tissu sans trame dans lequel les fils sont les plus rectilignes possible : 70 kg/mm² et 12,5 kg/mm² respectivement dans le sens des fils et dans le sens perpendiculaire.

c **tissus de verre :** pratiquement tous les types de tissage sont utilisés, on trouve en particulier des taffetas, des serges des satins. les produits tissés avec des fibres ensimées doivent subir un désensimage chimique ou thermique ou les deux. Les tissus subissent ensuite un traitement de surface, permettant l'accrochage des résines, ce traitement est appelé « finish ».

Les fibres utilisées sont soit des silionnes, soit des verrannes. On choisit les tyes de tissus (tissage et fibre) en fonction de ce que l'on veut en faire :

— tissus de roving pour de hautes résistances ;
— tissus de verranne pour augmenter le pourcentage de résine ;
— satins déformables pour des formes profondes non développables. Certains satins dits monstrueux ont des flottés très larges ; **exemple** satin de 320 g/m², 40 kg/mm² dans les deux directions privilégiées.

d **mat de verre.** C'est un feutre de fibre coupée, il conduit à des stratifiés isotropes (15 kg/mm²) ; il existe des mats de 300, 450 ou 600 g/m².

e **Voile de verre :** c'est une sorte de mat de quelques grammes par m², destiné à améliorer l'état de surface.

f **divers :** On utilise aussi les fibres tissées sous forme de rubans, de tresses, de jersey (tissus à maille) etc...

On peut ajouter que la résistance divisée par la masse volumique conduit à des résultats qui montrent bien l'intérêt des tissus ou mâts de fibres de verre comme produits de renforcement.

matériaux

Stratifiés : 9 à 40.
Acier : 6 à 12.
Duralumin : 10 à 15.

Carbone : des tissus de carbone sont obtenus par carbonisation de tissus de coton ou de tissus synthétiques en atmosphère réductrice.

Enfin, on trouve des tissus d'amiante, de quartz, de silice etc.

ORGANIQUES

produits en feuilles non tissés

bois déroulé : le bois en feuille mince d'épaisseur comprise entre 0,5 et 1 mm est utilisé pour réaliser des stratifiés ; on alterne d'une couche à l'autre le sens de la fibre.

papier kraft : le papier est utilisé comme le bois après imprégnation de résine formophénolique pour faire des stratifiés qui sont décorés ou non avec une couche de papier colorée et imprégnée de mélamine (formica).

3.3 Produits « sandwich »

Il nous faut signaler pour terminer, l'importance de plus en plus grande des matériaux « sandwich » composés de deux semelles rigides et d'une âme légère.

L'un et l'autre élément est couramment réalisé en métal ou en plastique. Ces matériaux composites sont employés depuis longtemps en construction aéronautique et aérospatiale.

On peut s'attendre à voir certains matériaux « sandwich » prendre une place de plus en plus grande dans la construction de bateaux de plaisance, dans le bâtiment et peut-être dans l'automobile.

Ces semelles peuvent être réalisées avec la plupart des stratifiés examinés précédemment et particulièrement avec les stratifiés « basse pression ». On utilise également dans l'industrie aérospatiale des plaques métalliques d'acier, d'aluminium, d'alliages : Al-Mg, Al-Cu et des alliages de titane.

Ces dernières semelles sont alors généralement associées à des « nids d'abeilles » réalisés avec les mêmes métaux.

Les âmes peuvent être des produits expansés : PVC réticulé, polystyrène ou formophénoliques expansés et surtout polyuréthane rigide, qui peuvent être préparés in-situ.

On utilise, d'autre part, des « nids d'abeilles » métalliques ou en papier-phénoplastes ou tissus-phénoplastes ou tissus polyesters ou polyépoxydes. On emploie plus rarement des produits comportant des alvéoles à géométrie spéciale.

Beaucoup d'autres produits composites, visant des caractéristiques particulières, pourraient être cités :

— bois imprégnés (de méthacrylate de méthyle par exemple) et irradiés ;
— bétons légers contenant des perles de polystyrène expansé ;
— bétons dans lesquels le ciment minéral a été remplacé par une résine, etc...

BIBLIOGRAPHIE

— M. CHATAIN
Cours sur les Plastiques - ENSAM - tome I.
Préparation et structure des composés macromoléculaires.

— A.J. KOVACS et J.A. MASSON
Propriétés des copolymères biséquencés polyoxyéthylène-polystyrène.
Kolloïd-Zeitschrift Zeitschrift für Polymere - Band 214 - Heft 1, Seite 1 - 23 (1966).

— A.V. TOBOLSKY
Properties and structures of Polymers
John Wiley and son Inc Publishers.

— Stephen L. ROSEN
Two phases polymer system.
Polymer Engineering on science, vol. 7, nº 2, avril 1967, pp. 115-123.

— L.R. Mc CREIGHT, H.W. RAUCH. Sr, W.H. SUTTON
Ceramic and graphite fibers and wiskers.

— S. FUZESSERY
Conférence : Films complexes - étirage et utilisation du polypropylène dans le ficelage et l'emballage - présentée à Rouen aux Journées sur les Polyoléfines dans l'Emballage (16 et 17 octobre 1969).

Les modules viscoélastiques des composites (Calcul et prévision - Etude critique)

T. Vinh
Docteur ès-sciences
Laboratoire d'automatique et de mécanique vibratoire I.S.M.C.M.

La détermination expérimentale des constantes viscoélastiques des matériaux composites anisotropes fait appel à une très grande variété de techniques que l'on va passer en revue.

Les méthodes statiques applicables aux matériaux (à fluage négligeable) sont intéressantes par leur simplicité, leur facilité de mise en œuvre. Des précautions doivent être prises quant au domaine viscoélastique étudié, et au couplage possible entre la flexion et la torsion dans un essai.

Les méthodes dynamiques ont la faveur des mécaniciens par leur précision. On les classe suivant le mode d'excitation ou de vibrations (libre ou forcée). La flexion, la torsion, l'excitation longitudinale ou une excitation combinant les modes d'excitation précédents sont utilisées, dans une gamme étendue de fréquence (fraction de Hertz à 10 000 Hz environ).

Les définitions des constantes viscoélastiques globales de certains composites (lamellaire notamment) restent à préciser.

Les méthodes de propagation d'onde sont intéressantes. Un certain nombre de phénomènes ne doivent être ignorés notamment le couplage possible des ondes pour une orientation quelconque de la direction de propagation, la diffraction des ondes, leur dispersion, les pertes par insertion etc...

On termine par un aperçu sur les avantages et les inconvénients des ondes stationnaires ou progressives et de leur forme optimale.

INTRODUCTION

La détermination expérimentale des constantes viscoélastiques des composites (ou de leurs inverses les complaisances) a été abordée depuis longtemps dans diverses branches de la mécanique et de la physique. Certaines mesures portent sur les constantes élastiques de monocristaux, des matériaux feuilletés ou des agrégats polycristallins, soit en régime statique (Voigt (1910), Hearmon et Adams (1952), Wooster (1949), Witt, Hoppmann et Buxbaum (1953) entre autres) soit en régime dynamique (Bradfield (1950), Bergmann (1957), Mc Skimin (1964) etc...).

Les mesures sur des composites viscoélastiques sont plus rares. L'extrapolation des mesures pour des corps isotropes aux corps anisotropes ne va pas sans certaines difficultés sérieuses que l'expérimentateur ne doit pas ignorer. Nous tenterons de les examiner plus loin.

La comparaison des résultats expérimentaux, pour les mêmes corps, s'avère souvent difficile car les définitions des modules des composites ne sont pas toujours clairement précisées au départ. Indépendamment du facteur humain, les mesures sur les composites sont réellement complexes. Pour être valables, elles doivent donc reposer sur des définitions claires et une base scientifique solide.

La métrologie dans ce domaine est loin d'arriver à sa maturité. L'étude critique que nous présentons est forcément lacunaire. Ce que nous voulons montrer c'est qu'il n'y a pas une méthode de mesures mais plusieurs.

Les découvertes et les inventions nouvelles en physique et en mécanique aidant, on doit s'attendre à ce que ces méthodes s'accroissent de jour en jour. La profusion de moyens augmente certes, le désarroi des praticiens, mais ne nous fait pas perdre de vue que beaucoup de choses restent à faire dans ce domaine.

Nous allons passer en revue successivement les méthodes statiques, les méthodes dynamiques, les méthodes de propagation d'ondes et enfin les problèmes liés à ces mesures (dispersion, diffraction etc...).

1. LES MÉTHODES STATIQUES

Les méthodes statiques sont applicables aux matériaux élastiques ou considérés comme tels. Quand le fluage du matériau n'est pas négligeable, les mesures bien entendu dépendent étroitement du temps. Un grand nombre de méthodes ont été utilisées dans divers secteurs (*). Une revue assez complète des techniques de mesures utilisées dans les laboratoires des bâtiments et des travaux publics a été faite par L'Hermite (1959). Les mesures sur les corps viscoélastiques ont été passées en revue par Ferry (1960) et par Mc Crum, Read et Williams (1967) entre autres.

(*) Il s'agit de méthodes applicables aux corps isotropes. Moyennant quelques adaptations on peut les extrapoler aux matériaux anisotropes.

Les difficultés principales des mesures statiques de modules élastiques est de s'assurer qu'on est dans le domaine linéaire. Les problèmes de détermination de modules d'Young dans un essai de traction soulèvent le problème de la définition du module tangent, module sécant etc...) sur lequel plusieurs études systématiques ont été faites, Plénard (1957).

Nous reviendrons sur le module d'Young d'un composite plus loin.

La métrologie dimensionnelle a fait beaucoup de progrès pour permettre de faire des mesures d'effort, de couple, de déformation ou de torsion, avec une grande précision par diverses méthodes (jauges à fils résistants, extensomètres optique, mécanique, capteurs électromécaniques divers à transformateur différentiel, à réluctance variable, à capacité etc...).

1.1 Essais sur les tiges

Les mesures par flexion et par torsion sont très couramment utilisées pour les tiges et les plaques.

La flexion fournit le module d'Young, la torsion, le module de cisaillement, sous réserve que la déflexion ou l'angle de torsion soit faible pour que les relations simples en élasticité soient applicables. Voigt (1910) avait déjà utilisé ces techniques pour calculer les constantes d'un agrégat polycristallin.

Dans un matériau composite, dans un système cubique par exemple, les valeurs de complaisances s_{11} et s_{44} peuvent être obtenues. La dernière complaisance s_{12} peut être déterminée en découpant une barre mince dans un plan de symétrie à un angle déterminé des axes de symétrie.

Si l'on découpe une tige cylindrique à section circulaire dont l'axe est dirigé suivant une orientation quelconque dont les cosinus directeurs sont $\gamma_1\ \gamma_2\ \gamma_3$, on peut calculer encore les modules d'Young E et G à partir des complaisances.

$$\frac{1}{E} = s'_{33} = s_{11} - 2\left(s_{11} - 2s_{12} - \frac{1}{2}s_{44}\right)(\gamma_1^2\gamma_2^2 + \gamma_2^2\gamma_3^2 + \gamma_3^2\gamma_1^2\gamma_1^2) \quad (1)$$

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{2}(s'_{44} + s'_{55}) = s_{44} + 4'\left[(s_{11} - s_{12}) - \frac{1}{2}s_{44}\right](\gamma_1^2\gamma_2^2 + \gamma_2^2\gamma_3^2 + \gamma_3^2\gamma_1^2)$$

Malheureusement il y a un couplage entre la torsion et la flexion.

Des précautions expérimentales doivent être adoptées afin que dans l'essai de torsion, la flexion puisse se produire librement et inversement dans un essai de flexion, que la torsion ne soit pas contrecarrée.

Pour les matériaux dans d'autres systèmes, orthotrope (5 constantes) hexagonal (7, 6 ou 5 constantes) ou rhombique (9 constantes) les essais statiques sont possibles avec les difficultés dues aux couplages possibles entre deux modes de déformation signalés plus haut.

Le tableau I rassemble les résultats relatifs au système cubique.

1.2 Essais sur les plaques - Hearmon et Adams (1952).

Thielemann (1945) ont proposé des éprouvettes sous forme de plaque rectangulaire ou carrée chargée selon les figures (1a) et (1b) dans lesquels les cercles pleins représentent les forces normales descendantes et les cercles creux les forces ascendantes.

De la mesure suivant AB sous une charge, on peut calculer s_{11} ; s_{12} est déduite de la mesure de la déflexion le long de CD. Les mesures le long des diagonales IJ et KL sur une plaque carrée donne s_{66}. Les mesures le long de EF et GH fournissent s_{16} et s_{26}.

La théorie de la mesure est disponible, Hearmon (1961), Whitney (1967). Signalons les études réçentes de Miyagawa et Veda (1969) sur les plaques orthotropes.

Les définitions des modules d'Young E_{jj} et de Coulomb G_{ij} appellent quelques précisions, Bourbion (1969). Ces modules peuvent être rattachés aux constantes élastiques C_{ijkl} définies par la relation suivante, σ_{ij} et ε_{kl} étant les contraintes et les taux de déformations, Annexes I et II.

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\ \varepsilon_{kl} \qquad 1 \text{ bis)}$$

2. LES MÉTHODES DYNAMIQUES.

Les méthodes statiques ont le mérite d'être simples au point de vue mise en œuvre. Mais compte tenu de leurs imperfections, on tend de plus en plus à lui substituer des méthodes dynamiques, dont l'utilisation appelle quelques précautions. En effet, quand le composite a un effet viscoélastique non négligeable (amortissement important), les modules viscoélastiques dépendent essentiellement de la fréquence d'excitation et peuvent varier dans de grande proportion (par exemple du simple au double quand on passe du Hertz à 10^6 Hertz).

On conçoit aisément que si l'on fait appel à plusieurs méthodes de mesures, chacune mettant en jeu dans l'éprouvette un mode de vibration différent, à des fréquences différentes (torsion, flexion, excitation longitudinale), les dépouillements à partir des mesures variées peuvent donner lieu à des valeurs aberrantes pour certains modules, Lamicq (1965).

2.1 Oscillations libres et oscillations forcées.

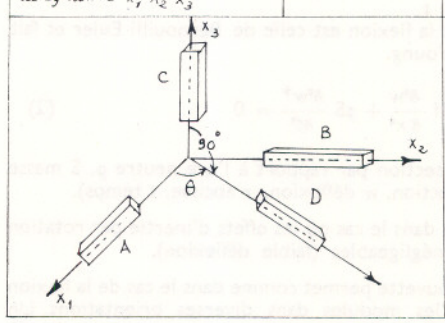
Nous ne passerons pas ici en revue les techniques de propagation (ultrasonores). Les oscillations libres sont généralement utilisées pour étudier les corps faiblement amortis. Elles sont particulièrement intéressantes pour les mesures de décrément logarithmique (recherche d'une somme d'exponentielles qui représente l'enveloppe des vibrations libres de l'éprouvette obtenue par enregistrement ou par dépouillement direct etc...) et de fréquence propre.

Les oscillations forcées sont utilisées en particulier pour les corps dont l'amortissement n'est pas négligeable. Ainsi les deux méthodes citées n'excluent pas l'une l'autre mais au contraire sont complémentaires.

En oscillation forcée, si l'on se met dans la région de résonance, la fréquence de résonance et la bande passante (acuité de la résonance) permet de calculer les modules viscoélastiques. Loin des résonances, les amplitudes de vibrations sont faibles et on fait appel à la technique des mesures dites d'impédance mécanique (rapport de la force d'excitation sur la vitesse) l'excitateur étant alors solidaire de l'éprouvette.

La gamme de fréquence est donc plus grande que la première méthode par résonance mais par contre les erreurs systématiques sont plus importantes, l'influence de la liaison risque d'être prédominante).

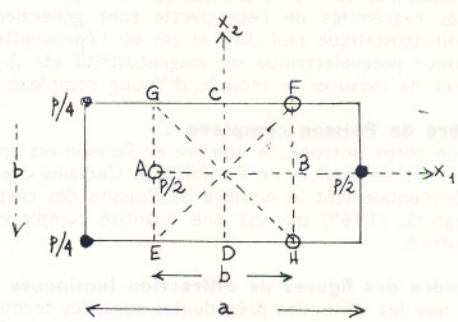
En passant des basses fréquences aux hautes fréquences on rencontre successsivement divers modes vibratoires.

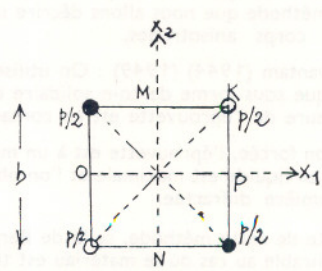
Essai	Mesures	Paramètres Modules ou complaisances (c_{ij} ou s_{ij})
Flexion sur éprouvette plate suivant axes de symétrie x_1, x_2, x_3 (éprouvettes A,B,C)	Flèche sous charges statiques	s_{11}
Torsion, éprouvettes A, B, C ou éprouvettes à section circulaire (axe x_1, x_2, x_3)	Angle	s_{44}
Flexion - éprouvette D à axe non confondue avec axes de symétrie $x_1\ x_2\ x_3$	Flèche sous charges statiques	$s'_{11} = s_{11}(m^4 + n^4) + (2s_{12} + s_{44})\, m^2 n^2$ $m = \cos\theta$ $n = \sin\theta$
		$E_{11} = E_{22} = E_{33} = \frac{1}{s_{11}}$ $G_{12} = G_{23} = G_{31} = c_{44}$ $c_{11} = (s_{11} + s_{12})/X_3$ $c_{12} = -s_{12}/X_3$ $c_{44} = 1/s_{44}$ $X_3 = (s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})$

Tabl. 1. Mesures statiques de constantes élastiques d'un matériau à symétrie cubique.

Fig. 1. — Obtention des constantes élastiques C_{ij} par flexion et torsion statique.

Plaque en flexion.





Plaque en torsion.

2.1.1 Torsion :

La méthode est applicable aux fils ou aux éprouvettes cylindriques Si l'axe de l'éprouvette est confondu avec les axes de symétrie dans un corps orthorhombique, hexagonal ou cubique on peut calculer les trois derniers termes des constantes élastiques c_{44}, c_{55}, c_{66} ou deux d'entre eux c_{44} et $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ ou l'un des trois c_{44} respectivement.

Les fréquences dépendent bien sûr des dimensions géométriques mais sont de l'ordre d'une fraction de Hertz à une dizaine de Hertz. On peut faire varier la fréquence par l'adjonction de masses additionnelles qui changent le moment d'inertie de l'éprouvette.

Une variété de pendules de torsion existe (Pendules deWhriht (1930) de Kê (1947) pour les métaux entre autres, pendules de Montgomery (1952) d'Averous (1969) pour les fibres synthétiques etc...).

Le choix pour l'axe de l'éprouvette d'une orientation quelconque du système est possible mais risque de provoquer une torsion couplée avec une flexion.

2.1.2 Flexion des tiges :

L'équation qui régit la flexion est celle de Bernouilli Euler et fait intervenir le module d'Young.

$$E^*I \frac{\delta^4 w}{\delta x^4} + \rho S \frac{\delta^2 w^*}{\delta t^2} = 0 \qquad (2)$$

I moment d'inertie de la section par rapport à l'axe neutre ρ, S masse volumique et aire de la section, w déflexion, x abcisse, t temps).

Cette équation est valable dans le cas où les effets d'inertie par rotation et de cisaillement sont négligeables (faible déflexion).

Le choix de l'axe de l'éprouvette permet comme dans le cas de la flexion statique de déterminer les modules dans diverses orientations. Un certain nombre de méthodes expérimentales existent (Vinh, 1963) (1969) Forster (1958) entre autres). Les fréquences sont de l'ordre de 10 à 5 000 Hz, en s'en tenant aux premiers modes.

Signalons en basse fréquence le pendule de Rolland-Sorin travaillant dans le domaine du Hertz, Giet A, Sorin P. (1964).

2.1.3 Oscillation longitudinale des tiges :

Les fréquences sont plus élevées (entre 1 000 et 10 000 Hz environ). Les extrémités de l'éprouvette sont généralement libres (excitation électrostatique sauf dans le cas où l'éprouvette est collée à un excitateur piézoélectrique ou magnétostritif etc...). Cette méthode permet de mesurer le module d'Young complexe.

2.1.4 Nombre de Poisson complexe :

Pour un corps isotrope, le nombre de Poisson est une constante fonction de E et du module de Coulomb μ. Certains chercheurs ont étudié expérimentalement le nombre de Poisson des corps viscoélastiques (Sayegh G. (1969) qui est une quantité complexe dépendant de la fréquence.

2.1.5 Méthodes des figures de diffraction lumineuse :

Alors que les méthodes précédentes sont des techniques classiques utilisées couramment pour les corps isotropes et adaptées pour les composites, la méthode que nous allons décrire ici est spécialement adaptée pour les corps anisotropes.

Méthode de Bhagavantam (1944) (1949) : On utilise figure 2 un excitateur piézoélectrique sous forme de coin solidaire de la plaque à étudier. La face inférieure de l'éprouvette est en contact avec un liquide.

Quand, en oscillation forcée, l'éprouvette est à un mode de résonance, l'énergie transmise au liquide est maximale et l'on obtient une intensité maximale de la lumière diffractée.

Notons une variante de cette méthode, celle de Bergmann et Schaefer (1957) qui est applicable au cas où le matériau est transparent, ce dernier remplaçant le liquide fig. 3. On obtient alors des figures de diffraction caractéristiques qui dépendent de la symétrie du corps. La fig. 4 représente un système cubique (RbCl). avec la lumière se propageant le long des axes du cube (A) ou de la diagonale (B).

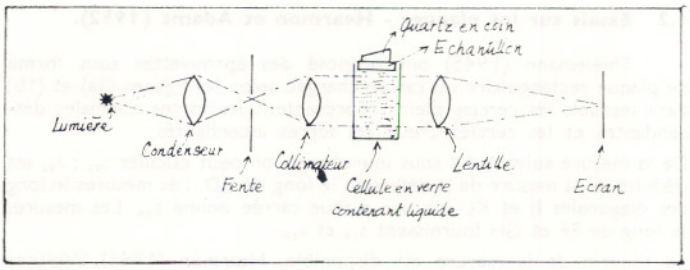


Fig. 2. — Méthode de diffraction optique de Bhagavantam pour calculer les constantes C_{ij}.

Le calcul des constantes sont :

$$c_{11} = \frac{k}{(aa)^2} ; \; c_{44} = \frac{k}{(bb)^2} ; \; c_{12} = c_{11} - \frac{2k}{(dd)^2} = \frac{2k}{(cc)^2} - (c_{11} + 2c_{44}) \qquad (3)$$

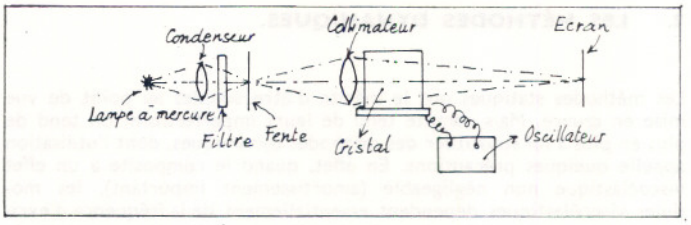
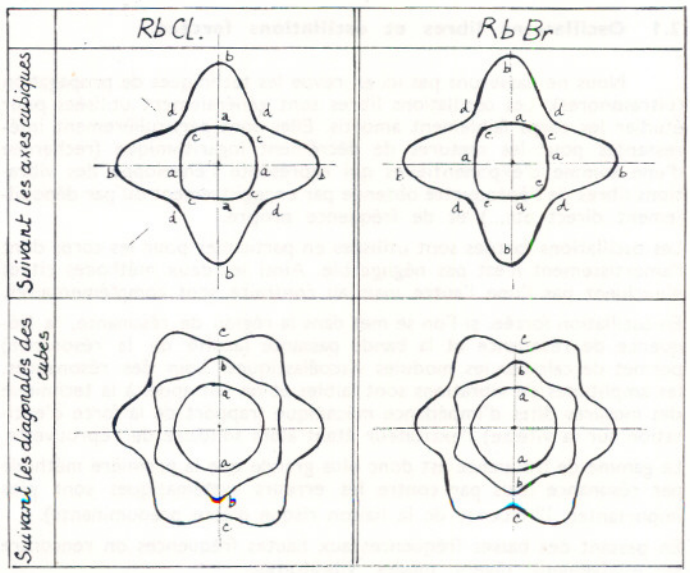


Fig. 3. — Méthode de diffraction optique de Bergmann et figures de diffraction.

avec $k = A^2.\lambda^2.f^2\rho$ (A distance de l'image photographique au centre de la plaque d'essai, λ longueur d'onde, f fréquence d'excitation).

Ces figures représentent, pour les deux premiers constants, pratiquement la surface de vitesse (hodographe).

Fig. 3 b). — Diagrammes de diffraction.



2.2 Méthode de diffraction des rayons X :

Cette méthode pour le moment est relativement peu précise (entre 5 % et 10 %) et permet de calculer plus facilement les rapports de constantes c_{12}/c_{11}, c_{44}/c_{11}, plutôt que les constantes elles-mêmes. Elle présente un certain nombre d'avantages (faible volume de matière, mesure possible des trois constantes élastiques au moins, obtention des constantes élastiques considérées comme des valeurs limites ; la fréquence étant de l'ordre de 10^{12} Hz).
La difficulté réside dans la détermination du rapport des intensités I_d réfléchie à I_o intensité des rayons incidents

$$I_d/I^o = \text{A.B.C.D.}\,\xi$$

dont dépend le tenseur d'élasticité ξ (Wooster, Ramachaudran (1949) (1951) Lonsdale (1951).

2.3 Définitions des modules élastiques globaux des composites lamellaires :

Quand le composite est lamellaire les mesures de modules par les techniques de basse fréquence ou en régime statique (flexion,torsion, excitation longitudinale) appellent des précisions sur les définitions mêmes des modules globaux car d'un mode de vibration à un autre le module n'est plus défini de la même manière. Prenons un exemple (Hearmon (1960), Soit un matériau composite lamellaire composé de trois couches, fig. 4. Si l'on définit un module d'Young global dans un essai de traction on a :

$$2\,t_2\,Sa.Ec = 2t_1\,SaE_1 + 2(t_2-t_1)\,SaE_{11} \qquad (4)$$

E_c module du composite, E_I, E_{II} module des deux constituants, S déformation supposée uniforme. On aura alors :

$$E_c = [E_I t_1 + E_{II}(t_2-t_1)]/t_2 \qquad (5)$$

t_1 et t_2, étant les abcisses transversales délimitant les épaisseurs sur la figure.

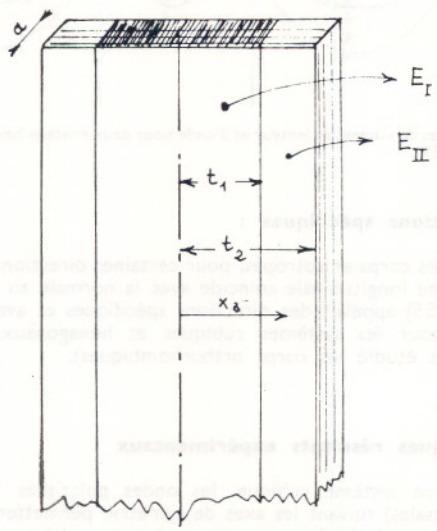


Fig. 4. — Matériau lamellaire sandwiché. Coordonnées de position pour le calcul des modules d'Young.

Si l'on soumet l'éprouvette à une flexion, M étant le moment et a, la largeur :

$$\frac{MR}{2a} = E_I \cdot \int_0^{t_1} x_3^2 dx_3 + E_{II} \cdot \int_{t_1}^{t_2} x_3^2 dx_3 = E_B \cdot \int_{t_1}^{t_2} x_3^2 dx_3 \qquad (6)$$

$$E_B = [E_I t_1^3 + E_{II} t_2^3 - t_1^3)]/t_3^2 \qquad (7)$$

Si l'on compare E_B à E_C plus haut, on aura deux valeurs différentes. En reprenant cet exemple donné par Hearmon, nous pensons attirer l'attention du lecteur sur la nécessité de préciser les définitions mêmes des mesures avant de tenter de confronter les résultats expérimentaux.

2.4 Sur l'intérêt des mesures d'amortissement sur les matériaux feuilletés :

L'intérêt des matériaux feuilletés (verre feuilleté dans l'industrie automobile) (*) et des panneaux feuilletés (plaques d'aluminium avec film d'adhésif AF 126 de la 3 MCo. à grande résistance interne pour les fuselages d'avion Boeing 737 entre autres) amène naturellement le mécanicien utilisateur à se pencher sur le problème d'amortissement vibratoire, de résistance au choc. Signalons l'étude de Ball G. et Salyer I. (1964) relative à une couche d'adhésif sur une plaque de métal. L'éprouvette est une barre travaillant en flexion (poutre libre encastrée ou poutre libre-libre et tenue au centre). On mesure le décrément logarithmique.

$$\delta = \log_{10}(A_n/A_{n+1}) \qquad (8)$$

par la mesure des amplitudes A_n et A_{n+1} et on a pu étudier l'influence des constituants de l'adhésif, de la température sur le décrément.
On a pu réaliser des matériaux composites à très fort amortissement. Les vibrations des plaques viscoélastiques font l'objet de nombreuses études dont certaines sont spécialement adaptées pour les problèmes pratiques, Biot et Pohle (1964).

3. LES MÉTHODES DE PROPAGATION

Les méthodes de propagation ont la faveur des physiciens en métallurgie et en acoustique. D'innombrables études ont été consacrées à l'étude des matériaux anisotropes, des fréquences ultrasonores (1MHz à 10MHz) Azou P. (1968) aux fréquences hypersonores (50 à 200 MHz). Bradfield (1960) Mc Skimin (1964).
Avant de passer en revue diverses techniques, il est bon de préciser quelques notions théoriques utiles pour la compréhension des phénomènes de propagation d'ondes viscoélastiques. L'exposé de Bourbion dans le cadre de ces journées a fait mention des équations de propagation. Nous les rappelons ici brièvement.

3.1 Equation de propagation :

Dans le cas où les ondes élastiques mises en jeu sont de faible amplitude, où les forces de volumes sont négligeables ainsi que le gradient de température ΔT (ou un gradient d'entropie ΔS) (*) on peut écrire :

$$\frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} = \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \cdot \rho \qquad (9)$$

T contrainte, u_i déplacement, ρ masse volumique.
ce qui peut se mettre sous la forme :

$$C_{ijkl}\,\frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_k} = \rho\,\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \qquad (10)$$

Oh montre que trois ondes planes peuvent exister, dont les vitesses de phase V, peuvent être calculées à partir de ρ et des rigidités élastiques de Christoffel Γ_{ij}.

(*) Voir les conférences de M. Jamet dans le cadre de ces journées d'études.

(*) Quand ΔT ou ΔS ne sont pas nuls, on doit en tenir compte dans les équations par des termes additionnels, Thurston (1964).

Si a_1, a_2, a_3, désignant les cosinus directeurs de la direction de propagation, C_{ij} les constantes élastiques, on aura en vue des solutions de propagation non nulles :

$$\begin{vmatrix} \Gamma_{11}-\rho V^2 & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{12} & \Gamma_{22}-\rho V^2 & \Gamma_{23} \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{23} & \Gamma_{33}-\rho V^2 \end{vmatrix} = 0 \qquad (11)$$

avec $\Gamma_{ij} = a_j . a_l . c_{ijkl}$.
Pour condenser les notations nous utiliserons les notations matricielles c_{qr} par la suite.

Si l'on explicite le coefficient Γ_{ij} de (11) :

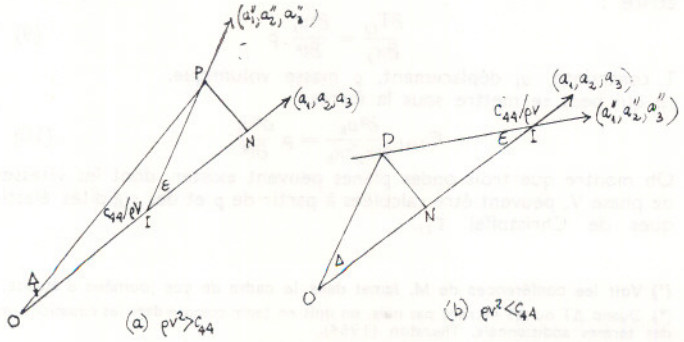
$$\Gamma_{11} = a_1^2 c_{11} + a_2^2 c_{66} + a_3^2 c_{55} + 2a_2a_3c_{56} + 2a_3a_1c_{15} + 2a_1a_2c_{16}$$
$$\Gamma_{12} = a_1^2 c_{16} + a_2^2 c_{26} + a_3^2 c_{45} + a_2a_3(c_{46} + c_{26}) + a_2a_1(c_{14} + c_{56})$$
$$\Gamma_{13} = a_1^2 c_{15} + a_2^2 c_{46} + a_3^2 c_{35} + a_2a_3(c_{45} + c_{36}) + a_1a_3(c_{13} + c_{55}) + a_1a_2(c_{14} + c_{56}) \qquad (12)$$
$$\Gamma_{22} = a_1^2 c_{66} + a^2 c_{22} + a_3^2 c_{44} + 2a_2a_3c_{24} + 2a_3a_1c_{46} + 2a_1a_2c_{62}$$
$$\Gamma_{23} = a_1^2 c_{56} + a_2^2 c_{21} + a_3^2 c_{34} + a_2a_3(c_{44} + c_{23}) + a_3a_1(c_{36} + c_{45}) + a_1a_2(c_{25} + c_{46})$$
$$\Gamma_{33} = a_1^2 c_{55} + a_2^2 c_{44} + a_3^2 c_{33} + 2a_2a_3(c_{44} + c_{23}) + a_3a_1(c_{36} + c_{45}) + a_1a_2(c_{25} + c_{46})$$

a_1, a_2, a_3, étant les cosinus directeurs de la direction de propagation; on a trois ondes orthogonales entre elles mais qui ne sont pas forcément parallèles ou perpendiculaires à la direction de propagation. Dans un système à symétrie au moins orthorhombique si l'on choisit la direction de propagation suivant l'un des trois axes x_1, x_2, x_3.
on peut d'après (12) écrire simplement les équations donnant les vitesses et l'on peut calculer c_{11}, c_{22}, c_{33} par les ondes longitudinales et c_{66}, c_{55}, c_{44}, par les ondes transversales polarisées.
Les mesures de ces constantes sont possibles si l'on peut découpler les ondes de dilatation et rotationnelles.
Pour le calcul de c_{12}, c_{13}, c_{23}, on utilise une incidence oblique pour l'onde. Malheureusement on a généralement des ondes quasi-longitudinales ou quasi-transversales dans les cas favorables, exploitables expérimentalement (orientation dans un plan contenant deux axes de symétrie par exemple).

3.2 Surface de vitesse, surface de lenteur, surface d'onde :

La surface de vitesse est le hodographe déterminé par l'extrémité du vecteur représentant la vitesse de phase v. La surface de lenteur est formée comme le hodographe avec un vecteur parallèle au vecteur vitesse et de longueur proportionnelle à $1/v$ (généralement $c_{44}/\rho v$). La surface d'onde est l'enveloppe des ondes planes en un temps t déterminé (usuellement $t = 1$), ces ondes ayant passé par l'origine $t = 0$) La surface d'onde est la réciproque polaire de la surface de lenteur. La figure 5 montre le tracé de ces trois vecteurs, ON et OI représentant le vecteur $v(a_1, a_2, a_3)$ et $c_{44}/\rho v$ respectivement (a_1, a_2, a_3, cosinus directeurs).

Fig. 5. — Construction des surfaces de lenteur et vitesse d'après Musgrave (1961).



Le point P de la surface d'ondes s'obtient en traçant la droite IP de cosinus directeurs (a_1'', a_2'', a_3'') et de longueur $IP = (v - c_{44}/\rho v)/a_i a_i''$ Musgrave (1954) (1961) et Hearmon (1961) discutant en détails ces trois surfaces pour diverses symétries, ont fourni des relations pour calculer a_i'' en fonction des constantes élastiques c_{ij}.

Les amplitudes de déplacement U_1, U_2, U_3 des trois ondes l'une longitudinale, les deux autres transversales sont orthogonales mais leurs directions sont généralement ni orthogonales ni ne coïncident avec la direction (a_1, a_2, a_3).

Les ondes sont en général quasi longitudinales ou quasi transversales et le chemin pris par l'énergie associée avec une onde plane peut être oblique par rapport à la normale du front d'onde.

La figure 6 représente par exemple ces trois surfaces pour les cristaux hexagonaux d'après Musgrave (1954). Pour le zinc un angle $\theta = 10°$ coupe la surface d'onde en cinq points, ceci veut dire qu'une onde incidente non polarisée au départ donne lieu à 5 impulsions séparées d'énergie à la réception.

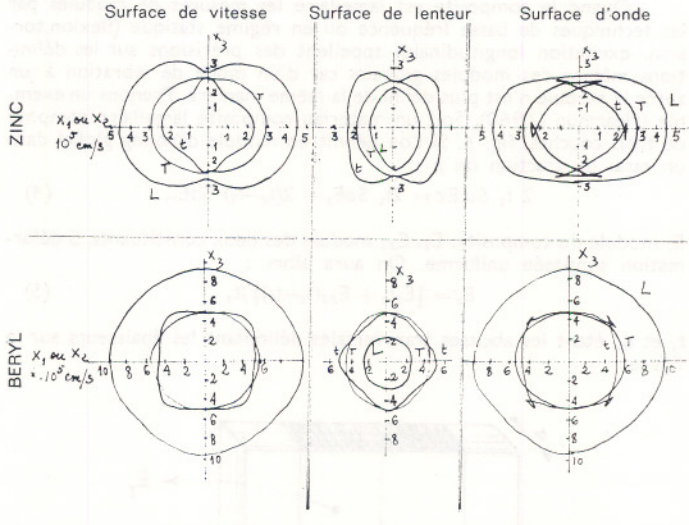


Fig. 6. — Surfaces de vitesse, de lenteur et d'onde pour deux cristaux hexagonaux d'après Musgrave (1961).

3.3 Directions spécifiques :

Dans les corps anisotropes, pour certaines directions privilégiées, la composante longitudinale coïncide avec la normale au front d'onde. Borgnis (1955) appelait des directions spécifiques et avait étudié ces directions pour les systèmes cubiques et hexagonaux. Alexandrov (1956) avait étudié les corps orthorhombiques).

3.4 Quelques résultats expérimentaux :

Pour un système cubique, les ondes polarisées longitudinales (ou transversales) suivant les axes de symétrie permettent de calculer (v_L vitesse longitudinale, v_T, vitesse transversale)

$$c_{11} = \rho v_L^2, \quad \rho v_{T1}^2 = v_{T2}^2 = c_{44} \qquad (13)$$

Une orientation le long d'une diagonale permet de calculer la dernière constante :

$$\rho v_L^2 = \frac{1}{2}(c_{11} + c_{12}) + c_{44}; \quad \rho v_T^2 = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}); \quad \rho v_T^2 = c_{44} \qquad (14)$$

Notons que pour cette dernière orientation, on détermine complètement les trois constantes avec des ondes polarisées.
Pour un système hexagonal à 5 constantes le long de l'axe hexaagonal

$$\rho v_L^2 = c_{33} \; ; \; \rho v_{T1}^2 = \rho v_{T2}^2 = c_{44} \qquad (15)$$

dans le plan x_1, x_2

$$\rho v_L^2 = c_{11} \; ; \rho v_T^2 = \frac{1}{2}\cdot(c_{11}-c_{12}) \; ; \rho v_T^2 = c_{44} \qquad (16)$$

La cinquième constante sera déterminée pour une orientation de l'onde θ (différente de 0 et 90°) par rapport à l'axe x_3.
Du fait que la propagation de l'énergie se produit à un angle par rapport à la normale de l'onde certaines précautions expérimentales doivent être prises pour une bonne réception. On doit s'assurer que l'orientation du cristal dévie très peu de la normale afin d'éviter les pertes d'énergie, les échos fantômes et les conversions des modes par réflexions parasites sur les bords, Markham (1957).

3.5 Constantes viscoélastiques des matériaux composites :

Dans le cas où les corps n'ont pas un amortissement trop important, Bourbion (1969) avait étudié le problème de propagation dans certaines symétries (hexagonale, orthorhombique) et mis au point des méthodes de mesures ultrasonores. Les travaux sont en cours à l'I.S.M.C.M. et seront publiés ultérieurement.

3.6 Problèmes de détermination et de l'interprétation de l'atténuation :

Les mesures par les techniques ultrasonores sont certes les plus précises que l'on connaisse. Toutefois il est utile de tenir compte de la diffraction de l'onde, de la liaison des transducteurs et de leur adaptation, de l'amortissement interne du matériau etc... de la forme des ondes utilisées (*).
Le problème le plus important est à notre avis la diffraction, Seki, Granato et Truell 1956), Lord (1965) Papadakis (1964) (1966).

a Influence de la grosseur des grains d'un agrégat polycristallin sur l'atténuation de l'onde : Cette atténuation dépend de plusieurs facteurs : la fréquence ultrasonore, la longueur d'onde, les vitesses longitudinales et transversale v_L et v_T, la distribution de la grosseur des grains Nv (D), le diamètre moyen (D) et le volume normalisé du grain $T = (\pi/6)\,(D^6)$ moy. /(D^6) moy. de la densité ρ et de l'anisotropie des cristallites ; Papadakis (1965 et 1967) a montré que l'atténuation est donnée dans la région de Rayleigh :

$$(\lambda > 2\,\pi\,\bar{D})$$
$$\alpha = Tf^4S$$

S est un facteur de diffraction (scattering). D'une manière similaire, dans la région correspondant à $\lambda > 2\,\pi\,\bar{D}$.

$$\alpha = \bar{D}f^2\,\Sigma$$

Σ est un autre facteur de diffraction. Les formules précédentes sont appliquées aux ondes longitudinale et transversale. Ce chercheur avait calculé S et Σ à partir des vitesses de Voigt et de Reuss de l'agrégat. Ces facteurs de diffraction sont comparés aux résultats expérimentaux avec une bonne concordance pour le bronze et le plomb.

b Diffraction dans un milieu anisotrope : Considérons un radiateur circulaire (piston) que représente un traducteur ultrasonore. La pression créée par un piston en un point du champ ultrasonore est donnée par l'intégrale de Rayleigh :

(*) Pour des discussions détaillées, voir Mc Skimin (1964).

$$p = \frac{j\omega\rho_0}{2\pi}\int_\sigma V(\rho,\psi)\; exp\,j\,[\omega t - \beta r]\; d\rho\,/|r| \qquad (17)$$

ω pulsation, ρ_0 densité, t temps, $j = \sqrt{-1}$, V potentiel de vitesse, r vecteur allant de l'élément de surface $d\sigma$ au point considéré (x,z) en coordonnées cylindriques, β est le vecteur normal au front d'onde dans la fig. 7 on représente β par rapport au vecteur de Poynting (densité superficielle d'énergie).

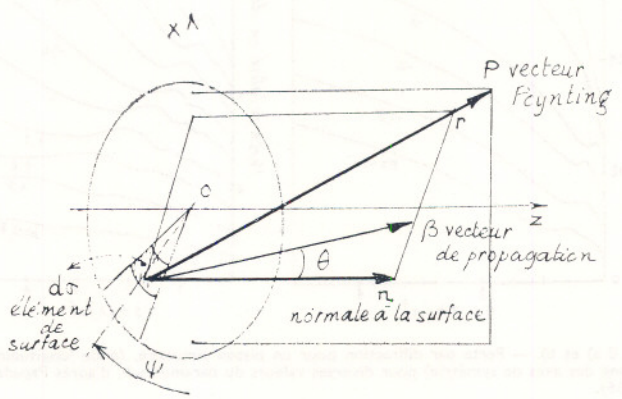


Fig. 7. — Calcul de la pression en un point X 3, produit par un radiateur circulaire, d'après Papadakis (1966).

Pour l'onde longitudinale, on admet avec Waterman (1959) que la vitesse dans une direction θ par rapport à un axe correspondant (à un mode pur de vitesse v_0) est donnée par :

$$v = v(1-b\theta^2) \qquad (17b)$$

b est un paramètre dépendant des constantes élastiques du matériau. Par exemple pour un système hexagonal :

$$b = \frac{(c_{13}+c_{33})\cdot(2\,c_{44}-c_{33}+c_{13})}{2\;c_{33}(c_{44}-c_{33})} \qquad (18)$$

et pour un système cubique :

$$b = \frac{(c_{11}-c_{12}-2\,c_{44})\cdot(c_{11}+c_{12})}{2\,c_{11}(c_{11}-c_{44})} \qquad (19)$$

comme $|\beta| = 2\,\pi f/v$, on peut réécrire l'expression de la pression en fonction de b et partant des constantes c_{ij}, Papadakis (1964).

A l'aide d'un ordinateur, on fait une double intégration en calculant d'abord la pression créée par l'élément $d\sigma$ du piston ensuite on étend à toute la surface du piston en notant chaque fois que, selon Musgrave, la normale à la surface d'onde s'écarte de la direction de propagation (vecteur Poynting) à cause de l'anisotropie du milieu.

Les corrections dues à la diffraction doivent être apportées à l'atténuation de l'onde elle-même. Cette perte de diffraction dépend de la distance normalisée $S = z\lambda/a$ (z distance du point considéré à la source, λ longueur d'onde, a diamètre de la source).

$$\alpha \text{ atténuation, } dB = \alpha \text{ mesuré} - \alpha_L, \text{ diffraction} \qquad (20)$$

Les figures 8 donnent les courbes de perte relative par diffraction en fonction de S, on note que le facteur d'anisotropie b influe beaucoup les pertes.

Le calcul de la vitesse de phase à partir du temps appelle une correction Δt.

$$t \text{ réel} = t' \text{ mesurée} + \Delta t \text{ correction} \qquad (21)$$

Δt décroit à mesure que la fréquence croit. Si l'on néglige cette correction, des erreurs notables peuvent être commises quant à l'interprétation de la vitesse en fonction de la fréquence.

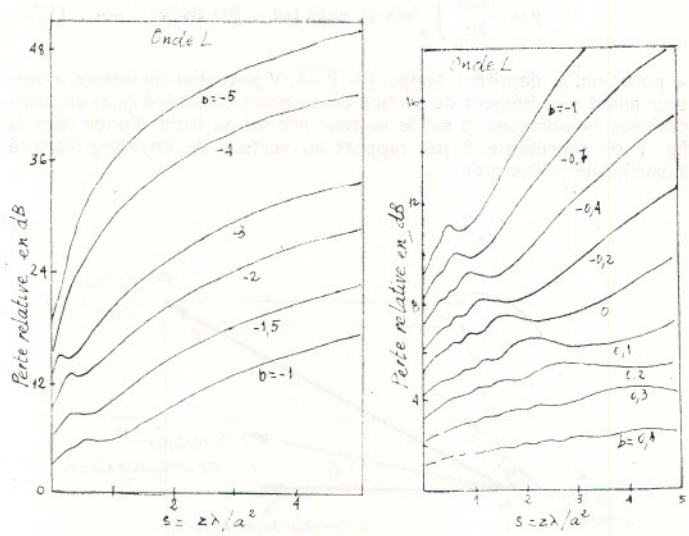


Fig. 8 a) et b). — Perte par diffraction pour un piston circulaire, (onde longitudinale le long des axes de symétrie) pour diverses valeurs du paramètre b, d'après Papadakis (1966).

Des études de l'influence de la diffraction des ondes transversales dans un milieu anisotrope reste à faire.

c Correction dans la technique ultrasonore par transmission : (deux traducteurs), si l'éprouvette est immergée dans un liquide à une certaine distance de l'émetteur, l'ouverture β du faisceau ultrasonore pour une source est :

$$\sin \beta = 1{,}22\ \lambda / a$$

λ longueur d'onde, a diamètre de la source.
Cet angle doit être tenue compte dans la zone de Frauenhofer. Fitch (1966) avait étudié cette influence en détail.

d Les pertes par insertion et par atténuation : doivent être aussi apportées (voir Brekhovskikh (1960).

3.7 Méthodes ultrasonores adaptées aux mesures sur les composites : Diverses versions de montages existent pour les matériaux isotropes. On peut les adapter aux composites.

a Technique par immersion : Elle est utilisée par Buvet (1960) Vinh (1965) Markham (1970) etc...

Elle permet des mesures de vitesse longitudinale. Par une incidence oblique appropriée, on transforme l'onde longitudinale en une onde transversale dans le corps. Mais cette onde ne peut avoir n'importe quelle polarisation. Si l'éprouvette est fortement hygroscopique l'utilisation de l'eau comme milieu adaptateur présente des inconvénients sérieux.

b Couplage direct des deux transducteurs sur l'éprouvette : On peut les coller mais les mesures seront très longues. Pour éviter le collage, on utilise des résines spéciales comme liaison (Dow 276V9 Blend 288) ou Aroclor, Polyphenyls chlorés Monsanto qui transmettent très bien les ondes transversales. On peut ainsi tourner très aisément les capteurs polarisés transversalement (Bourbion (1969) ; ceci est très commode pour les composites.

Les ondes transversales et longitudinales sont créées séparément par des capteurs polarisés différents.

c Utilisation d'un seul transducteur en émetteur récepteur : La méthode est utilisée par divers chercheurs (Mc Skimin (1964) avec succès.

Les variantes de montage sont nombreuses (*) nous ne pouvons les examiner ici, faute de place.

d Onde dans les plaquess et dans les directions orthogonales à l'épaisseur : Les méthodes citées ci-dessus permettent des mesures de constantes viscoélastiques dans le sens de l'épaisseur x_3. Dans les deux autres directions orthogonales x_1, x_2, il faut faire appel à des transducteurs parallépipédiques spéciaux (Meitzler A. (1962). Des couplages entre les ondes sont à redouter, ce qui rend l'interprétation délicate.

3.8 Onde stationnaire et onde progressive :

Nous ne pensons pas, vu l'état actuel des méthodes existantes, qu'on puisse prétendre que l'une de ces types d'onde est meilleure que d'autres sur le plan expérimental. Il faut se garder des affirmations hâtives.

Examinons rapidement les caractéristiques essentielles de chaque type d'onde.

a Onde stationnaire : Elle permet des solutions harmoniques simples dans les problèmes de propagation. L'onde étant mono-chromatique, elle ne se déforme pas dans le mil.eu ou plus précisément dans un demi-espace.

Malheureusement, dans un corps de volume limité, généralement des lames à faces parallèles, si l'onde est stationnaire et entretenue (de très grande durée) les échos parasites dus à des réflexions risquent de masquer complètement les mesures.

Une onde sinusoïdale en forme de rafales à flancs de montée et de descente raides et de courte durée provoque des transitoires prononcées dues aux transducteurs. Il y a donc aussi une déformation notable de l'onde reçue.

b Onde progressive : Bon nombre de chercheurs utilisent les impulsions brèves.

Théoriquement, celles-ci présentent, en admettant a priori que leur forme se conserve, un spectre de fréquence d'autant plus étendu que la durée est brève. A la limite, une impulsion de Dirac excite toutes les fréquences on pourrait alors craindre, la dispersion du milieu aidant, que l'onde reçue est une superposition d'ondes de diverses fréquences, et partant le dépouillement expérimental est impossible.

c Onde progressive par rafale d'ondes sinusoïdales : L'onde utilisée en réalité est un compromis entre les deux précédentes. On utilise des rafales d'onde sinusoïdale avec des enveloppes sous forme soit d'une demi-alternance de sinusoïde de période T, soit d'une courbe de Gauss, fig. 9. Nous avons procédé à la détermination du spectre de fréquence par l'intégrale de Fourier. D'une manière générale, le spectre de fréquence a une largeur de l'ordre de :

$$\Delta f = \frac{2}{T}$$

autour de la fréquence centrale f. (généralement la fréquence de résonance du transducteur piézoélectrique). De telles enveloppes d'onde ne favorisent donc pas forcément l'étalement du spectre.

Un compromis très satisfaisant est d'avoir de 5 à 10 oscillations dans une rafale. Les mesures ont été effectuées avec succès avec de telles ondes sur des matériaux composites à amortissement notable.

La forme de l'onde est correctement conservée sur le plan expérimental comme le prévoit la théorie. On peut donc dire que ce compromis permet des mesures correctes sans craindre l'influence de la dispersion

(*) Voir Vinh (1968) pour les détails.

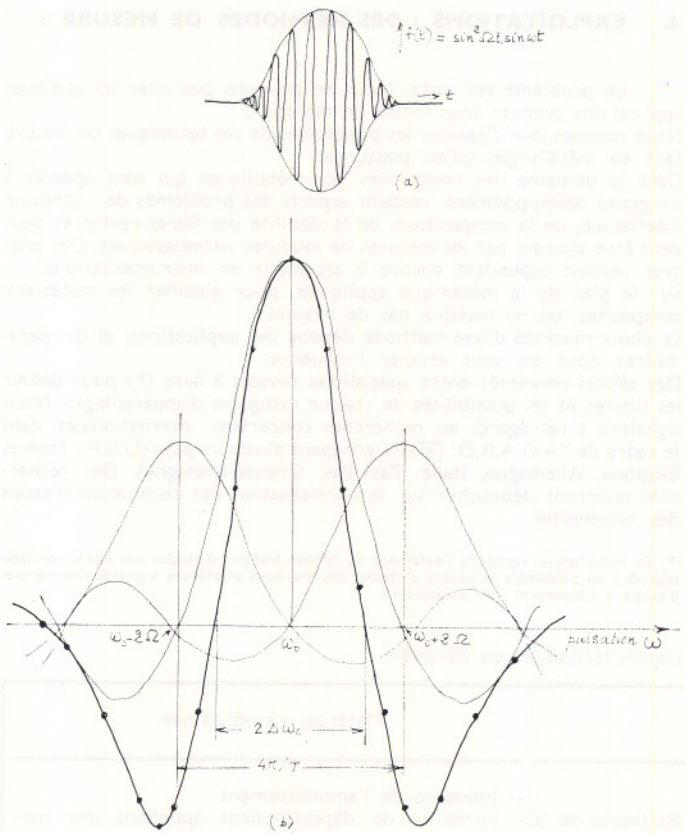


Fig. 9. — Rafales d'ondes progressives à forme appropriée en vue de réduire l'étendue du spectre de fréquence. Application aux mesures ultrasonores d'après Bourbion (1969).

a) Forme de l'onde émettrice $f(t) = \sin^2\Omega t \sin \omega t$

b) Etendue spectrale de f(t).

par le fait même que le spectre est étroit d'une part et que les constantes viscoélastiques varient relativement peu dans une telle gamme de fréquence (sauf dans le cas où l'on tombe au milieu de la zone de transition correspondant à un extrêma de l'amortissement.

d Résultats expérimentaux : Les mesures ultrasonores commencent à être utilisées dans les laboratoires de recherche spécialisé aux Etats-Unis et dans d'autres pays.

Signalons les mesures sur les composites lamellaires par Arsay J.R. et al. (1969). Il s'agit de matrice composée de résine phénolique et du carbone des fibres de bore ou du graphite à haut module dont les caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

On note que la vitesse longitudinale de l'onde parallèle aux fibres décroit avec la fréquence d'après la formule empirique :

$c = c_0 - \alpha\omega^2$ (c, c_0 vitesses, α paramètre de la parabole, ω pulsation).

La fig. 10 donne l'allure de la variation de la vitesse de phase en fonction de la fréquence.

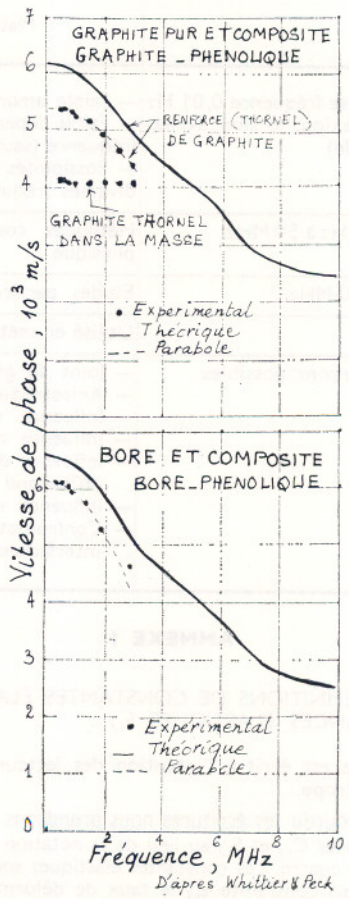
Les études de dispersion des impulsions se propageant dans les composites ont été effectuées par Whittier (1969) qui utilisait une plaque

Tableau (II) : Propriétés des composites phénolique-carbone d'après Whittier (1969).

Propriété	Composite		
	Sans fibre	Fibre de graphite	Fibre de bore
Masse volumique, g/cm²	1,43	1,42	1,48
Espacement des couches cm		0,0625	0,0625
Vitesse C_0, cm/μs			
Ultrasons	0,41	0,54	0,61
Théorie		0,619	0,652
α, cm-μs/rad²		3.10^{-4}	$5,5.10^{-4}$

de composite encastrée au bord. D'un côté on crée une onde de choc, de l'autre on mesure la déformation par un capteur capacitif. La forme de l'onde reçue est comparée avec la théorie, fig. 11.

Fig. 10. — Vitesses de phase (théorique et expérimentale) pour deux types de composite, d'après Whittier et Peck.



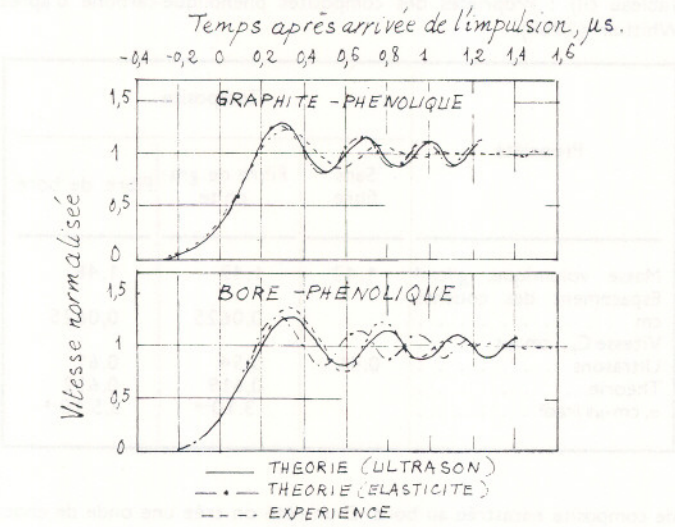


Fig. 11. — Vitesses de propagation (en variable réduite) en fonction du temps (théorie et expérience).

4. EXPLOITATIONS : DES MÉTHODES DE MESURE :

Le problème est vaste. Nous ne pouvons que citer ici quelques applications connues sous forme de tableau II.

Nous sommes loin d'épuiser les possibilités de ces techniques de mesure tant en métallurgie qu'en plasturgie.

Dans le domaine des composites non-métalliques qui sont appelés à un grand développement, certains aspects des problèmes de l'adhésion interfaciale, de la composition, de la stabilité des fibres renforcés peuvent être abordés par les mesures de modules viscoélastiques. Des progrès restent cependant encore à accomplir en instrumentations.

Sur le plan de la mécanique appliquée, pour qualifier les matériaux composites, on ne manque pas de moyens.

Le choix raisonné d'une méthode dépend des applications, et des paramètres dont on veut étudier l'influence.

Des efforts concertés entre spécialistes restent à faire (*) pour définir les limites et les possibilités de chaque catégorie d'appareillages. Nous signalons à cet égard, les recherches concertées internationales dans le cadre de l'A.G.A.R.D. OTAN groupant plusieurs pays (U.S.A., France, Belgique, Allemagne, Italie, Pays-Bas, Grande-Bretagne). Des recherches pourront déboucher sur la normalisation des techniques d'essais des composites.

(*) En métallurgie, signalons l'existence du comité français d'études des essais non destructifs ; en plasturgie le centre d'études des matières plastiques a dressé des normes d'essais à l'intention des utilisateurs.

Tableau III. — Utilisations de diverses techniques de vibration

	Matériau métallique	Matériau viscoélastique
Méthodes en basse fréquence 0,01 Hz à 50 000 Hz (flexion, torsion, excitation longitudinale)	— Faible amortissement — Faible dépendance des modules élastiques de la fréquence (sauf en haute température) — Possibilités de faire de mesures de vibration à diverses fréquences	— Influence de l'amortissement — Formules de dépouillement appellent des corrections — Dépendance des constantes viscoélastiques de la fréquence
Ultrasons 100 KHz à 50 MHz	Méthodes couramment utilisées en métallurgie physique	Détermination des limites supérieures des constantes viscoélastiques
Hypersons > 50 MHz	Etudes particulières en thermoélasticité	
Rayons X	Utilisé en métallurgie physique	
Quelques utilisations possibles	— Joint de grain (diffraction) — Anisotropie due aux modes d'élaboration — Influence des constituants du composite — Influence de la température — Influence de la pression hydrostatique ou des contraintes statiques sur les modules élastiques (effets du second et du troisième ordre) — Influence de la corrosion, du vieillissement — Confrontation des mesures avec les calculs de prévision des constantes viscoélastiques — Adhésion interfaciale.	

ANNEXE 1

RAPPEL DES DÉFINITIONS DE CONSTANTES ÉLASTIQUES C_{ij} ET DE COMPLAISANCES ÉLASTIQUES S_{ij} :

Cet annexe est écrit à l'intention des lecteurs non habitués à l'élasticité anisotrope.

Afin de ne pas alourdir les écritures nous prendrons la notation matricielle à deux indices C_{ij} et S_{ij} au lieu de la notation tensorielle qui en qui en comporte quatre. Les constantes élastiques sont définies comme ci-dessous avec σ_{ij} contrainte ε_{ij} le taux de déformation :

$$\begin{bmatrix}\sigma_{11}\\ \sigma_{22}\\ \sigma_{33}\\ \sigma_{23}\\ \sigma_{31}\\ \sigma_{12}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix}\varepsilon_{11}\\ \varepsilon_{22}\\ \varepsilon_{33}\\ \varepsilon_{23}\\ \varepsilon_{31}\\ \varepsilon_{12}\end{bmatrix} \qquad (1,1)$$

Dans la matrice de constantes élastiques les termes nuls sont dus à diverses considérations de symétrie.

Les complaisances sont définies par :

$$[\varepsilon_{ij}] = [S_{ij}] \cdot [\sigma_{ij}] \qquad (1,2)$$

forme qui est similaire à (I,1).
On passe des complaisances aux constantes élastiques et vice versa par :

$$S_{ij} = \Delta C_{ij} / \Delta C \; ; \quad C_{ij} = \Delta S_{ij} / \Delta S \qquad (I,3)$$

dans lesquelles ΔC_{ij} et ΔS_{ij} représentent des déterminants mineurs associés avec C_{ij} et S_{ij} respectivement et ΔC et ΔS les déterminants des matrices.
Des considérations supplémentaires de symétrie, selon les corps, ramènent dans (I,1) (1,2) 12 constantes à 9 (rhombiques) à 6 (trigonal, tétragonal) à 5 (orthotrope) à 3 (cubiques) constantes ou complaisances. Le lecteur pourra se référer aux traités de cristallographie et d'élasticité.

ANNEXE 2

RELATIONS ENTRE CONSTANTES ELASTIQUES C_{ij} ET LES MODULES D'YOUNG E_{ii} ET DE COULOMB G_{ij} ET DES NOMBRES DE POISSON ν_{ij} :

Certains mécaniciens préfèrent encore les modules d'Young et de Coulomb ainsi que le nombre de Poisson aux constantes élastiques C_{ij} lesquelles sont particulièrement commodes dans l'étude de propagation d'ondes.
Rappelons que l'utilisation des modules E_{ii}, G_{ij} et de ν_{ij} est possible seulement pour des corps dont la symétrie est plus grande ou au moins égale à la symétrie orthorhombique. Dans l'annexe I, si nous désignons par A_c la matrice $3x3$ de C_{11} à C_{33} les formules de passage sont les suivantes :

$$A_c \begin{bmatrix} 1 \\ -\nu_{12} \\ -\nu_{13} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_{11} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} ; \; A_c \begin{bmatrix} -\nu_{21} \\ 1 \\ -\nu_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ E_{22} \\ 0 \end{bmatrix} ; \; A_c \begin{bmatrix} -\nu_{31} \\ -\nu_{32} \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ E_{33} \end{bmatrix}$$

$$\text{avec } A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}$$

$$G_{23} = C_{44} \; ; \; G_{31} = C_{55} \; ; \; G_{12} = C_{66}$$

Par ailleurs on a les égalités suivantes :

$$\frac{\nu_{12}}{E_{11}} = \frac{\nu_{21}}{E_{22}} \; ; \; \frac{\nu_{23}}{E_{22}} = \frac{\nu_{32}}{E_{33}} \; ; \; \frac{\nu_{31}}{E_{33}} = \frac{\nu_{13}}{E_{11}}$$

BIBLIOGRAPHIE

ALEXANDROV (1956). — Kristallografiya vol. 1, p. 138, voir aussi Hearmon (1961) pp. 80-81.
AVEROUS M. (1969). — « Glissement et distorsion des fibres des polyamides 6,6 soumises au tordage lent à longueur constante » Cahier du groupe Français de Rhéologie, n° 1, Tome II, pp. 57-71.
ARSAY J.R., URZENDOWSKI S.R., GUENTHER A.H. (1968). — « Ultrasonic and thermal studies of selected plastics, laminated materials and metals ». Air Force Weapons Laboratory, Kirtland AFB, N. Mex. AFWL - TR - 67-91. Janvier.
AZOU P. (1968). — « Propagation des ondes élastiques dans les milieux anisotropes et hétérogènes ». Journées sur les ultrasons. Revue de métallurgie, pp. 11 à 20.
BALL G. et SALYER I. (1964). — « Development of a viscoelastic composition having superior vibration damping capability ». Journ. Acoust. Soc. Amer. Vol. 30, n° 4, Avril, pp. 663-673.
BERGMANN L. (1957). — « Z. Naturforsch. 12a p. 229.
BHAGAVANTAM S. et BHIMASENACHAR J. (1949). — Proc. Ind. Acad. Sc. A 20, p. 298.
et SURYANARAYANA D. (1949). — Acta Cryst. Vol. 2 p. 21.
BIOT M.A. et POHLE F.V. (1964). — « Validity of thin plate theory in dynamic viscoelasticity ». Journ. Acoust. Soc Amer. Vol. 36, n* 6, juin pp. 1110-1117.
BOURBION (1969). — « Contribution à l'étude de la propagation des ondes viscoélastiques dans les matériaux composites anisotropes. Thèse de doctorat de 3e cycle à paraître.
— (1969) Conférence des journées d'études du G.A.M.I. sur les matériaux composites du 20-11.
BORGNIS F.E. (1955). — Phys. Rev. Vol. 98 pp. 1000.
BRADFIELD G. (1960). — « Measurement of elasticity using mechanical waves » dans ouvrage «Physical examination of metals » édité par Chalmers et Quarrel chez Edward Arnold. Londres p. 559.
BREKHOVSKIKH L.M. (1960). — «Waves in layered media Academic Press. New York, pp. 30-31.
BUVET R. (1960). — « Propriétés mécaniques et thermiques des polymères à l'état solide. Thèse de doctorat, Paris.
DATE E.H.F. et ANDREWS K.W. (1969). — « Anisotropic and composition effects in the elastic properties of polycristalline metals » Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) série 2 vol. 2. pp. 1373-1381.
FERRY J.P. (1961). — « Viscoelastic properties of polymers John Wiley and sons.
FITCH C.E. (1966). — « New methods for measuring ultrasonic attenuation ». Journ. Acoust. Soc. Amer. Vol. 40. N° 3, novembre pp. 989-997.
FORSTER F. et KOSTERW. (1958). — Naturwissenchaften. vol. 25, p. 435.
GIET A. et SORIN P. (1964). — « Mesure du module d'élasticité des matériaux par la méthode pendulaire. Journées du GAMI sur les essais mécaniques et physiques des matériaux viscoélastiques.
HEARMON R.S.F. et ADAMS (1952). — Brith. J. Appl. Phys. vol. 3, p. 1950.
HEARMON R.S.F. (1961). — « An introduction to applied anisotropic elasticity ». Oxford University Press.
KE T. S. (1947). — Phys. Rev. Vol. 71, p. 533.
LAMICQ P. (1965). — « Mesure des caractéristiques des fils de verre bobine noyés dans la résine ».
Rapport de recherche I.S.M.C.M. document non publié.
L'HERMITE R. (1969). — « Méthodes générales d'essai et de contrôle en laboratoire (mesures géométriques et mécaniques). Edition Eyrolles, Paris. pp. 616-637.
LORD A.E. (1965). — « Geometric diffraction los in longitudinal and shear wave attenuation measurements in an anisotropic half space ». Jour. Acoust. Soc. Amer. vol. 39, n° 4, pp. 650-662.
LONSDALEK (1942). — Acta Cryst. vol. 1, p. 320.
Mc CRUM, READ B.F. et WILLIAMS G. (1967). — « Anelastic and dielectric effects in polymeric solids ». John Willey and sons. pp. 186-206.
Mc. SKIMIN H.J. (1964). — « Ultrasonic methods for measuring the mechanical properties of liquids and solids » dans Ouvrage « Physical Acoustics » de MasonW. édité par Academic Press. pp. 272-330.
MARKHAM M.F. (1970). — « The NPL ultrasonic tank its uses in polymer and fiber composite testing ». Symposium on composite materials de l'A.G.A.R.D. Paris 2 avril (à paraître).
MEITZLER A. (1962). — « Selective attenuation of elastic wave motions in strips of polycristalline metals Journ. Acoust. Amer. Vol. 34, n° 4, avril, pp. 444-454.
MIYAGAWA M., SHIBAYA Y.,WEDA M. (1969). — « Measurement of modulus of rigidity G by means of twisted square plates. Journ. Soc. Mec. Eng. vol. 12, n° 53, pp. 996-1002.
MUSGRAVE M.J.P. (1954) (1961). — Proc. Roy. Soc. A 226 p. 339.
(1961). — « Elastic waves in anisotropic media » article dans « Progress in solid mechanics » de Sneddon et Hill. North Holland Edit. pp. 61-85.
MONTGOMERY D.J. et MILLOWAYW.T. (1962). — Textile research vol. 22, p. 929.
PLENARD E. (1958). — « Thèse de docteur-ingénieur. Paris.
PAPADAKIS E. (1964). — « Diffraction of ultrasound radiating into an elastically anisotropic medium. Journ. Acoust. Soc. Amer. Vol. 36, n° 3, mars p. 414.
(1966). — Ultrasonic diffraction loss and phase change in anisotropic materials. Journ. Acoust. Soc. Amer. Vol. 40, n° 4, octobre pp. 863-876.
(1968). — Variation of ultrasonic grain-scattering factors with velocity. Journ. Acous. Soc. Amer. vol. 43, n° 4 pp. 876-879.
SAYEGH G. (1969). — « Détermination des propriétés viscoélastiques des bétons bitumineux par vibrations longitudinales ». Cahier Groupe Français Rhéologie, n° 1, tome II,, pp. 107-126.
SEKI H., GRANATO A., et TRUELL T. (1956). — Journ. Acoust. Soc. Amer. vol. 28, p. 230.
THIELEMAN W. (1945). — F.G.H. Rep. n° 150-19 Ministry of aircraft production transation T.I.B.T. 3148.
(1950). — N.A./C.A. Tech. Memorandum 1263.
THURSTON R.N. (1964). — «Wave propagation in fluids and normal solids » dans ouvrage « Physical Acoustics de W. Mason Academic Press, p.p 2-109.
TOKITA N. (1956). — J. Poly. Sc. vol. 20, p. 515.
VINH T. (1963). — « Sur la détermination du module complexe de Young et de l'amortissement des matériaux viscoélastiques par flexions alternées ». Mémo. Artillerie Frse. 4e Fasc.
(1965). — Rapport D.G.R.S.T. sur la détermination des propriétés viscoélastiques des matériaux par ultrasons.
(1969). — « Vibrations stationnaires et non stationnaires des corps viscoélastiques - Détermination des modules complexes » chapitre V dans ouvrage « La Rhéologie de B. Persoz édité par Masson. »
VOIGT W. (1910). — Lehrbuch der kristallphysik Leipzig Teubner.
WATERMAN P.C. (1959). — « Phys. Rev. vol. 113, p. 1240.
WHITTIER J.S., PECK J.C. (1969). — « Experiments on dispersive pulse. Propagation in laminate composite and comparison with theory. Journ. Appl. Mech. vol. 36 Série E n° 3, pp. 485-490.
WHITNEY J.M. (1967). — « Expérim. Mech. Vol. 7 p. 447.
WITT R.K., HOPPMANNWH. et BUXBAUM R.S. (1953). — Bull. Amer. Soc. Test Mat. Mat. n° 194, p. 53.
WOOSTERW.A. (1949). — A text book on crystal physics cambridge University Press.
WHRIGHT S.J. (1930). — Proc. Roy. Soc. vol. 126, p. 613.

INTERVENTION DE M. PHAM

QUESTION — Quels sont les inconvénients pour la détermination du module de Young par compression (appareil d'Höppler : consistomètre).
— Répartition des contraintes dans le matériau comportant des microsphères.

REPONSE — **M. Pomey** — On peut signaler les expériences de Mesnager pour la répartition des contraintes.
M. Vinh — Pour la première question, je ne pense pas qu'un essai de poinçonnage puisse permettre d'atteindre le module d'Young. Il s'agit plutôt d'un essai de fluage.

INTERVENTION DE M. TRUCHASSON

QUESTION — Dans la traction simple d'un matériau sandwich n'est-il pas plus logique d'admettre **aux limites** un déplacement égal, plutôt qu'une contrainte égale ?

REPONSE — Les conditions limites précisées ne sont pas suffisantes pour assurer un contact parfait (idéal). M. Truchasson soulève le problème des modules de Voigt (déplacement égal) et des modules de Reuss (contrainte égale).

INTERVENTION DE M. MOUGEY

QUESTION — Lorsque l'on veut procéder à des mesures d'extensométrie sur des matériaux genre résine de fibres de verre (hélices d'avions) quelle est la précision que l'on peut attendre sur le module d'Young pour que les mesures soient représentatives ?

REPONSE — 1 % environ.

INTERVENTION DE M. SIRIEMS

QUESTION — Dispersion des composantes des matrices d'anisotropie.

REPONSE — La dispersion des mesures est liée aux couches de résine interposées entre les traducteurs (émetteur et récepteur) et l'éprouvette. On effectue une vingtaine de mesures à chaque essai.

INTERVENTION DE M. CHERET

QUESTION — Je souhaite avoir quelques précisions sur la pratique des mesures des vitesses de propagation (mesure des temps de transit, fluide de couplage utilisés en ondes transversales, effort de contact entre palpeurs et échantillon, durée d'attente avant la mesure, fréquence ultrasonore appareil à ultrasons).

REPONSE — On mesure le temps séparant les crêtes maximum des signaux recueillis avant et après interposition de l'éprouvette. Le fluide de couplage est une résine Acroclor (Monsanto). En ondes transversales les mesures d'amplitudes sont influencées par les pressions exercées par les palpeurs ainsi que par la durée d'attente avant la mesure (ces facteurs étant d'ailleurs liés). Appareil à ultrasons, générateur Hewlett-Packard.

Mesures du module d'Young d'éléments filiformes

G. Verchery

Centre des matériaux - Ecole des Mines de Paris
(Corbeil - Essonne)

La communication décrit le principe théorique et le dispositif expémimental d'une mesure statique du module d'Young de fibres ou d'éléments perforés.
On présente quelques résultats obtenus pour des fibres de tungstène, bore, carbure de silicium. La méthode est basée sur les flambage en forme d'élastique plane inflexionnelle d'une fibre de section circulaire. Le module est déterminé par la résolution graphique d'un système d'équations transcendantes. La principale source d'erreur de cette méthode, rapide et peu onéreuse, réside dans la mesure du diamètre de la fibre.

1. DESCRIPTION DES FIBRES CÉRAMIQUES CONTINUES DU TYPE B, SiC, borsic.

1.1 Morphologie (fig. 1 et 2)

Ce sont des matériaux polyphasés obtenus par dépôt en phase vapeur sur un substrat de tungstène, dans un ou plusieurs réacteurs. Le filament de tungstène a un diamètre de l'ordre de 10 μ. La fibre terminée a un diamètre de l'ordre de 100 μ. Sur une section transversale, on peut déceler les contours correspondant aux diverses étapes du dépôt — contours entre zones de même nature dans le cas des fibres de bore ou de carbure de silicium, ou entre zones de natures différentes dans le cas du « borsic » (fibre de bore gainée de quelques μ de carbure de silicium). La zone centrale correspondant au substrat initial est complexe : le tungstène, dans le cas des fibres de bore par exemple, est passé à l'état de borures.

Les dépôts sont amorphes aux rayons X. Pour le bore, le dépôt est formé de cristallites d'environ 50Å.

Fig. 1. — Coupe d'une fibre.

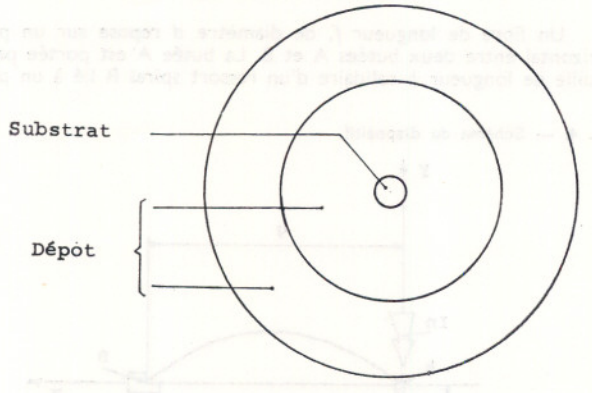
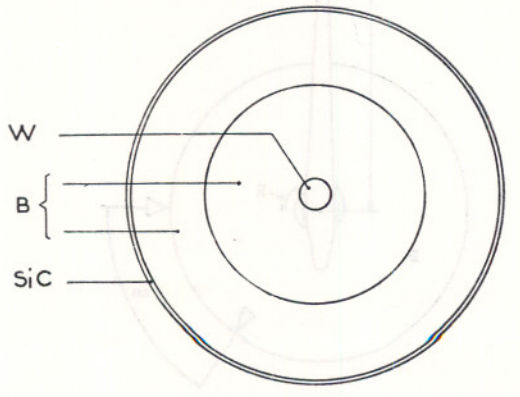


Fig. 2. — Coupe d'une fibre de Borsic.



1.2 Propriétés mécaniques.

La texture des dépôts permet de les considérer comme mécaniquement isotropes.

Pour le substrat, transformé chimiquement, et de nature plus ou moins bien connue, il est difficile de faire des hypothèses parfaitement justifiées. Mais on verra que l'importance de cette zone est faible.

Les interfaces — du moins celles entre les diverses couches de dépôts — peuvent en première approximation être considérées comme mécaniquement parfaites, c'est-à-dire transmettant les efforts et les déplacements.

Enfin le comportement global des fibres céramiques est purement élastique : le domaine élastique s'étend jusqu'à la rupture.

2. CYLINDRES COMPOSÉS EN FLEXION.

Les problèmes de flexion, extension, torsion d'une barre prismatique formée de plusieurs matériaux délimités eux-mêmes par des surfaces cyclindriques de même génératrice que le prisme ont été résolus par des auteurs russes (Muskhelishvili (1), Lekhnitskii (2)). Je rappellerai les résultats pour la flexion dans le cas où les matériaux sont isotropes, de modules d'Young différents mais de même coefficient de Poisson.

Il suffit en fait dans les intégrales définissant l'axe neutre, les axes principaux d'inertie, l'inertie, de pondérer chaque point par le module d'Young correspondant.

L'axe neutre coupe donc la section droite au centre de gravité pondéré Si nous prenons l'origine O en ce point, les axes Ox et Oy dans le plan de la section droite, il est tel que :

$$\iint E x \, dxdy = \iint E y \, dxdy = 0$$

$$E = E(x,y)$$

On prend de même Ox et Oy suivant les axes principaux d'inertie, de sorte que :

$$\iint E \, xy \, dxdy = 0$$

L'inertie principale suivant Oy est alors :

$$I_y = \iint E \, x^2 \, dxdy = \sum_i E_i \iint_{S_i} x^2 \, dxdy$$

Avec ces notations, la courbure au point z créée par un couple et un effort appliqués aux extrémités est donnée par la loi habituelle :

$$\frac{1}{R(z)} = \frac{\mathcal{M}_f(z)}{I_y}$$

où $\mathcal{M}_f(z)$ est le moment total.

On peut faire une remarque supplémentaire :

Si les coefficients de Poisson sont différents, la correction à cette formule est faible, mais la prise en compte de cette différence revient dans tous les cas à augmenter l'inertie I_y.

Ces considérations permettent donc de définir un module apparent pour le cylindre composé, défini par :

$$E = \frac{I_y}{I}$$

où $I = \iint x^2\, dxdy$ est l'inertie géométique.

Ce module en flexion est pour une fibre :

$$E = E_D \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right]^2 + E_S \left(\frac{r}{R}\right)^2$$

2R diamètre de la fibre est de l'ordre de 100 μ
2r diamètre du substrat est de l'ordre de 13 μ
E_D et E_S sont les modules du dépôt et du substrat et $E_S \leqslant E_D$.

Ce module apparent en flexion est peu différent du module du dépôt E_D ou du module en traction E_T (voir (1)).

$$E_T = E_D \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)\right]^2 + E_S \left(\frac{r}{R}\right)^2$$

En confondant E et E_D on fait une erreur de l'ordre de

$$\left|\frac{\Delta E}{E}\right|_1 = 2{,}5\,\%$$

En confondant E et E_T on fait une erreur de l'ordre de

$$\left|\frac{\Delta E}{E}\right|_2 = 1{,}5\,\%.$$

3. L'ÉLASTIQUE PLANE (fig. 3).

L'élastique plane est la forme de flambage d'une poutre. Dans le cas d'une fibre où de grands déplacements sont permis par le grand domaine élastique, on peut différencier nettement cette forme d'un arc de cercle ou d'un arc de parabole.

L'équation donnant la courbure s'écrit :

$$\frac{d\theta}{ds} = -\gamma T.$$

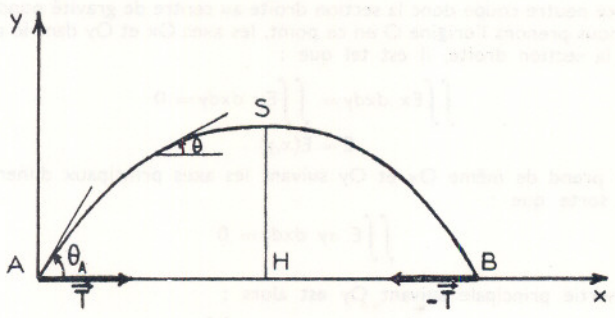


Fig. 3. — Schéma de l'élastique plane.

θ étant l'angle de l'élément ds avec Ox
T étant suivant Ox.

En dérivant cette équation on obtient une équation de type pendulaire :

$$\frac{d^2\theta}{ds^2} + \frac{EI}{T} \sin\theta = 0$$

L'intégration de cette équation sous sa forme complète (pour de grands angles θ) est classique et se fait par des fonctions elliptiques. Voir Love (3).

Avec les notations suivantes :

$$\alpha^2 = \frac{EI}{T}$$

$$k = \sin\frac{\theta_A}{2}$$

$$K(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2\varphi}}$$

$$E(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - k^2 \sin^2\varphi}\, d\varphi$$

intégrales elliptiques de 1re et 2e espèce.

on a :

1. — $\widehat{AB} = f = 2\alpha K(k)$
2. — $\overline{AB} = g = -2\alpha\, K(k) + 4\alpha\, E(k)$
3. — $HS = h = 2\alpha k$

On cherche à connaître α. On peut mesurer avec précision très facilement $\widehat{AB}$ et $\overline{AB}$, plus difficilement HS et θ_A.

On calcule donc α à partir du système (1) et (2) en éliminant k.

$$\frac{\overline{AB}}{\widehat{AB}} = \frac{g}{f} = \frac{2E}{K} - 1$$

$\frac{\alpha}{f} = \frac{\pi}{2K}$ est porté en fonction de $\frac{g}{f}$ (fig. 5)

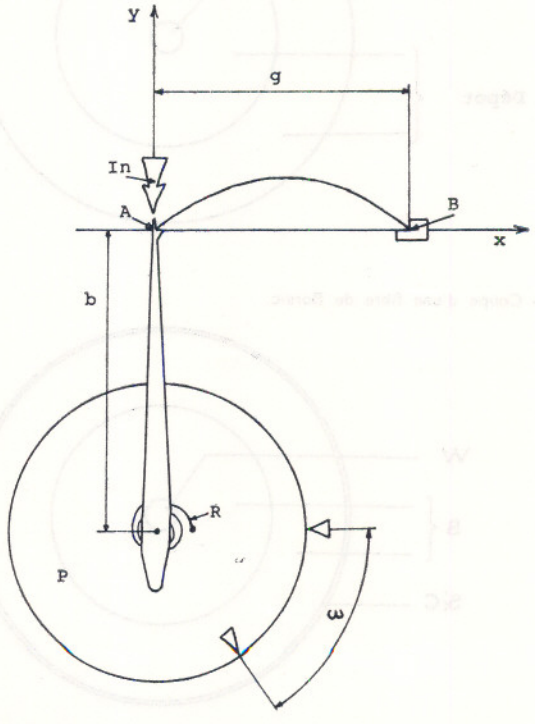
f et g fournissent $\frac{\alpha}{f}$ puis α et enfin E par :

$$E = \frac{\alpha^2 T}{I} = \frac{64\alpha^2 T}{\pi d^4}$$ où d est le diamètre de la fibre.

4. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL (fig. 4).

Un fibre de longueur f, de diamètre d repose sur un plateau horizontal entre deux butées A et B. La butée A est portée par une aiguille de longueur b solidaire d'un ressort spiral R lié à un plateau

Fig. 4. — Schéma du dispositif.



gradué P. La rotation de P d'un angle ω permet de maintenir la butée A en face d'un index I*n*. La butée B peut se déplacer suivant A*x*. Pendant la mesure, on immobilise B à une distance *g* de A. On mesure *g* et l'angle de rotation ω du ressort, de constante C pour connaître la force $T = \frac{C\omega}{b}$. Dans le dispositif construit

$$\frac{C}{b} = 5{,}95.10^{-6} \text{ N/degré.}$$

et les valeurs de *f*, *g*, ω, *d*, typiquement de l'ordre de 15 cm, 10 cm, 300°, 100 μ.

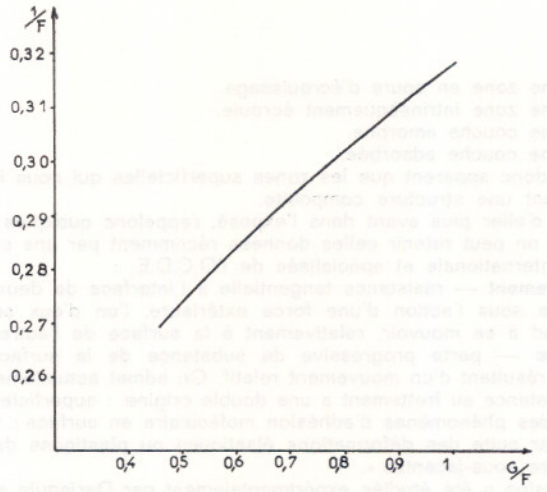


Fig. 5. — Diagramme de résolution.

5. DISCUSSION - RÉSULTATS

La principale source d'erreur réside dans le diamètre qui figure en d^{-4} dans E. Cette circonstance ne justifie pas un calcul plus précis que le calcul graphique adopté.

Nous avons trouvé des valeurs du module de fibres réfractaires ou métalliques en accord avec nos mesures dynamiques (propagation d'ultrasons) ou avec la littérature.

	kg/mm²	hba
W	35 500	35 000
SiC	48 000	47 000
B	43 500	42 500

REFERENCES :

(1) Mushhelishvili. Some basic problems of the mathematical theory of elasticity. Chap. 23, 24, 25.

(2) Lekhnitskii. Anisotropic plates. Chap. 3.

(3) Love. A treatise on the mathematical theory of elasticity. Chap. 19.

Frottement et usure de certains matériaux composites

J. Blouet
Ingénieur I.S.M.C.M.
Laboratoire de Mécanique des Surfaces - I.S.M.C.M.

E. Sztrygler
Ingénieur I.S.M.C.M.
Directeur Technique du G.R.I.F.

Les matériaux homogènes ayant fréquemment une résistance à l'usure insuffisante, très tôt les expérimentateurs et techniciens se sont orientés vers la fabrication et l'utilisation de matériaux composites en vue de résoudre certains problèmes de mécanique des surfaces. On admet à l'heure actuelle que le frottement a une double origine : superficielle et volumique. Des considérations souvent empiriques ont guidé les travaux des utilisateurs lorsqu'il s'est agit d'incorporer des charges à différents matériaux plastiques tels que le P.T.F.E., les polyamides... Jusqu'à ces dernières années les fibres jouant le rôle de charge avaient une orientation aléatoire. Récemment certains travaux ont porté sur l'orientation des fibres par rapport à la direction du glissement. Des exemples expérimentaux provenant des laboratoires du G.R.I.F. et de l'I.S.M.C.M. mettent en valeur le rôle que peut jouer le facteur structure du matériau lors du frottement et l'intérêt qu'il faut accorder à la nature de la charge incorporée. Récemment certains travaux expérimentaux se sont orientés vers la création de couches complexes dans lesquelles interviennent des matières plastiques et des métaux.

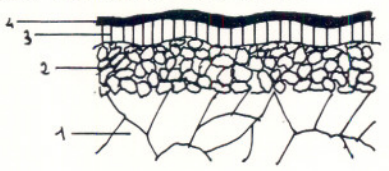
INTRODUCTION

Dans un grand nombre de problèmes de mécanique des contacts il s'est avéré que les matériaux homogènes n'avaient pas les qualités suffisantes pour permettre la construction d'organes devant résister au frottement et à l'usure, c'est pourquoi les ingénieurs et les chercheurs se sont orientés très tôt vers l'utilisation et l'étude de matériaux composites et polyphasiques.
C'est ainsi par exemple que le comportement au frottement du P.T.F.E. pur contre un métal à des vitesses dépassant quelques dizaines de centimètres par seconde est très décevant, les surfaces se détériorant notablement et l'usure atteignant des valeurs incompatibles avec un fonctionnement satisfaisant des organes. Le comportement de ce matériau a pu être amélioré en y incorporant différentes charges : certaines étant autolubrifiantes et les autres étant destinées à augmenter ses caractéristiques mécaniques. De même on peut rappeler parmi tant d'autres, les exemples suivants : freins d'automobiles, réalisés à partir de conglomérats formés d'amiante avec des charges minérales ou métalliques diverses et un liant organique ; paliers constitués par des métaux composites du genre régule.
En raison de leur importance industrielle, les plastiques chargés (de produits métalliques ou minéraux) ont fait l'objet de nombreuses études traitant de la nature des charges, de leur pourcentage et même récemment de leur orientation. Par ailleurs, pour mieux illustrer la complexité des problèmes qui se posent on examinera quelques cas de frottement et d'usure des métaux dans lesquels la structure joue un rôle important. Un nouveau domaine de travail apparaît dans la tendance à associer les qualités respectives des matériaux plastiques et métalliques.

1 GENERALITES

Le point qu'il convient de noter tout particulièrement est que les problèmes de frottement et d'usure mettent en jeu essentiellement les surfaces et plus précisément les interfaces et les couches superficielles des corps en contact.

Fig. 1. — Couches superficielles d'une surface.



La figure (1) montre comment se présente une surface (1). En allant de l'intérieur d'un corps métallique vers l'extérieur, on peut distinguer successivement quatre couches :

1) Une zone en cours d'écrouissage.
2) Une zone intrinsèquement écrouie.
3) Une couche amorphe.
4) Une couche adsorbée.

Il est donc apparent que les zones superficielles qui nous intéressent ont une structure composite.
Avant d'aller plus avant dans l'exposé, rappelons quelques définitions ; on peut retenir celles données récemment par une commission internationale et spécialisée de l'O.C.D.E. :
« **Frottement** — résistance tangentielle à l'interface de deux corps lorsque sous l'action d'une force extérieure, l'un d'eux se meut ou tend à se mouvoir, relativement à la surface de l'autre ».
« **Usure** — perte progressive de substance de la surface d'un corps résultant d'un mouvement relatif. On admet actuellement que la résistance au frottement a une double origine : superficielle, par suite des phénomènes d'adhésion moléculaire en surface ; volumique par suite des déformations élastiques ou plastiques dans les couches sous-jacentes ».
L'adhésion a été étudiée expérimentalement par Derjaguin et Abrikosova (2) et théoriquement par Lifshitz (3).
Bowden et Tabor (4) ont placé l'adhésion à la base de leur célèbre théorie de cisaillement des jonctions : pour eux, le frottement consiste en une succession de jonctions des aspérités (constituant de véritables microsoudures à froid) suivies de cisaillement provoqué par les efforts tangentiels ; de plus, ils notent que la déformation peut intervenir lorsqu'un frotteur dur laboure la surface antagoniste.
Dans l'étude du frottement de roulement de caoutchouc, Tabor (5) a montré que ce frottement dépendait des pertes par hystérésis. Dans le cas des métaux, Barquins et Courtel (6) ont mis en évidence un mécanisme lié à la déformation plastique. L'influence du système cristallin et de l'orientation a été étudié par Gwatmey et Bailey (7) ainsi que par Buckley (8). Le rôle important joué par l'orientation cristalline permet de prédire l'intérêt de la fibration.
La complexité des mécanismes qui produisent l'usure rend quelque peu arbitraire une classification rigide ; nous présentons celle de Burwell (9) :

a) **Usure par adhésion**

C'est un type d'usure fondamental, intimement lié au frottement direct et inévitable. Sa définition précise fait intervenir une conception déterminée du phénomène de formation et de rupture des jonctions de frottement. D'après Bowden et Tabor cette rupture, du fait de la solidité des soudures, peut s'effectuer sous la surface du matériau le plus mou, et entraîner ainsi une séparation de matière de ce dernier. Pomey (10) en faisant appel au principe de plasticité adiabatique en a donné une explication originale.
Archard (11), Burwell et Strang (12) ont donné une loi quantitative applicable à l'usure par adhésion :

$$V/L = \frac{K\,Q}{Ph}$$

V — volume usé ;
L — distance parcourue ;
Q — charge ;
Ph — pression de fluage ;
K — coefficient d'usure.

b) **Usure par abrasion**
C'est un des effets de chariotage d'une surface molle par une surface dure ou par des particules dures prises entre les surfaces.
c) **Usure par corrosion**
Ce type d'usure, qui se révèle très nocif dans le cas du frottement de glissement, se produit lorsqu'une ambiance corrosive donne avec une surface un produit de réaction qui est ultérieurement éliminé par le frottement.
d) **Usure par fatigue**
La fatigue de surface est causée principalement par le roulement sous forte charge et les déformations correspondantes. La fatigue de surface peut avoir une origine thermique.

2 FROTTEMENT DES MATIERES PLASTIQUES CHARGEES

Les matières plastiques chargées comptent parmi les matériaux qui sont appelés à un grand développement en mécanique des surfaces. Les expérimentateurs et les ingénieurs ont imaginé et étudié un très grand nombre de produits en vue de résoudre quelques problèmes particuliers. Il faut reconnaître que, dans un très grand nombre de cas, les résultats obtenus du point de vue du frottement et de l'usure sont remarquables. Parmi les considérations empiriques qui ont conduit à l'incorporation de charges, on peut noter les suivantes :
a) Accroissement des propriétés mécaniques globales, en particulier du module d'élasticité, tout en gardant éventuellement une bonne incrustabilité c'est-à-dire la possibilité d'insérer dans les parties molles des débris d'usure durs.
b) Evacuation des calories de la zone de contact dans le but de diminuer et de régulariser la température superficielle.
c) Obtenir un produit autolubrifiant en accordant une grande attention à la couche transférée.
d) Polissage de la surface antagoniste c'est-à-dire une certaine abrasivité pour obtenir l'état de surface le plus favorable.
e) Orientation et dimensionnement des fibres incorporées pour avoir la meilleure résistance à l'usure.

2.1 Cas du P.T.F.E. chargé

Cette matière plastique aux propriétés de frottement remarquables a fait l'objet de nombreuses études de frottement, et nous citerons plus particulièrement celle de O'Rourke (13).
Une conclusion intéressante de cette étude, est à notre avis, que le taux de charge incorporée a une importance sur le facteur « P.V. limite » et surtout sur le taux d'usure. Par exemple pour le bronze (fig. 2), le pourcentage optimal est compris entre 65 et 70 % ; le taux d'usure K est multiplié par un facteur au moins égal à 3 si le taux de bronze est inférieur à 60 % ou supérieur à 75 %.
De même, des essais que nous avons réalisés avec du P.T.F.E. chargé de fibres de verre, frottant sur de l'acier X C 38, ont montré que les différences pouvaient être importantes, suivant que le taux de charge est de 15 ou 25 %.
A une vitesse linéaire de 5,5 m/s, un frotteur en P.T.F.E. chargé est appliqué sur une piste de diamètre 120 mm, animée d'un mouvement de rotation continue avec une charge normale croissante afin de déterminer le facteur « P.V. limite ». Le frotteur a la forme d'un patin, de telle sorte que la surface de contact soit constante au cours de l'essai et égale à 250 mm². Sous une charge de 45 daN, après une demi-heure de fonctionnement, nous avons trouvé une usure de 170 mg pour le frotteur en P.T.F.E. chargé de 15 % de fibres de verre, et une usure de 380 mg pour le frotteur contenant 25 % de fibres de verre.
Il faut malgré tout signaler que de telles différences sont observées dans des conditions de frottement très sévères. Sous faible charge, les différences s'atténuent considérablement.

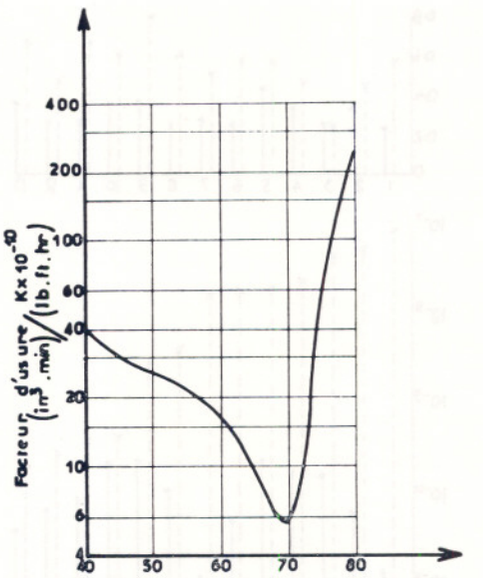


Fig. 2. — Variation de K en fonction du pourcentage de bronze d'après O'ROURKE.
Pourcentage de bronze (en poids)

2.2 Cas des polyamides 11

Des essais effectués, en liaison avec la Société Aquitaine-Organico sur différentes nuances de Rilsan (polyamide 11), ont mis en évidence l'accroissement des caractéristiques de frottement dû à l'incorporation de charges.

De très nombreuses nuances de Rilsan ont fait l'objet d'essais sur Tribomètre en faisant varier les différents paramètres du frottement : vitesse, charge normale, lubrification, état de surface, température, mode de contact. Les charges incorporées au Rilsan sont très variées, et nous citerons quelques exemples de charges utilisées pour des nuances industrielles : graphite, bisulfure de molybdène, fibres de verre + graphite, bronze + bisulfure de molybdène.

Du point de vue « P.V. limite », c'est-à-dire en conditions sévères de frottement à sec, Sztrygler (14) a mis en évidence l'intérêt d'un pourcentage élevé de fibres de verre. Par contre les matériaux chargés en éléments lubrifiants (graphite ou bisulfure de molybdène), n'ont pas un comportement très différent de celui des matériaux purs.

Le facteur « P.V. limite » exprimé en daN/mm² . mm/s, dans les conditions spécifiques d'essais, est de 180 pour le Rilsan sans charge, et de 420 pour le Rilsan chargé de fibres de verre, la vitesse de glissement étant de 1 m/s.

Les coefficients de frottement sont également considérablement diminués par l'incorporation de fibres de verre, puisqu'à cette vitesse de 1 m/s sous une charge de 15 daN (surface de contact 250 mm²), le coefficient de frottement est de 0,26 pour le Rilsan chargé de fibres de verre, valeur relativement faible en frottement à sec. Dans ces mêmes conditions, le coefficient d'usure (exprimé en $\frac{mm^3}{daN.\,Km}$) est de 0,71 pour le Rilsan pur, et extrêmement faible pour le Rilsan chargé fibres de verre : $< 0{,}01$.

D'autres essais effectués sur des bagues en matière plastique simulant le fonctionnement d'un coussinet, ont par contre mis en évidence l'intérêt du Rilsan chargé bronze plus MoS2, l'évacuation des calories étant parfaitement réalisée avec un tel matériau.

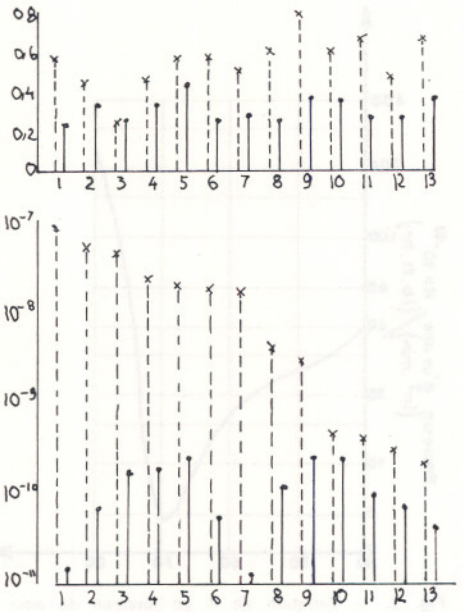


Fig. 3. — Effet du renforcement par les fibres de carbone sur le frottement et l'usure des polymères glissant contre l'acier. (X : sans fibres. • : avec fibres) LANCASTER (15).

2.3 Travaux de Lancaster

Lancaster (15) a essayé des composites à base de fibres de carbone noyées dans de nombreux plastiques. Leur effet sur le frottement et l'usure de polymères thermoplastiques est frappant (fig. 3).
Il a aussi étudié l'influence de l'orientation des fibres sur le taux d'usure des polymères chargés et sur les dommages superficiels causés à la pièce d'acier antagoniste (fig. 4 et fig. 5).
Il explique l'influence bénéfique des fibres de carbone orientées perpendiculairement à la surface par le fait que ces dernières supportent une partie de la charge appliquée. Il resterait cependant à compléter ces essais par l'étude de l'orientation des fibres sur l'écoulement de la chaleur dans la zone superficielle.

En conclusion, nous noterons que les matières plastiques utilisées de plus en plus fréquemment en mécanique, et plus particulièrement lorsque se pose un problème de frottement, peuvent voir leurs caractéristiques considérablement augmentées par l'adjonction de charges judicieusement choisies en fonction du problème à résoudre. Jusqu'à présent, peu d'études ont été réalisées dans ce domaine, et il semble qu'il soit possible d'obtenir des matériaux particulièrement intéressants en incorporant non pas une seule nuance de charge, mais deux ou même trois charges différentes, dont les propriétés sont complémentaires. Les charges incorporées agissent non seulement en fonction de leur pourcentage ou de leur orientation mais aussi en fonction de leurs structures propres. Pour illustrer ce point de vue nous allons présenter maintenant certains résultats expérimentaux obtenus lors du frottement de métaux polyphasiques tels que les bronzes et les fontes.

3 INFLUENCE DE LA STRUCTURE

3.1 Cas des bronzes

Sur une pièce en acier 30 N C D 16 trempé à l'huile après chauffage à 825° C — 850° C revenu à 625° C, on a fait frotté des molettes en bronze. Les bronzes ont tous la même composition chimique, mais les échantillons ont été préparés suivant deux modes d'élaboration différents. La coulée est effectuée soit en moule métallique, soit en sable. Le but de cette étude était de mettre en évidence l'influence du mode d'élaboration, c'est-à-dire de la structure sur le comportement des bronzes au frottement et à l'usure.

L'expérience (16) montre qu'il y a des différences notables tant du point de vue de l'usure, que de celui du frottement entre les deux familles de bronze (fig. 6). Dans le cas de la coquille, l'usure est importante, les débris d'usure sont gros et brillants, le coefficient de frottement élevé est très irrégulier ; dans le cas du sable, les débris d'usure sont fins et noirâtres fortement oxydés, le coefficient de frottement bien qu'élevé est régulier.

Fig. 4. — Effet de l'orientation des fibres de carbone sur l'usure de résine polyester renforcé glissant sur acier à outil LANCASTER (15).
W usure en $cm^3\ cm^{-1}\ Kg^{-1}$ — μ : Coefficient de frottement.

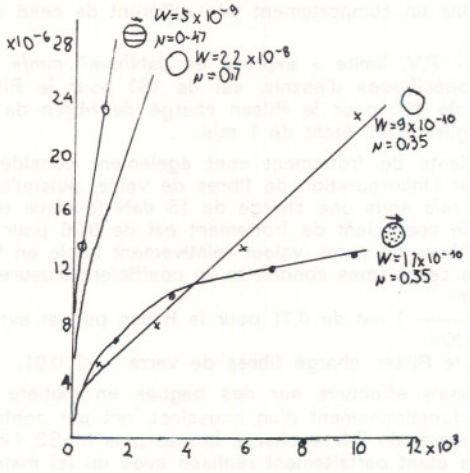
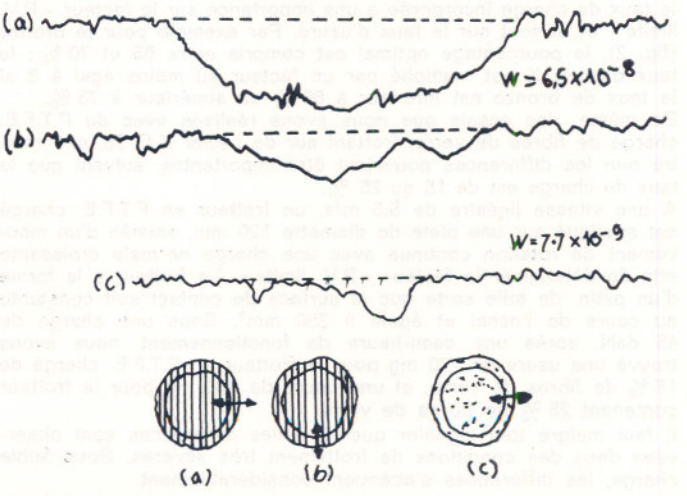


Fig. 5. — Profils de disques de résine polyester renforcée après glissement contre des éprouvettes de mêmes matériaux.
LANCASTER (15) W : usure en $cm^3\ cm^{-1}\ Kg^{-1}$
Amplification verticale 1 000 X - Amplification horizontale 50 X.



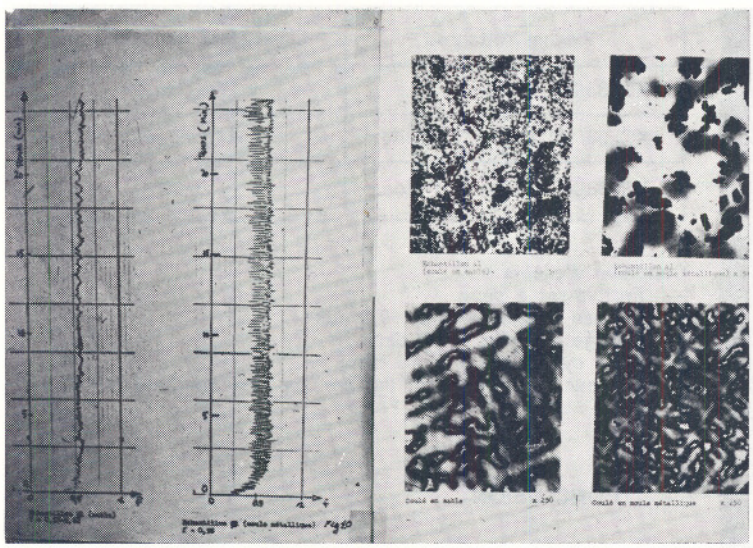


Fig. 6

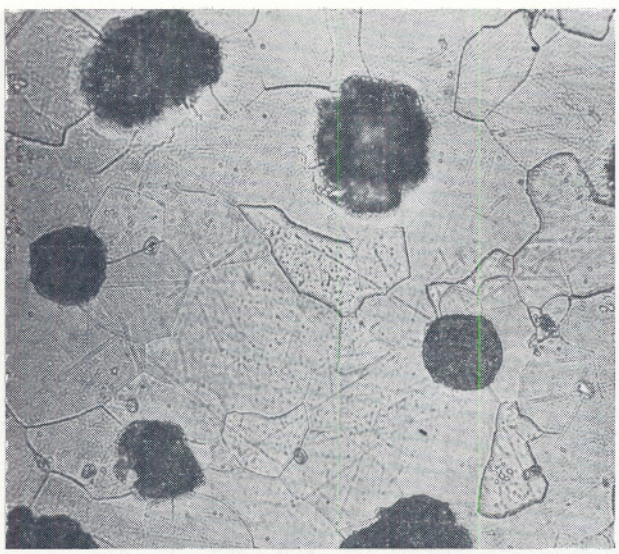


Fig. 7. — Fonte GS à matrice ferritique.

3.2 Cas des fontes

Les fontes peuvent être considérées comme des matériaux composites, du fait de la présence du graphite libre dans la matrice. L'influence de la structure de la matrice d'une part, de la forme du graphite d'autre part, ont fait l'objet de nombreuses études métallurgiques.

Dans une pompe hydraulique, des pièces, en acier 16 NC 6 cémenté trempé frottent sur de la fonte, le mouvement étant du type linéaire alternatif. Dans certains cas, malgré la lubrification, apparaissent des déformations (phénomènes de grippage entre la fonte et l'acier).

Les facteurs pouvant intervenir sont nombreux, et nous retiendrons celui concernant la nature de la fonte.

Des essais en laboratoire sur Tribomètre à l'aide d'éprouvettes de frottement, dans des conditions sévères de fonctionnement, ont permis de classer les différentes fontes, en fonction de la résistance au grippage, toutes choses égales par ailleurs. Les résultats les plus significatifs ont été obtenus avec les trois types de fonte définis ci-dessous. Nous les avons classés dans l'ordre de la meilleure résistance au grippage :

1. Fonte à graphite sphéroïdal à matrice ferritique dont la micrographie est donnée par la photographie de la fig. 7. C'est avec ce type de fonte que le grippage apparaît le plus rapidement et le plus nettement.
2. Fonte à graphite sphéroïdal à matrice perlito-ferritique dont la micrographie est donnée par la photographie de la fig. 8. Nous pouvons noter que la structure est essentiellement perlitique, et qu'il n'existe qu'un peu de ferrite rassemblée autour des sphérules de graphite.
3. Fonte à graphite lamellaire à matrice perlitique dont les micrographies sont représentées par les photographies des figures 9 et 10. Dans ce cas les phénomènes de grippage sont beaucoup plus graves, et ne présentent pas le même caractère qu'avec la fonte GS : il semble qu'une meilleure adaptation des surfaces puisse être obtenue avec ce type de fonte, ceci étant dû à la forme du graphite sous forme de lamelles, qui assure une meilleure lubrification des surfaces.

D'autre part la structure perlitique est connue comme étant la meilleure au point de vue comportement au frottement.

En résumé, nous pouvons dire que la structure de la matrice joue un rôle prépondérant, mais que parallèlement, la forme du graphite influe sur le comportement au frottement des fontes.

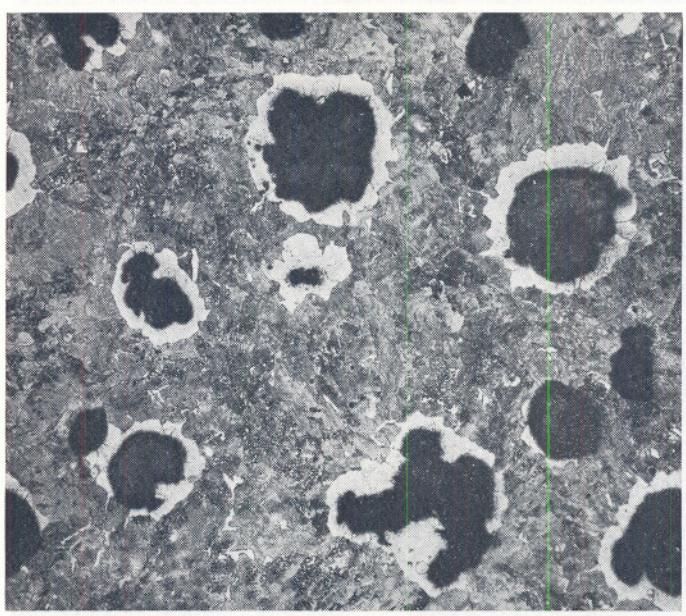


Fig. 8. — Fonte GS perlito-ferritique. G x 125.

4 ASSOCIATION PLASTIQUE-METAL, CAS DU SULF-FLON

Pour améliorer le comportement au frottement des métaux, une solution classique consiste à créer à la surface une couche complexe qui a pour but, d'une part d'éviter les phénomènes de micro-soudures et, d'autre part, d'obtenir des caractéristiques mécaniques optimales pour le frottement.

Parmi les quelques traitements de surface qui permettent d'obtenir cette couche complexe favorable au frottement on peut citer, à titre d'exemple, la sulfocarbonitruration largement répandue dans les industries mécaniques sous le nom de « Sulf-Inuz ». C'est un

Fig. 9. — Fonte à graphite lamellaire. Matrice perlitique. G x 100.

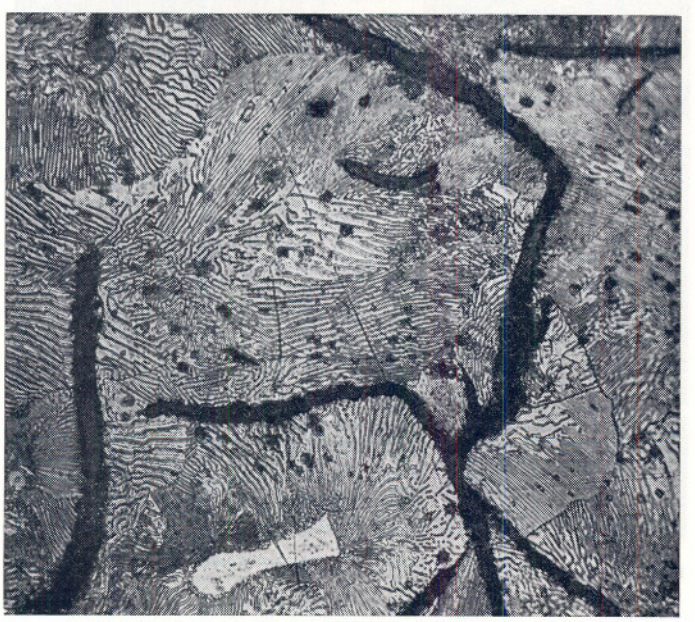


Fig. 10. — Fonte à graphite lamellaire. Matrice perlitique. G x 500.

traitement thermique des métaux qui s'effectue en bain de sels fondus à 570° C. Pour certaines applications particulières on a amélioré le procédé en effectuant une imprégnation de P.T.F.E. (polytétrafluoréthylène) dans les porosités de la couche superficielle. Ce procédé appelé « Sulf-Flon », permet d'obtenir des qualités de frottement remarquables, même en l'absence de lubrification en raison des qualités respectives des matériaux plastiques et métalliques.

Le tableau ci-après, résume quelques résultats d'essai :

Pièces frottantes	Coefficient de frottement
XC 38/XC 38	Grippage
XC 38/ XC 38 + Sulf Inuz	0,45 environ
XC 38/XC 38 + Sulf Flon	0,08

Condition d'essais :
— Frottement à sec ;
— Vitesse de glissement : 0,5 m/s ;
— Charge normale : 100 daN ;
— Piste cylindrique : Ø 45 mm ;
— Frotteur plan : contact linéaire sur une longueur de 10 mm.

CONCLUSION

L'étude systématique des propriétés des matériaux composites contribuera certainement à améliorer nos connaissances des mécanismes de base du frottement et de l'usure, mais il faut dans ces études tenir compte des conditions souvent sévères dans lesquelles s'effectuent le contact des solides et en particulier il faudrait une information plus directe sur les propriétés visco-élastiques des polymères, quand ils sont déformés sous des pressions élevées et avec de grandes déformations ainsi que sur les propriétés thermiques — chaleur spécifique et conductibilité thermique — des matériaux hétérogènes.

Nous tenons à remercier les industriels qui nous ont autorisés à publier certains résultats et plus particulièrement les Sociétés Gury et Aquitaine-Organico.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. CAUBET : Théorie et pratique industrielle du frottement — Dunod technique page 76.
2. B.V. DERJAGUIN : I.I. ABRIKOSOVA — E.M. LIFSHITZ — Quat — Rev. chem Soc 10 295 (1956).
3. E.M. LIFSHITZ : Sov. Phys. JETP 2 73 (1956).
4. BOWDEN et TABOR : The friction and lubrication of solids, Oxford University Press, Asren House, London E C 4.
5. TABOR : The mechanism of rolling friction — Part. II the elastic range — Proc. Roy. Soc. London (A° 229 — 1955 p. 198-220).
6. R. COURTEL et M. BARQUINS : Déformation plastique par frottement de quelques monocristaux métalliques à structure hexagonale — C.R. Ac. des Sciences — Paris — tome 267 8 1968 pages 664-667.
7. A.T. GWATMEY et J.M. BAILEY — Friction and surface deformation during sliding on a single crystal of copper — A.S.L.E. Trans. V. 1962 p. 45-56.
8. D.H. BUCKLEY : The influence of the atomic nature of crystalline materials on friction — NASA — TMX 52.279 — Oct. 1967.
9. J. BURWELL : Survey of possible wear mechanisms — Wear 1 N° 2 — Oct. 1957-1958 pages 119-141.
10. J. POMEY : Aperçu sur la plasticité adiabatique — Annals of the CIRP — Vol. 13 — N° 2 — Mars 1966.
11. J.F. ARCHARD : Contact and rubbing of flat surfaces — J. Appl. Physics 24 — 1953 — PAGE 981.

12. J.T. BURWELL et C.D. STRANG — Metallic Wear — Proc. Royal Soc. (A) 212 1952 — p. 470.
On the empirical law of adhesive wear — J. Appl. Phys. 23 N° 1 — 1952 — p. 18-28.

13. J.TRACY O'ROURKE — Filled T.F.E. Plastics — Machine Design 13 Sept. 1962.

14. E. SZTRYGLER : Etude du comportement au frottement des matières plastiques « Officiel des activités des plastiques et du caoutchouc » N° 22 — Décembre 1968 — p. 859-864.

15. LANCASTER : Composites self lubricating bearing materials. Proceedings 1967-1968 — volume 182 N° 2.

16. D. ARNAUD, J. BLOUET, R. GRAS, C. SOUBRIER, R. COURTEL : Essais d'usure des bronzes — Mécanique-Matériaux-Electricité N° 242 — Février 1970.

DISCUSSION

Monsieur Riess, Professeur à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Q. — Comment peut-on expliquer le minimum du coefficient d'usure lorsqu'on charge un P.T.F.E. avec 65 % de bronze ?

R. — A notre connaissance aucune explication précise n'a été donnée mais nous pensons que ce taux de 65 % résulte d'un compromis entre le pourcentage, d'une part, de bronze qui est nécessaire pour obtenir des caractéristiques mécaniques suffisantes et une évacuation efficace des calories de la zone de contact et, d'autre part, de P.T.F.E. qui est nécessaire pour obtenir un mélange autolubrifiant.

Monsieur Bre, Ingénieur à la Cie de Saint-Gobain :

Dans le renforcement des matières plastiques et du P.T.F.E. en particulier par des fibres de verre, il est nécessaire à notre avis d'attribuer à ce renforcement un double rôle :
a) forte réduction de l'usure du frottement ;
b) accroissement de la stabilité dimensionnelle.
La réduction du coefficient de frottement est plus problématique, d'autre part une grande attention doit être apportée au choix de la nature du verre. L'expérience montre que l'ordre décroissant de qualité est le suivant :
1. verres fusibles du type émaux sans plomb, formant une couche lubrifiante à l'interface ;
2. verres réfractaires très siliceux, conduisant à un contact solide peu déformable ;
3. verres industriels de viscosité moyenne.

R. — Nous avons aussi observé que le fait de charger du P.T.F.E. par des fibres ne diminue pas, dans la plupart des cas, le coefficient de frottement. Cependant il convient de noter que pour les polyamides, nous avons trouvé surtout dans des conditions sévères de frottement une diminution notable du coefficient de frottement lors de l'incorporation de charges. Une explication de ce phénomène pourrait résider dans le fait que la matière plastique étant chargée, ses caractéristiques mécaniques s'accroissent, ce qui se traduit par une augmentation de la limite de fluage et une diminution de l'aire réelle de contact et, par conséquent de la force d'adhésion.

Monsieur Bonavent, Ingénieur à l'Institut Français du Pétrole :

Q. — Avez-vous fait une étude de la variation du coefficient d'usure des matières plastiques en fonction des charges incorporées en présence d'huile ou de graisse lubrifiante ?

R. — Bien qu'une étude complète de la question n'ait pas été faite les quelques essais réalisés permettent de noter les observations suivantes : la nature des charges incorporées joue un rôle moins grand que dans le cas du frottement à sec et les résultats obtenus à sec ne peuvent pas être extrapolés à ceux obtenus en régime lubrifié ; ceci peut être expliqué par le fait qu'en présence d'un lubrifiant le rôle de l'adhésion est considérablement diminué.

Monsieur Berveisser, I.U.T. de Metz :

Q. — 1. Existe-t-il une étude faite sur les relations éventuelles entre surface spécifique et frottement ?

Q. — 2. Existe-t-il une étude des contraintes dues au frottement de deux solides. Si oui, qu'elles sont les références ?

R. — Tabor a étudié les relations entre surface spécifique et frottement. Les résultats de ses travaux sont exposé dans l'ouvrage « The friction and lubrification of solids » par F.P. Bowden and P. Tabor.
Les contraintes dues au frottement de deux solides ont été étudiées par divers auteurs parmi lesquels on peut citer : Mindlin, Poritsky Smith et Liu, Johnson, les références plus précises étant :
MINDLIN : Compliance of elastic bodies in contact. Journal of Appl. Mech. ASME trans. 71.259.68.
PORITSKY : Stresses and deflection of cylindrical bodies in contacts with application to contact of gears of locomotive wheels. J. Appl. Mech. 17.291.201.
SMITH, LIU : Stresses due to tangential and normal loads on an elastic solid with application to some contact stress problems. J. Appl. Mech. 20.157.166.
K.L. JOHNSON : A review of the theory of rolling contact stresses. Wear 9.4.19.

Monsieur Kennel dans une thèse présentée devant la Faculté des Sciences de Paris en juin 1967 a fait l'étude bibliographique de cette question.

Monsieur Pomey :

En ce qui concerne le rôle du graphite des fontes dans le frottement, il convient de noter l'attention qu'il faut porter au polissage en évitant tout particulièrement d'enlever le graphite des surfaces destinées au frottement.

Perspectives d'emploi des matériaux composites dans le domaine spatial

F. Jean-Louis

Docteur ès-sciences Physiques

Ingénieur à la Direction des Programmes et du plan du C.N.E.S.

Dans le domaine spatial, les matériaux composites à matrice métallique ou plastique peuvent avoir deux types de fonction, pour les satellites et pour les lanceurs :

— soit un allègement de la structure : corps, appendices, panneaux solaires de satellites... ; réservoir, coiffe, éléments de structure de lanceurs...

— soit une application particulière : Autolubrifiant conducteur ou non, support d'instrument, matériaux ablatifs...

Les conditions d'environnement (vide, température, irradiations...) pour une mission donnée (orbite, durée de vie...) imposent en premier lieu dans les deux cas un certain nombre de contraintes...

Si l'on recherche un allègement structural, les propriétés mécaniques spécifiques (modules et résistance) ainsi que la capacité d'amortissement, pour des températures voisines de l'ambiante sont d'un intérêt primordial, tandis que pour une application particulière, le matériau composite doit se distinguer en plus par une propriété bien définie (lubrification, conductibilité, stabilité dimensionnelle...).

Une comparaison des divers matériaux composites est tentée en fonction des données connues ; des exemples sont empruntés à des réalisations actuelles et à des projets.

1. INTRODUCTION

Ayant fait l'objet d'un important effort de recherche durant les dix dernières années, les matériaux composites à fibres de hautes performances sont maintenant au stade du développement et les premières applications apparaissent. Nous envisagerons exclusivement les possibilités d'emploi des matériaux à matrice métallique ou plastique, renforcée par des fibres longues à haut module ou haute résistance, en vue d'un allègement de structure.

1.1 Deux types d'applications des matériaux composites.

Il est possible de distinguer schématiquement deux domaines d'emploi des matériaux composites dans le domaine spatial :

1.1.1. Des applications spécifiques, basées sur une propriété déterminée.

A titre d'exemple, on peut citer :

— les matériaux autolubrifiants, tels que le téflon renforcé par des fibres de verre et chargé de bisulfure de molybdène ou l'acétal renforcé par fibres de carbone. Les fibres jouent donc d'une part un rôle de renfort mécanique de la matrice plastique, indispensable à cause de l'échauffement important sous vide ; d'autre part, dans le cas des fibres de carbone un rôle conducteur. Des matériaux du premier type (téflon + fibre de verre + MO S_2) sont couramment utilisés pour la réalisation des cages de roulements employés sans lubrifiant fluide.

— les matériaux à faible coefficient de dilatation, pour les applications nécessitant une bonne stabilité structurale : supports d'instruments (télescopes), miroirs... Il est donc demandé au matériau une haute résistance, une forte rigidité spécifique et une stabilité dimensionnelle au moins dans une direction. Certaines céramiques présentent un faible coefficient de dilatation mais une mauvaise résistance ; le béryllium offre une rigidité spécifique élevée, mais une moindre stabilité thermique. Par contre, les matériaux renforcés par des fibres de bore montrent une dilatation thermique très variable suivant la configuration de renforcement. En croisant les fibres suivant un angle déterminé par rapport à la direction de rigidité maximale, on obtient un coefficient de dilatation dont le minimum peut être voisin de zéro.

— les matériaux ablatifs, dont un exemple récent est fourni, pour les véhicules de re-entrée, par les résines phénoliques chargées de microsphères creuses de carbone, de diamètre 5 à 150 microns (référence 1).

1.1.2. Un allègement structural :

C'est l'aspect le plus intéressant de l'emploi des composites et celui qui offre le plus vaste champ d'applications. C'est uniquement ce dernier type d'emploi, l'allègement structural par l'emploi de matériaux composites à fibres longues de hautes performances, qui va être envisagé ici.

1.2 Intérêt d'un allégement de structure.

La rentabilité d'un allègement structural par l'emploi de matériaux de performances élevées n'est pas évidente à priori et il est essentiel de comparer le coût des matériaux composites au gain économique obtenu par une diminution de masse.

Une étude de la North American Rockwell Corporation (réf. 2) a montré qu'un gain d'un kilogramme représente :

— sur un *avion* (militaire ou civil) un bénéfice d'au moins 2.000 F.

— sur un *satellite*, un bénéfice de l'ordre de 10 000 à 150 000 F suivant la mission.

Si un matériau composite coutant à l'état brut 2 000 F le kilo était substitué aux matériaux traditionnels, le coût de ce remplacement s'élèverait à 5 000 F par kilo (matériau et mise en œuvre). Il apparaît donc que pour les satellites et les étages supérieurs du lanceur, le facteur coût est relégué au second plan, alors que dans l'aéronautique, il est indispensable que les prix des composites diminuent largement pour que leur emploi s'impose.

Cet allègement structural ne peut être intéressant qu'au niveau de la charge utile ou des étages supérieurs de lanceurs. Une règle très grossière indique l'incidence d'un gain de poids : un kilogramme au niveau de la charge utile correspond à 10 kg au niveau du 3e étage, 100 au 2e et 1 000 au 1er. De la même façon, si l'on considère l'indice constructif d'un lanceur tel que Europa II, il est de l'ordre de 25 % pour le 3e étage alors qu'il atteint seulement 7 % pour le 1er étage. La recherche d'un gain de poids sur la structure ne peut donc être rentable qu'au niveau de la charge utile ou des étages supérieurs ou, dans une optique différente, si l'on considère des lanceurs surpuissants.

Pour fixer l'ordre de grandeur du gain de poids possible on peut considérer le projet actuel « Symphonie » concernant un satellite franco-allemand de télédiffusion. Le lanceur Eldo Pas est constitué de trois étages à propulsion biliquide qui placent sur orbite d'attente (300 km) un véhicule PAS de 1 160 kg comprenant :

— un moteur de périgée de masse 800 kg à propulsion solide plaçant le satellite sur une orbite de transfert à 36 000 km d'inclinaison 5° environ.

— l'ensemble pesant 360 kg : moteur d'apogée + satellite placé sur une orbite primaire circulaire.

A titre d'exemple, en faisant abstraction du degré d'avancement des matériaux composites, on voit qu'une recherche d'allègement structural serait rentable au niveau des moteurs de périgée et d'apogée et du satellite. Sur ce dernier, pesant environ 180 kg, l'usage généralisé de tels composites conduirait à un gain minimum de 5 à 10 kg.

Ce gain de poids structural est d'autant plus intéressant pour les lanceurs de performances réduites pour lesquels les problèmes de bilan de poids sont le plus souvent critiques. Dans une première phase il est indispensable de connaître au mieux les sollicitations dues au lanceur et de les traduire en spécifications réalistes; puis à partir de celles-ci de dimensionner au plus juste la structure en utilisant des matériaux très performants.

Pour convaincre de l'intérêt d'un allègement structural on peut encore prendre un exemple d'actualité : l'opération Apollo. Le lanceur Saturne V, représentant une masse d'environ 3 000 tonnes, place en orbite un satellite de 44 tonnes alors que le véhicule de retour pèse 6 tonnes. Sur ces 6 t, totales, 3, 2 T sont consacrées à la structure et seulement 500 kg à la charge utile (3 astronautes + appareils scientifiques). Il faut donc 6 T de lanceur pour ramener 1 kg de charge utile. La structure du véhicule Apollo pesant environ 3,2 T, Si l'on gagne sur celle-ci

30 % par l'emploi généralisé de composites, cela représente un gain d'une tonne environ, soit 200 % de la charge utile (réf. 2). Cela permet donc, soit d'emporter un matérial scientifique plus important, soit de diminuer la taille du lanceur.

2. CONTRAINTES D'UTILISATION

Celles-ci sont différentes pour le satellite et le lanceur :

a) **au lancement :**

— accélérations les plus importantes dans la direction axiale (de l'ordre de 30 g suivant ZZ') alors qu'elles sont de l'ordre de 5 g dans la direction transverse : donc un haut degré d'orientation.
— vibrations suivant un spectre s'étendant jusqu'à 2 000 Hz avec des niveaux de crête de plusieurs dizaines de g.
— éventuellement, environnement interne (100 % O_2).

b) **en orbite**

— apesanteur ; seules charges dues aux corrections d'orbite et d'altitude,
— vide : pour une orbite synchrome à 36 000 km, de l'ordre de 10^{-13} torr (sublimation)
— température variant entre — 150 °C et + 100 °C environ avec quelques points chauds pour des applications particulières
— radiations : U.V. (influence sur les plastiques) rayons cosmiques et ceintures de Van Allen
— micrométéorites
— durée de vie recherchée : de quelques mois à 5 ans.

Il apparaît tout de suite que les conditions d'emploi sont très différentes de celles de l'aéronautique que l'on peut ainsi résumer
— pression atmosphérique ; humidité
— température entre — 50 et + 200 °C
— corrosion et érosion très importantes
— charges de natures diverses : traction, compression... importance de la tenue à la fatigue.

Dans une structure de satellite les propriétés considérées en premier lieu seront :
— la rigidité et la résistance spécifiques
— la capacité d'amortissement
— les propriétés thermiques et électriques.

3. AVANCEMENT TECHNIQUE DES MATÉRIAUX COMPOSITES

3.1 Principaux composites actuels

Les propriétés des matériaux composites renforcés par les fibres performantes (carbone, graphite, bore, borsic, carbure de silicium CSi, nitrure de silicium Si_3N_4) sont encore relativement difficiles à comparer, car les résultats sont très variables d'un laboratoire à un autre en raison de la variété des méthodes d'élaboration. De plus, les propriétés potentielles des composites à matrice métallique ne peuvent être considérées comme actuellement atteintes et sont en amélioration constante. Il est cependant possible d'indiquer quelques caractéristiques propres des composites à matrice plastique et métallique, l'un étant jugé par rapport à l'autre.

3.2 Avantages des composites à matrice plastique. ⟶ conséquences pratiques

— état de l'art plus avancé ⟶ technologies mieux connues (assemblage). Applications envisageables actuellement.
— faibles coûts du matériau et de sa mise en œuvre ⟶ facilité de réalisation (formes évoluées). Réparations plus aisées.
— caractéristiques spécifiques $\frac{\sigma}{d}$ et $\frac{E}{d}$ effectivement atteintes plus élevées dans certaines directions. ⟶ plus efficace en traction uniaxiale.
— souplesse d'emploi ⟶ possibilité d'ajouter des couches de renforcement sur la structure de base dans les directions de contrainte
— matériau de matrice isolant ⟶ applications spécifiques.

3.3 Avantages des composites à matrice métallique. ⟶ Conséquences pratiques

— caractéristiques spécifiques potentielles plus élevées ; ⟶ meilleure efficacité aux charges transverses et complexes
— domaine de températures d'application plus élevé ⟶ applications spécifiques
— conductibilité thermique ⟶ moins de risques de points chauds
— conductibilité électrique ⟶ protection contre décharges électriques : moins de problèmes d'interférences électromagnétiques
— imperméabilité aux gaz ⟶ Utilisation pour les réservoirs sous pression élevée
— compatibilité avec métaux voisins ⟶ facilité d'emploi
— matrice métallique ⟶ meilleure tenue à long terme sous vide et sous irradiation à basse température et dans les atmosphères inflammables (favorable aux applications longue durée)
— plus grande dureté de la surface ⟶ résiste mieux à l'érosion par météorites
— préparation de surface aisée ⟶ facilité de revêtements de contrôle thermique

Nature du composite / Caractéristique moyenne kg/mm²		Sens longitudinal — Charge de rupture	Sens longitudinal — Module d'élasticité	Sens transverse — Charge de rupture	Sens transverse — Module d'élastique
Unidirectionnel	B/EP	122	23 100	8,4	2 100
	B/Al	116	24 500	15	14 000
Renforcement croisé 0/90°	B/EP	61	11 200	—	—
	B/Al	56	15 400	56	15 400
Renforcement croisé ± 30°	B/EP	70	7 000	—	—
	B/Al	55	16 100	11,2	16 100
Renforcement croisé ± 45°	B/Ep	15,7	—	—	—
	B/Al	35,3	—	—	—

3.4 Exemple du Bore/Epoxy et du Bore/aluminium

A titre d'exemple, il est possible de comparer les valeurs moyennes des caractéristiques mécaniques obtenues dans divers laboratoires (Réf. 3 à 6) pour des matériaux composites constitués de matrice d'une part un alliage d'aluminium, d'autre part une résine-époxy, avec un pourcentage de fibres de bore de l'ordre de 50 %.
Le tableau précédent regroupe les valeurs de la charge de rupture et du module d'élasticité exprimées en kg/mm².

Bien que l'on ne puisse considérer en aucun cas ces valeurs comme définitives, il est possible de tirer un certain nombre de conclusions de cette comparaison du bore/époxy et du bore-aluminium.

3.4.1 en traction dans le sens longitudinal :

— pour le composite unidirectionnel, l'écart de la charge de rupture brute est faible, mais si l'on tient compte de la plus faible densité du bore/époxy, il existe un léger avantage pour ce dernier.
— pour le composite croisé, suivant la direction envisagée, la matrice métallique ou époxy est meilleure. On peut donc considérer que ces grandeurs sont comparables en jouant sur des renforts supplémentaires dans les directions de contrainte.

3.4.2 Module d'élasticité, dans le sens longitudinal :

Lorsque l'angle d'empilement augmente, la diminution de module est plus rapide avec la matrice époxy.

3.4.3 Propriétés transverses

Pour toutes les grandeurs, l'avantage net aux matrices métalliques.
Par ailleurs, il a été montré que la résistance à la fatigue du bore-aluminium était très bonne, car la limite d'endurance à 10^7 cycles se situait à 50 ou 60 % de la valeur de la charge de rupture. Pour le bore-époxy, cette valeur est voisine de 40 %, ce qui est encore bien supérieur aux performances des alliages traditionnels.
Deux remarques complémentaires peuvent être formulées :

— la nature de l'alliage d'aluminium utilisé comme matrice intervient relativement peu (10 % d'écart au maximum entre les alliages de nomenclature américaine 7 178 et 6 061),

— dans les deux cas, les défauts d'élaboration subsistent en proportion plus ou moins importante : porosités avec la matrice époxy et délaminages avec la matrice d'aluminium.

En conclusion :

— du point de vue de l'ensemble de leurs propriétés (mécaniques, thermiques, électriques...) les composites à matrice métallique et plastique paraissent **complémentaires** dans la plupart des applications. La **mise en oeuvre** étant plus facile pour les matrices plastiques, de nouvelles méthodes d'élaboration moins lourdes sont recherchées pour les matrices métalliques (électroformage, brasage à basse pression...) L'emploi de matrices métalliques à base d'alliages de magnésium (Mg-Li doit présenter un progrès pour ces derniers.

4. EXEMPLES ET PERSPECTIVES D'APPLICATIONS.

4.1 Exemples d'application

Parmi les emplois antérieurs, on peut citer trois applications qui ont mis en jeu le composite résine-fibre de verre :

— les mâts du satellite FR1 (lancé en 1965 : recherches sur les caractéristiques de l'ionosphère).

— le réservoir du 3e étage du lanceur Diamant B (diamètre 800 mm hauteur 1,6 mètres, 600 kg de propergol solide)

— la coiffe du lanceur Europa, formée de deux demi-coquilles en stratifié verre-résine à structure en nids d'abeilles, ce matériau permettant aux antennes du satellite d'assurer des émissions avant l'éjection.

4.2 Perspectives d'emploi

Actuellement les limites d'application des matériaux composites dans le domaine spatial sont encore mal connues. Elles dépendront avant tout de l'efficacité des méthodes de mise en œuvre, surtout dans le cas des matrices métalliques.
Sur le plan de l'allègement de structure, leur emploi se fera en **deux stades :**

a) remplacement **d'éléments isolés** (revêtements de nids d'abeille : mâts, renforts...)

b) usage important dans **l'ensemble de la structure ;** celui-ci se justifie uniquement dans le cas d'un projet totalement nouveau car il nécessite une conception et un calcul de structure complètement différents. L'emploi intensif de matériaux composites ne se conçoit donc en aucun cas pour remplacer une structure dérivée de projets antérieurs.
Plusieurs voies de développement peuvent être envisagées :

4.2.1 Pour les structures de lanceurs :

a) réservoirs d'étages supérieurs ; réservoirs cryogéniques (meilleure tenue en fatigue du graphite-époxy par rapport aux fibres de verre),

b) éléments de structure d'étages supérieurs (stratifiés, nids d'abeilles profilés), coiffe, case d'équipement...

4.2.2 Pour les structures de satellites

a) Applications nécessitant une haute rigidité spécifique (mâts, antenne parabolique, cadre et rigidificateurs de panneaux solaires de grandes dimensions). Un premier exemple original est fourni par la réalisation d'éléments de structure de panneaux solaires de grande surface par co-dépôt de fibres de haute résistance dans une matrice d'aluminium (General Electric). Un second exemple concerne la technologie avancée des mâts gonflables et rigidifiables (Hughes Aircraft Company), dont une section est représentée schématiquement sur la fig. 1. Après gonflage du réseau de tubes, un mécanisme de photopolymérisation dû à l'environnement permet une rigidification rapide.

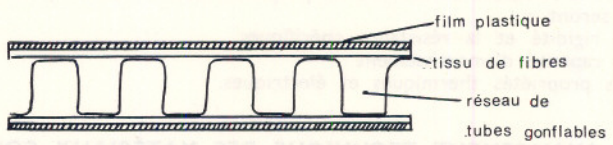


FIG. 1. — Schéma de la section d'un mât gonflable.

b) Structure de corps de satellite de bilan de poids critique (missions interplanétaires) ou destinées à des applications particulières (support de réacteurs nucélaires). Schématiquement une structure de satellite peut se rapprocher de l'un des quatre types suivants :

— monocoque
— semi-monocoque
— à entretoises
— à tube central.

L'allègement structural peut donc se rapporter à l'une de ces quatre conceptions de structures : par exemple dans la dernier cas, un tube central en fibre bobiné et des nids d'abeilles à revêtement composite. Il est évalué que des nids d'abeilles à revêtement bore-aluminium conduisent à un gain de poids de 60 à 70 %. Il est possible de citer aussi une structure de corps de satellite constituée de nids d'abeilles à revêtement en fibre de carbone-époxy (réf. 7) et représentée sur la fig. 2. Elle a été réalisée par I.M.I.

Le gain de poids estimé par rapport à une structure métallique traditionnelle est de 38 %.

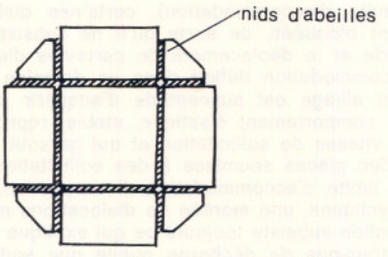


FIG. 2. — Section de la structure (réf. 7)

5. CONCLUSIONS

Ainsi, l'emploi de matériaux composites renforcés par des fibres de hautes performances, apparaît-il intéressant dans l'optique d'un allègement de structure, surtout pour les applications basées impérativement sur une propriété spécifique (par exemple, module spécifique élevé) et beaucoup moins pour les applications générales.
Des limitations importantes subsistent encore quant à la mise en œuvre et à certains défauts des produits (porosités, délaminages ; dispersion des propriétés) et ne permettent pas encore d'envisager le stade de l'industrialisation.
Une prévision de l'évolution des prix des matériaux composites établie par Harvey Engineering Laboratories a été établie et, si l'on accepte de la considérer avec toutes les précautions que l'on doit attacher à ce genre d'information, elle peut se résumer ainsi :

Bore-époxy	Prix actuel : 4 000 F/kg. Prix en 1973 : 500 à 1 000 F/kg
Bore/aluminium	Prix actuel : 10 000 F/kg Prix en 1973 : 2 000 F/kg. Prix en 1978 : 1 000 F/kg.
Carbone/aluminium	Prix en 1978 : 500 F/kg.
CSi/Titane	Prix en 1978 : 1 250 F/kg.

Il apparaît donc que vers 1978, année où l'emploi des matériaux composites serait généralisé, leur prix serait de l'ordre de 500 à 1 000 F/kg. De la même façon, une prévision de production des composites à matrice métallique, communiquée aussi par Harvey Engineering Laboratories, aboutit aux chiffres suivants qui peuvent paraître optimistes :

1970 : 50 000 kg
1973 : 250 000 kg
1978 : Plusieurs millions de kg

[1] MOSS J.N. et HOWELL W.E. — « Recent developpments in Low-density ablation Materials ». SAMPE Symposium, 1967 Anaheim, California.

[2] KORB L.J., SAMPE Symposium 1969. — Los Angeles, California.

[3] HAPPE R.A. et YEAST A.J. — North American Rockwell Corporation. SDG 8-971 (1968).

[4] FOREST J.D. et CHRISTIAN J.L. — General dynamics. AIAA Paper nº 68-975 (1968).

[5] NADLER M.A. — North American Rockwell Corporation SD 68-995-2 (1969).

[6] DAVIS L.W. — SAMPE Symposium 1969, Los Angeles, California.

[7] JONES M.W. — Canadian Aeronautics and Space Journal. Juin (1969), p. 211.

INTERVENTION DE M. VINH

QUESTION — Les essais d'environnement (vide, température, etc...) sur les composites font-ils déjà l'objet de normes ?

REPONSE — Jusqu'à présent les essais d'environnement concernant le vide et la température n'ont pas fait l'objet de normes spécifiques aux matériaux composites renforcés par les fibres longues de hautes performances. Ces normes apparaitront lorsque le développement de ces composites sera plus avancé.

Comportement mécanique des fontes considérées comme matériaux à plusieurs phases *

Mme E. Plenard
Ingénieur E.C.P. - Docteur ès-sciences

M. J. Plessier
Ingénieur C.E.S.T.I. et I.S.M.C.M.

De nombreux alliages à structure composite présentent une relation effort-déformation non linéaire ; leurs limites de proportionnalité et d'élasticité sont pratiquement nulles et de caractère purement conventionnel.
Dans le but de préconiser une caractéristique pratique d'utilisation qui tienne compte du comportement particulier de ces alliages, nous avons analysé leur mécanisme de déformation spécialement dans le cas des fontes, alliages constitués d'une matrice d'acier renfermant des particules de graphite libre.
En plus des mécanismes courants de déformation, il se produit en effet dans ces alliages un phénomène de frottement solide aux interfaces graphite-matrice que nous avons spécialement étudié. Au cours de sollicitations répétées d'intensité inférieures à une limite déterminée (limite d'accommodation), certaines dislocations sont progressivement bloquées, de sorte qu'il ne subsiste plus que le frottement solide et le déplacement de certaines dislocations.
La limite d'accommodation définit donc un domaine de contrainte pour lequel un alliage est susceptible d'acquérir plus ou moins rapidement un comportement élastique, stable, reproductible indépendant de la vitesse de sollicitation et qui garantit la stabilité dimensionnelle des pièces soumises à des sollicitations répétées.
Au-delà de la limite d'accommodation, il se produit, au cours de sollicitations cycliques, une montée de dislocations nouvelles, mais le frottement solide subsiste toujours ce qui explique la forme identique des diagrammes de décharge quelle que soit la contrainte maximale atteinte.

Les fontes — à l'exception des fontes blanches — sont constituées d'une matrice analogue à un acier renfermant des particules de graphite libre. Ces éléments constitutifs ont des propriétés tellement différentes que les fontes constituent véritablement un alliage composite.
Le comportement mécanique des fontes présente un certain nombre de particularités qui proviennent précisément de cette structure composite que l'on retrouve d'ailleurs dans d'autres alliages polyphasés constitués d'éléments de propriétés très différentes : les S.A.P. par exemple.
Nous allons dans une première partie, décrire quelques résultats expérimentaux et dans la deuxième partie de l'exposé, nous tenterons, de les interpréter.

1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Au cours d'une première mise en charge, les fontes présentent une relation effort — déformation non linéaire dont le diagramme représentatif est incurvé dès l'origine ou à son voisinage immédiat. A une valeur de l'effort σo correspond deux valeurs de la déformation ε_1, ε_2 selon que l'effort est appliqué de manière croissante ou décroissante : les déformations ne sont pas liées aux efforts de manière univoque (fig. 1). En outre, une première sollicitation, même faible, laisse subsister une déformation résiduelle et le comportement ultérieur est modifié somme cela apparaît sur la figure 2. Sous l'action de sollicitations répétées, il se produit un phénomène d'accommodation au cours duquel la configuration structurale de l'alliage se trouve changée, de même que ses caractéristiques mécaniques : notamment sa limite d'élasticité conventionnelle, son module d'Young ou sa capacité d'amortissement. De ce fait, ces grandeurs présentent pour les fontes un caractère arbitraire puisque au cours de leur utilisation, les pièces sont généralement soumises à des sollicitations intermittentes qui se répètent, s'interrompent, reprennent...
Cette particularité ne se présente pas pour les alliages tels que les aciers au carbone dont les déformations restent proportionnelles aux efforts jusqu'à des valeurs importantes de ceux-ci. Le comportement de ces alliages n'est pas affecté par des sollicitations préalables inférieures à leur limite de proportionnalité qui correspond précisément aux conditions normales d'utilisation.
Pour les alliages polyphasés dont les déformations ne sont pas proportionnelles aux efforts, nous avons recherché s'il existe une caractéristique adaptée à leur comportement particulier, qui soit spécifique de leur nature et qui rende compte de leur aptitude à être plus ou moins modifiés par des sollicitations préalables, en un mot qui tienne compte de leur aptitude à garder le souvenir de ces sollicitations. Cette caractéristique existe, elle n'est pas conventionnelle mais bien spécifique de la nature de l'alliage et des mécanismes propres de déformation. Compte tenu des conditions expérimentales qui ont permis de la mettre en évidence, on peut l'appeler limite d'accommodation.

Nous pensons qu'elle présente un caractère plus général que la limite d'élasticité et nous en préconisons l'utilisation, pour les fontes en particulier (1). Pour justifier la prise en considération de la limite d'accommodation, en remplacement de la limite d'élasticité, nous avons examiné sa signification physique. Pour cela,

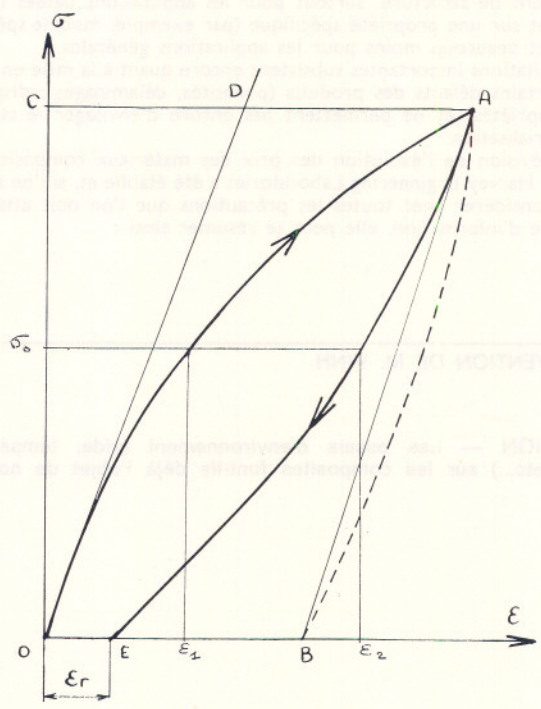


Fig. 1. — Schéma de diagramme effort-déformation d'une fonte grise.

(*) Cet exposé rassemble des éléments d'une recherche entreprise depuis quelques années par le Centre technique des Industries de la Fonderie en liaison avec l'Institut supérieur des Matériaux de Construction et de Mécanique et dont l'ensemble des résultats acquis jusqu'à présent fait l'objet d'un ouvrage de 158 pages ayant pour titre : « Comportement mécanique des alliages présollicités : une nouvelle caractéristique mécanique, la limite d'accommodation », ouvrage édité et mis en vente par les Editions techniques de la Fonderie, 12, avenue Raphaël, Paris-16e.
Divers éléments séparés de cette étude ont également été publiés dans la Revue de Métallurgie, décembre 1968 et dans la Revue du Centre technique des Industries Mécaniques (CETIM), avril 1969.

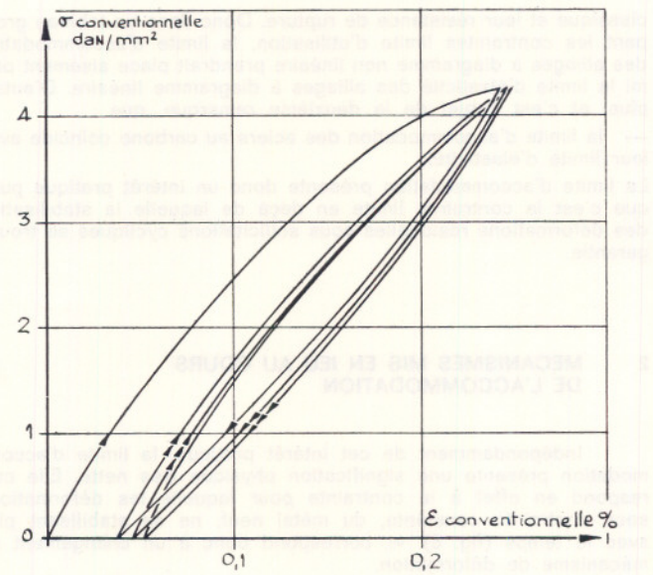


Fig. 2. — Evolution du diagramme effort-déformation sous sollicitations répétées (cas d'une fonte grise).

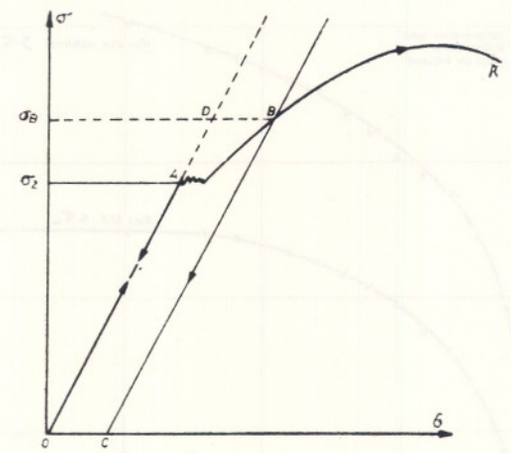


Fig. 3. — Diagramme effort-déformation schématique d'un acier non allié à bas carbone.

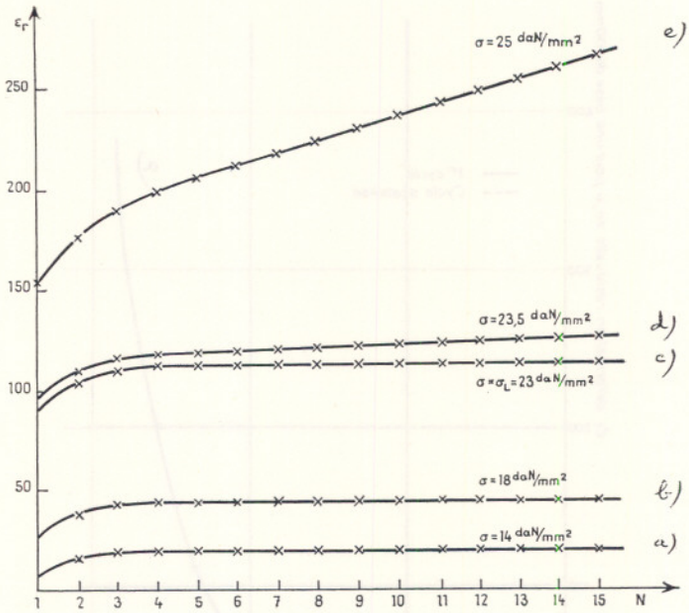


Fig. 4. — Evolution de la déformation résiduelle totale ε_r, en fonction du N de cycles répétés, selon la contrainte maximale atteinte σ. Cas de la fonte F_t 30.

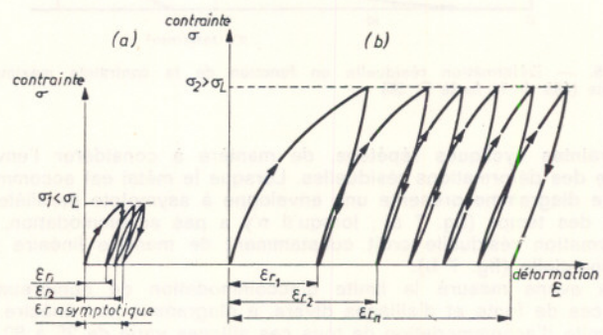


Fig. 5. — Schéma de l'évolution des cycles contrainte-déformation.
a) au cours de l'accommodation.
b) au cours de la stabilisation.

nous avons étudié les caractères des cycles effort-déformation obtenus au cours de sollicitations répétées.

On vient de voir qu'en l'absence de toute pré-sollicitation, le diagramme de première mise en charge présente une forme de fuseau non fermé. Si une seconde fois, on soumet l'échantillon à la même contrainte dans les mêmes conditions, on constate que l'ensemble du diagramme de remise en charge est nettement différent du premier ; l'expérience montre que la courbure est plus faible ; le diagramme de montée en charge se tend, alors que la forme du diagramme de décharge n'est pas sensiblement modifiée (fig. 2).

L'expérience montre que la répétition cyclique des mises sous contrainte conduit à une forme stable du diagramme contraintes-déformations, lorsque la contrainte maximale appliquée au cours des sollicitations successives, reste inférieure à une certaine valeur σ_L. La déformation résiduelle ε_r obtenue après chaque cycle diminue peu à peu, et finit par s'annuler après un nombre de cycles N variable avec l'intensité de la contrainte maximale atteinte et la nature de l'alliage (fig. 4). L'action de contraintes répétées, inférieures ou égales à σ_L, provoque donc des déformations prenant progressivement un caractère d'élasticité. La contrainte σ_L ainsi mise en évidence expérimentalement est la contrainte limite d'accommodation.

Toutefois, l'accommodation n'est pas toujours possible ; au-delà de σ_L le métal ne s'accommode plus, quelque que soit le nombre de répétitions de la contrainte (fig. 5 b), la déformation résiduelle cumulée augmente constamment (fig. 3 e), mais la forme des diagrammes aller et retour reste sensiblement la même. Nous dirons que la forme du cycle est stabilisée.

La déformation résiduelle d'un cycle accommodé est nulle par définition, mais celle d'un cycle stabilisé est proportionnelle à la contrainte maximale atteinte (fig. 6 b). Cette remarque peut servir à déterminer la limite d'accommodation de matière précise, sans avoir recours à la méthode des « enveloppes ». En effet, pour bien mettre en évidence l'évolution des déformations résiduelles, ε_r, il est commode d'observer comme nous l'avons fait (fig. 7) le diagramme donnant ε_r, en fonction du temps, au cours de mises sous

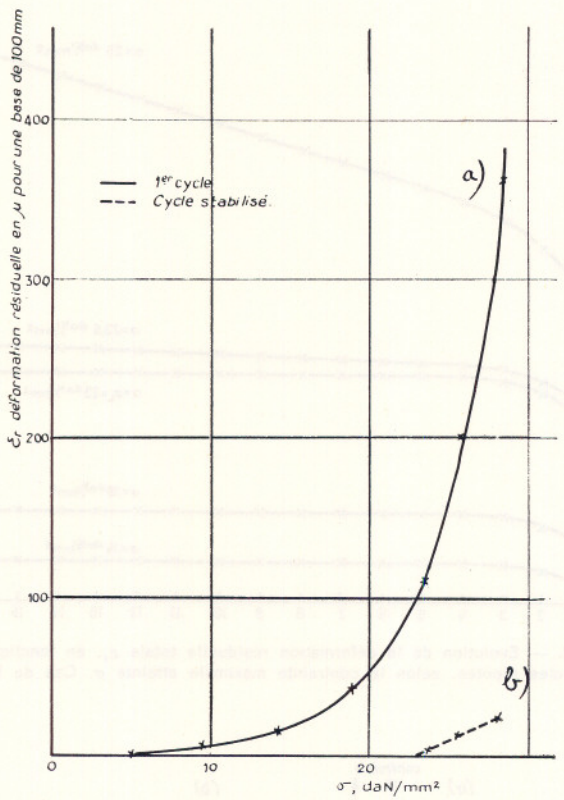


Fig. 6. — Déformation résiduelle en fonction de la contrainte maximale atteinte (cas de la fonte F_t 30).

contraintes cycliques répétées, de manière à considérer l'enveloppe des déformations résiduelles. Lorsque le métal est accommodé, le diagramme présente une enveloppe à asymptote parallèle à l'axe des temps (fig. 7 a) ; lorsqu'il n'y a pas accommodation, la déformation résiduelle croît constamment de manière linéaire ou exponentielle (fig. 7 b).

Nous avons mesuré la limite d'accommodation de nombreuses nuances de fonte et d'alliages divers, à diagramme non linéaire.

La limite d'accommodation de tous ces alliages varie de 25 à 80 % de la résistance de rupture.

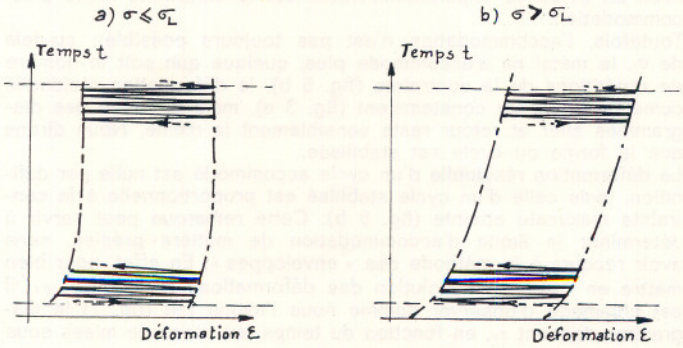
A ce sujet, deux remarques :

— ces rapports sont de l'ordre de grandeur de ceux observés sur les alliages à diagramme linéaire entre leur limite d'élasticité classique et leur résistance de rupture. Donc dans un tableau groupant les contraintes limite d'utilisation, la limite d'accommodation des alliages à diagramme non linéaire prendrait place aisément parmi la limite d'élasticité des alliages à diagramme linéaire. D'autant plus, et c'est l'objet de la deuxième remarque, que :

— la limite d'accommodation des aciers au carbone coïncide avec leur limite d'élasticité.

La limite d'accommodation présente donc un intérêt pratique puisque c'est la contrainte limite en deçà de laquelle la stabilisation des déformations résiduelles sous sollicitations cycliques se trouve garantie.

Fig. 7. — Evolution de la déformation au cours de sollicitations répétées.



2 MECANISMES MIS EN JEU AU COURS DE L'ACCOMMODATION

Indépendamment de cet intérêt pratique, la limite d'accommodation présente une signification physique très nette. Elle correspond en effet à la contrainte pour laquelle les déformations sous contrainte constante, du métal neuf, ne se stabilisent plus avec le temps (fig. 8). σ_L correspond donc à un changement de mécanisme de déformation.

En effet, trois phénomènes interviennent simultanément au cours de l'accommodation des fontes (1) :

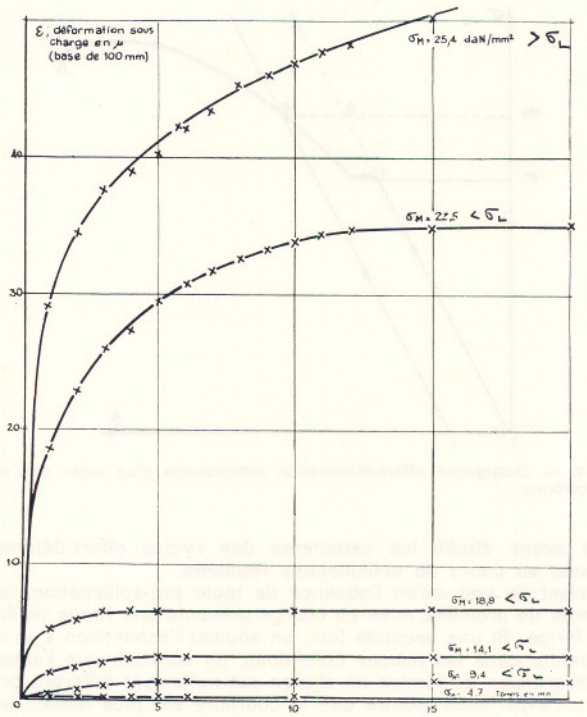


Fig. 8. — Evolution de la déformation sous charge constante en fonction du temps (cas de la fonte F_t 30).

— des mouvements irréversibles des dislocations de la matrice dans les régions où elle est le plus sollicitée, c'est-à-dire aux extrémités des lamelles de graphite, selon un processus classique de plasticité locale résultant du blocage de ces dislocations ;

— des mouvements renversables des dislocations dans le graphite et la matrice, correspondant à des déplacements différents

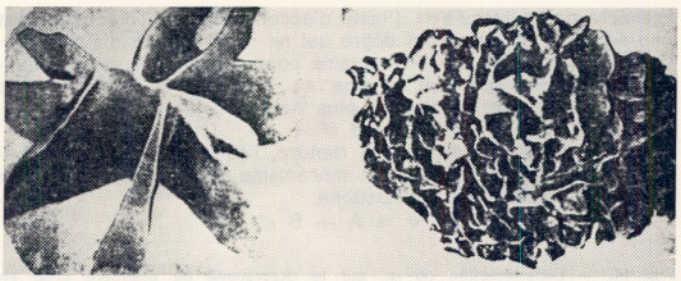
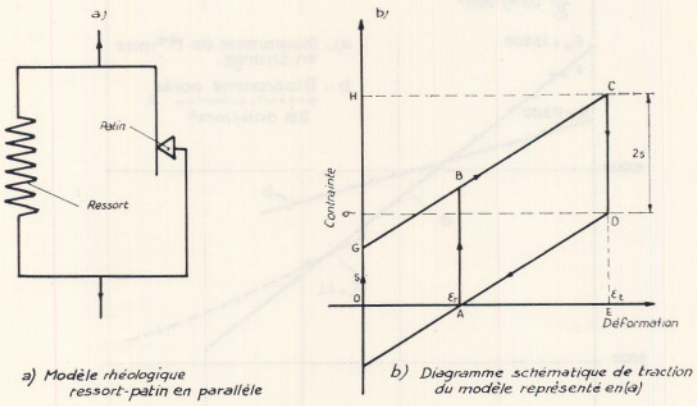


Fig. 9. — Aspects du graphite lamellaire des fontes grises.
a) graphite fin.
b) graphite grossier.
D'après BUNIN - MALINOCHKA - FEDOROVA histeiroie Praïsvodztvo 1953 - 9.



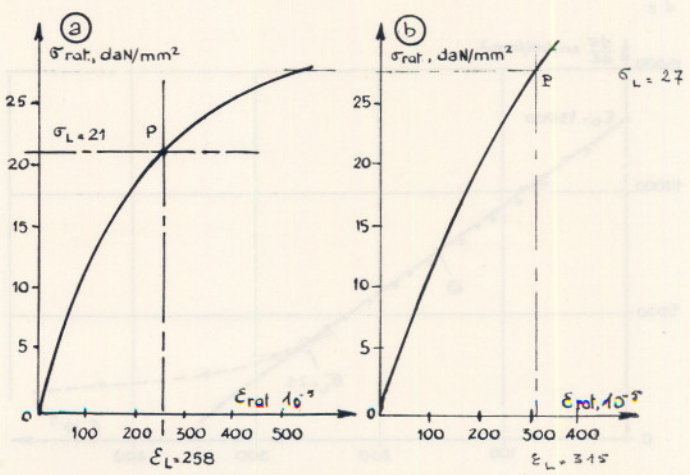
a) Modèle rhéologique ressort-patin en parallèle

b) Diagramme schématique de traction du modèle représenté en (a)

Fig. 10. — Schéma de l'effet d'un frottement solide sur la relation contrainte-déformation.

à l'aller et au retour, exigeant pour se produire une énergie sensible ;
— du frottement solide aux interfaces graphite-matrice de propriétés très différentes.
On sait en effet que les fontes sont constituées d'une matrice rigide et résistante renfermant des particules de graphite déformables et peu résistantes, qui se déploient sous forme de surfaces gauches (fig. 9). Ces surfaces gauches apparaissent dans le plan de la micrographie, sous forme de lamelles.
Pour étudier d'une manière générale l'action du frottement solide sur les déformations, on peut considérer un modèle comportant un patin, symbole des frottements solides, disposé en parallèle avec un ressort, symbole des déformations élastiques (voir fig. 10 a). L'étude théorique d'un tel modèle a été faite par B. Persoz à partir de résultats expérimentaux obtenus dans le cas des fontes (2). Lorsque l'on soumet un tel modèle à un premier effort de traction, croissant à partir d'une valeur nulle (fig. 9 b), le patin ne commence à glisser que lorsque la contrainte appliquée atteint une valeur « s », seuil de frottement pour ce patin, il exige pour continuer à glisser que cette contrainte soit maintenue. Si l'on supprime l'effort de traction, la déformation du modèle reste fixe jusqu'à ce que la variation de la contrainte (variation qui a changé de signe) soit assez grande en valeur absolue pour forcer le patin à glisser en sens inverse, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'elle ait atteint la valeur 2s. Lorsque la contrainte continue de décroître, le ressort se raccourcit, et le point représentatif de la déformation se déplace sur la droite DA parallèle à BC. Au moment où la contrainte redevient nulle, on constate sur le diagramme qu'il existe un allongement permanent ε_r. Si, arrivé à ce point A, on exerce à nouveau une contrainte positive, il faudra encore dépasser la contrainte (2s) avant de produire un nouvel allongement du système. Le point représentatif va d'abord décrire la droite verticale AB (AB = 2s), puis la contrainte continuant à croître, la droite BC. D'une façon générale, lorsque la contrainte varie régulièrement et alternativement de 0 à ε_m, le diagramme contraintes-déformations du modèle est représenté par le parallèlogramme ABCD.
En considérant une infinité de couples ressorts-patins, caractérisés par des seuils différents, on conçoit que l'on puisse obtenir un diagramme présentant une courbe régulière.
Le comportement d'un matériau mettant en œuvre du frottement solide, présente donc les caractères suivants :
— le modèle conserve le souvenir de la première sollicitation, puisque le deuxième diagramme est nettement différent du premier ;
— le diagramme est incurvé à la charge comme à la décharge, et il existe une déformation résiduelle après la première mise sous contrainte ;
— l'accommodation, c'est-à-dire l'annulation des déformations résiduelles et la reproductibilité du cycle contrainte-déformation, se produit nécessairement ;
— le temps n'intervient pas sur les déformations (3).
On constate donc une analogie très nette avec les diagrammes expérimentaux observés dans le cas des fontes.
Par ailleurs, on conçoit que les déformations résiduelles provenant de frottement solide ne puissent pas être éliminées par un traitement thermique, puisqu'il s'agit d'un phénomène purement mécanique, non activé thermiquement comme peuvent l'être les mouvements des dislocations par exemple. Donc le frottement solide peut être à l'origine de la plasto-élasticité, mais on sait que certaines dislocations renversables peuvent également jouer ce rôle. Toutefois, les caractéristiques du frottement solide étant liées à la quantité et au nombre de particules de graphite libre, donc aux surfaces de contact graphite-matrice, nous pensons que le frottement solide constitue bien l'un des mécanismes de déformation propres aux alliages biphasés.
Le schéma de l'accommodation des fontes serait alors le suivant. Au cours de l'accommodation, les dislocations viennent progressivement s'ancrer de manière définitive, les déformations résiduelles diminuant progressivement, et il ne subsiste plus à l'état accommodé que le frottement solide interfacial et les mouvements renversables de dislocation ; ceux-ci absorbent de l'énergie mécanique et sont à l'origine de la forme renflée du cycle effort-déformation accommodé.
Lorsque les contraintes sont supérieures à la limite d'accommodation, il se produit de plus un phénomène de « montée » ou de création de dislocations nouvelles, les déformations augmentant

Fig. 11. — Diagramme effort-déformation expérimental obtenu sur fonte Ft 30.
a) alliage vierge.
b) alliage présollicité à 10 dan/mm².



constamment, comme dans le fluage secondaire, et le métal ne peut plus s'accommoder.

En effet, lorsque la contrainte est supérieure à σ_L, on observe sous maintien de contrainte constante, une évolution linéairement croissante de la déformation sous charge. Mais le frottement solide et le mouvement des dislocations renversables continue toujours à se produire, c'est pourquoi la forme des diagrammes-retour reste la même, quels que soient l'intensité des contraintes ou leur rang de répétition : on peut dire que la forme des courbes-retour est un invariant du diagramme d'une fonte déterminée, et se trouve en relation étroite avec la quantité de graphite, donc la surface de contact graphite-matrice.

Ces diverses observations se trouvent confirmées par l'équation mathématique des diagrammes.

Nous avons en effet soumis à un dépouillement par ordinateur des diagrammes expérimentaux afin de déterminer les équations les plus probables, s'adaptant le mieux et sur une plus large étendue aux diagrammes expérimentaux. Ces dépouillements ont été faits grâce à l'obligeance du Professeur Mari, de Nancy, que nous remercions à cette occasion.

On a trouvé que le diagramme de première mise en contrainte des fontes se compose de deux parties, mathématiquement distinctes bien que le diagramme soit contenu (fig. 11 a).

Fig. 12. — Influence de l'écrouissage sur l'accommodation.
a) Fonte Ft 15.
b) Acier XC 38.
c) Acier Z 3CN 18-10.

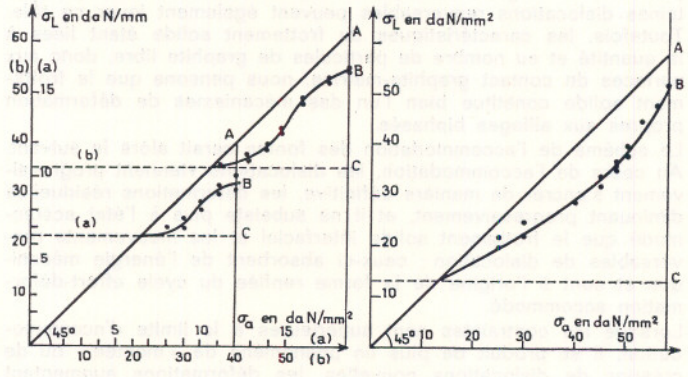
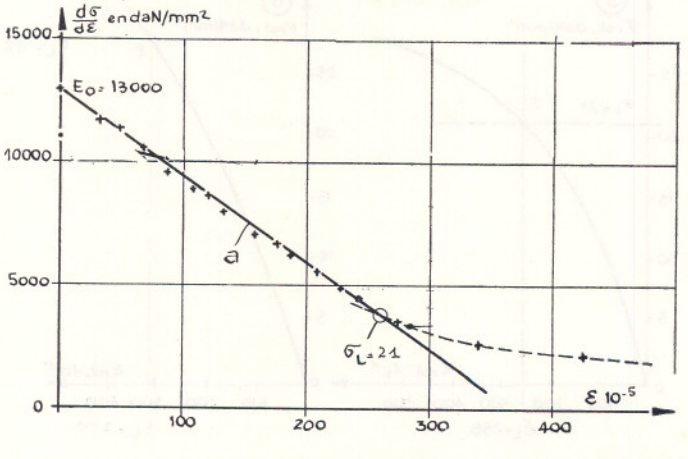


Fig. 13. — Détermination de σ_L sur le diagramme de première mise en charge. Fonte Ft 30.
$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = f(\varepsilon)$



Première partie jusqu'à σ_L (limite d'accommodation) ; l'équation est une équation du deuxième dégré qui ne rend compte d'aucun processus de déformation élémentaire connu, mais qui semble indiquer que plusieurs mécanismes se superposent, comme nous l'avons rapidement mentionné plus haut :

$$\sigma = B\,\varepsilon^2 + C\varepsilon$$

Deuxième partie de σ_L jusqu'à rupture, l'équation est d'allure parabolique, et correspond à un mécanisme de plasticité classique avec intervention de viscoélasticité.

$$\sigma = A + B\,\varepsilon^m$$

Fig. 14. — Détermination de σ_L sur le diagramme de première mise en charge. Fonte Ft 30.
$\frac{\sigma}{\varepsilon} = f(\varepsilon)$

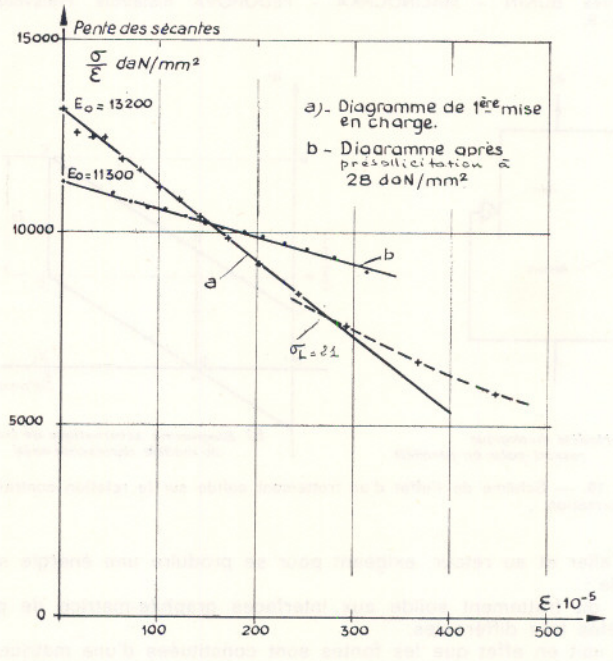
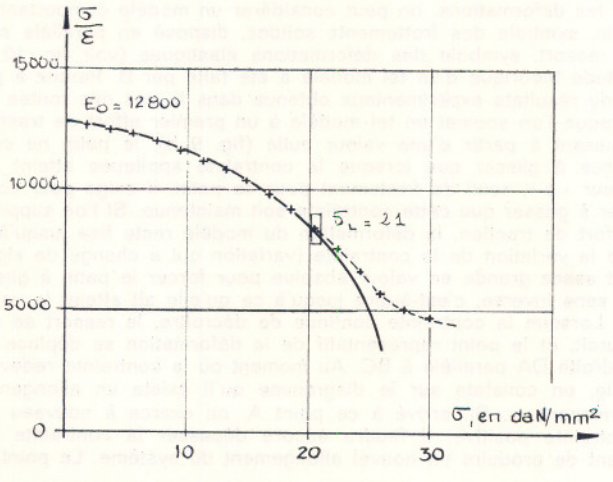


Fig. 15. — Détermination de σ_L sur le diagramme de première mise en charge. Fonte F_t 30.
$\frac{\sigma}{\varepsilon} = f(\sigma)$



Ces mêmes remarques sont toujours valables lorsque l'alliage a subi des sollicitations préalables importantes, supérieures à la limite d'accommodation correspondant à l'état vierge. En effet, dans ce cas, la limite d'accommodation se trouve d'autant plus relevée que la pré-sollicitation a été importante (fig. 12). Le diagramme effort-déformation établi alors est toujours composé de deux parties distinctes correspondant aux mêmes équations que dans le cas du métal vierge, mais la contrainte frontière entre ces deux parties correspond à la nouvelle limite d'accommodation (fig. 11 b).

3 PREDETERMINATION DE LA LIMITE D'ACCOMMODATION

Ces diverses remarques trouvent leur application dans la recherche d'une méthode rapide de prédétermination de la limite d'accommodation. Il faut en effet reconnaître que si la limite d'accommodation est une notion utile, il est pratiquement délicat de la mesurer rapidement. Aussi avons-nous recherché des méthodes plus commodes de prédétermination.

En effet, à la méthode mentionnée ci-dessus, permettant de déterminer σ_L par extrapolation vers $\varepsilon_r = 0$ de la courbe $\varepsilon_r = f(\sigma)$ correspondant aux cycles stabilisés (fig. 6), il convient d'ajouter des méthodes graphiques reposant sur le fait que l'équation du premier diagramme effort-déformation change pour une contrainte égale à σ_L.

Nous avons de la sorte déterminé graphiquement σ_L sur le premier diagramme en considérant :

— les variations des pentes des tangentes en fonction des déformations :

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = f_1(\varepsilon) \qquad \text{(fig. 13)}$$

— les variations des pentes des sécantes en fonction des déformations :

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = f_2(\varepsilon) \qquad \text{(fig. 14)}$$

— les variations des pentes des sécantes en fonction des contraintes :

$$\frac{\sigma}{\varepsilon} = f_3(\sigma) \qquad \text{(fig. 15)}$$

4 CONCLUSIONS

De nombreux alliages polyphasés, et notamment les fontes, présentent un diagramme effort-déformation plus ou moins incurvé dès l'origine. Pour ces alliages, une présollicitation, même faible, modifie nettement le comportement ultérieur, et notamment la forme du diagramme effort-déformation. De ce fait, les caractéristiques usuelles d'utilisation, déterminées d'après ce diagramme, présentent un caractère arbitraire, qui se trouve être défavorable à l'emploi rationnel et économique de ces matériaux.

Pour tenir compte de cette mémoire de ces alliages, nous avons recherché une autre caractéristique adaptée à leur comportement réel ; compte tenu des conditions expérimentales qui permettent de la mettre en évidence, on peut l'appeler limite d'accommodation. Elle définit un domaine où, sous l'action de contraintes répétées, un alliage peut acquérir un comportement stable, reproductible et indépendant des conditions de sollicitations. De plus, la stabilité dimensionnelle est assurée, ce qui n'est pas toujours le cas lorsque l'on considère la limite d'élasticité conventionnelle.

D'autre part, la limite d'accommodation présente une signification physique très nette, liée aux mécanismes de déformation. En effet, tant que les contraintes appliquées sont inférieures à σ_L, il se produit des déplacements de dislocation et un frottement solide au contact matrice-graphite. Au cours de la répétition des contraintes, les dislocations s'ancrent progressivement, ne laissant plus place qu'à un mécanisme de frottement solide. Lorsque les contraintes cycliques sont supérieures à σ_L il se produit de plus, une montée continue de dislocations nouvelles et l'accommodation est impossible, mais le frottement solide se manifeste toujours, ce qui explique la forme identique des diagrammes de décharge, quelle que soit la contrainte maximale atteinte.

BIBLIOGRAPHIE

(1) — E. PLENARD — « Influence des sollicitations préalables sur le comportement ultérieur des alliages à élasticité non proportionnelle » — Editions techniques de la Fonderie, 12, avenue Raphaël Paris-16e.

(2) — B. PERSOZ — « Modèles plasto-élastiques » — Congrès international de Rhéologie, Bad Oeynhausen, 1958. Rheologica Acta 1958, I, nº 2-3, p. 90.

(3) — E. PLENARD » — « Comportement élastique des fontes grises — Module d'élasticité — capacité d'amortissement » — 1959, Editions techniques de la Fonderie ;

(4) — E. PLENARD — J. BOUTAULT — « Action de précontraintes sur la limite d'accommodation » — C.R. Académie des Sciences, Paris 1967, T. 264, p. 487.

Les matériaux stratifiés : utilisation et conception des pièces industrielles

J. Bruslé

Directeur Technico-Commercial de la S.A. LA FIBRE DIAMOND

Les matériaux stratifiés occupent une place particulière dans la technologie industrielle. Il ne faut surtout pas les considérer comme des produits de remplacement des métaux.

Ils comptent parmi les plus anciens des matériaux composites.

Essentiellement constitués de couches (ou strates) de tissu, de papier, de bois lamellaire..., imprégnées de résine synthétique et comprimées à chaud, ils présentent un caractère d'anisotropie très marqué qui résulte du procédé de mise en œuvre et de l'hétérogénéité des composants. Cette remarque est importante, il faut obligatoirement en tenir compte pour déterminer la forme et les dimensions des places à étudier.

Nous examinerons successivement les différentes propriétés physiques des matériaux stratifiés, en nous souvenant que la comparaison des valeurs de leurs caractéristiques mécaniques avec celles des métaux est difficile à interpréter car nous avons affaire à des matières plastiques qui donnent lieu à des phénomènes complexes et mal connus.

Pourtant, les matériaux stratifiés trouvent des débouchés relativement importants dans la construction mécanique et électrique et la liste des applications que nous donnons à titre documentaire n'est pas limitative.

Les stratifiés comptent parmi les plus anciens des matériaux composites dans le domaine des plastiques. Le Docteur Baekeland, qui a donné son nom à la résine phénoplaste Bakelite Ⓡ en a fait état en 1909 lorsqu'il parle des « structural fillers » ou charges structurelles.

Ils occupent une place importante dans l'industrie des matières plastiques puisque la production française annuelle est d'environ 5 000 tonnes. Dans cette évaluation, nous avons compris les isolants électriques qui représentent un assez gros tonnage et les applications mécaniques dont nous traiterons plus particulièrement au cours de cette conférence.

Nous devons préciser que ces matériaux ne sont pas des produits de remplacement utilisés, comme on le croit communément, dans le but de réduire les prix de revient. Les ingénieurs les choisissent en raison de leurs propriétés particulières car les métaux ne répondent pas toujours aux exigences des conditions de fonctionnement de la pièce à réaliser.

Comme leur nom l'indique, les stratifiés sont essentiellement constitués de couches liées entre elles par des résines synthétiques. Les armatures sont généralement des tissus de coton, mais on emploie aussi des tissus d'amiante, de verre, des lamelles de bois, des papiers...

Pour agglomérer les armatures, on a recours aux résines synthétiques thermo-durcissables. Les phénoplastes (phénol-formaldéhyde) sont couramment utilisées ; il faut citer aussi les aminoplastes (urée et mélamine formaldéhyde), les silicones, les époxydes, les polyesters...

La combinaison judicieuse de ces différents éléments permet d'obtenir des produits adaptés à l'usage recherché.

FABRICATION

Le procédé de fabrication est théoriquement très simple. Nous allons le décrire en prenant comme exemple le tissu bakélisé, connu dans l'industrie mécanique sous l'appellation « Celoron ». Ⓡ Remarquons qu'il s'agit d'une marque déposée, bien que ce terme serve souvent de nom générique.

Le tissu de coton est imprégné de résine par immersion dans un bac contenant une solution de phénoplaste dans l'alcool éthylique. Après évaporation du solvant et séchage, les armatures sont coupées en longueurs, puis empilées, comprimées sous une pression de 150 kg/cm² et soumises simultanément à une température de 160° C. Sous l'action de ces deux facteurs, chaleur et pression, la résine fond et agglomère parfaitement les couches textiles. Par suite du phénomène de polycondensation propre aux résines de ce type, elle se transforme de façon irréversible, pour devenir dure, infusible, insoluble dans les solvants habituels, de sorte que l'on obtient, en fin d'opération, un matériau monobloc très résistant. Le démoulage est effectué après refroidissement pour éviter les tensions internes.

Il est facile de concevoir que l'on puisse réaliser, par ce procédé, des planches, des tubes ou des pièces de surface développable, suivant que la cuisson est effectuée entre des plateaux plans ou des moules de forme convenable.

Ces produits semi-ouvrés sont ensuite façonnés pour obtenir des pièces. L'usinage ne présente pas de difficultés particulières. Les machines outils habituelles sont couramment utilisées : scies à ruban, scies circulaires, raboteuses, toupies, fraiseuses, tour, perceuses, cisailles guillotines, presses à découper... Les vitesses sont intermédiaires entre celles qui conviennent au travail du bois et celles employées pour les métaux. Il en est de même pour les angles de coupe et de dépouille des outils. L'acier rapide et le carbure de tungstène ont permis de remédier à l'usure accélérée des outils. Les différentes opérations d'usinage peuvent être effectuées avec une précision de l'ordre de 0,05 mm. Cette tolérance convient à la plupart des applications mécaniques des stratifiés.

1 PROPRIETES PHYSIQUES

Examinons maintenant les différentes propriétés physiques, mécaniques et thermiques des stratifiés. Nous n'aborderons pas leur aspect diélectrique qui sort du cadre de cette causerie.

Nous remarquerons tout d'abord, qu'en raison du procédé de mise en œuvre, les propriétés mécaniques sont très différentes suivant que les contraintes sont exercées perpendiculairement aux couches ou dans le sens lamellaire.

Ce caractère d'anisotropie est très important pour la détermination des formes et des dimensions de la pièce à réaliser. Il est évident qu'il faut éviter de soumettre le matériau à des efforts excessifs dans le sens parallèle aux strates car l'on risque de provoquer un clivage, c'est-à-dire la rupture des liaisons armature-résine.

Les caractéristiques sont mesurées suivant les méthodes d'essais normalisées. Les normes sont inspirées généralement des standards de l'A.S.T.M. (American Society for Testing Materials) et les valeurs assez proches des spécifications N.E.M.A. (National Electrical Manufacturers Association). Ces méthodes d'essai sont basées sur les règles classiques de la résistance des matériaux, mais il ne faut pas oublier que les stratifiés sont essentiellement hétérogènes et que la résine synthétique, bien que thermodurcissable, n'est pas le solide idéal de Hooke. Ceci explique la dispersion observée dans ces essais, et l'obligation de corriger par des coefficients de sécurité fixés de manière empirique, les calculs théoriques de résistance.

Les machines d'essai sont classiques, en ce qui concerne la traction, la compression, la flexion et la résilience. La dureté, à la pointe ou à la bille, donne des résultats assez disparates.

Le module d'élasticité est mesuré au moyen de l'élasticimètre. Le Rolland-Sorin. Cet appareil a permis de déterminer, avec précision, ce facteur important pour le calcul des déformations et l'application des équations de Hertz.

L'étuve Martens a été conçue spécialement pour mesurer la température à partir de laquelle une éprouvette sollicitée en flexion, commence à se déformer.

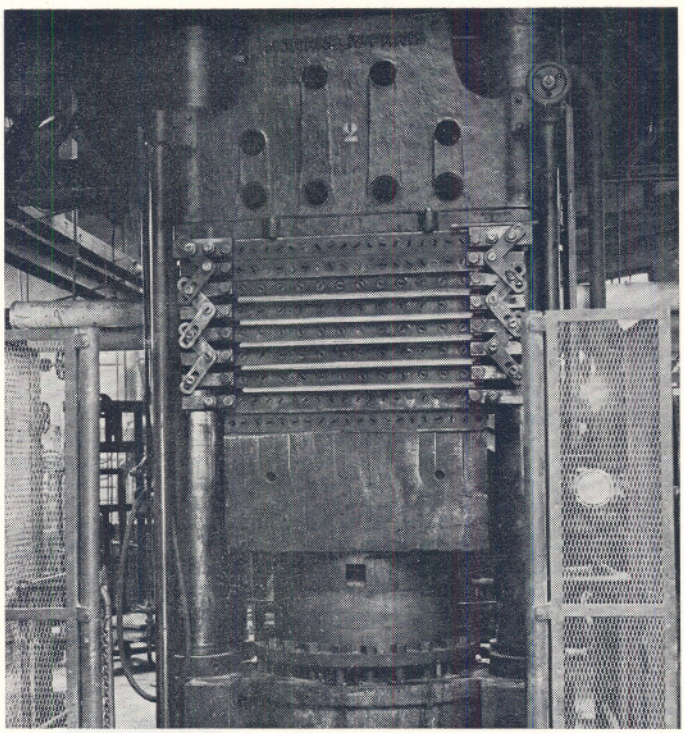


Fig. 1. — Presse hydraulique chauffante de 1500 tonnes permettant de mouler des planches d'1 m².

Citons maintenant quelques chiffres moyens se rapportant au tissu bakélisé :

Traction — charge de rupture	6 à 8 kg f/mm²
Compression — charge de rupture perpendiculairement aux couches	25 kg f/mm²
Flexion — charge de rupture perpendiculairement aux couches	10 à 13 kg f/mm²
Module d'élasticité en flexion	700 kg f/mm²

Ces valeurs paraissent peu élevées si on les compare aux caractéristiques des métaux, mais il faut tenir compte de la faible densité des stratifiés — 1,4 — A volume égal le rapport des poids est de 1/2 pour l'aluminium et 1/6 pour le bronze.

Les stratifiés sont relativement peu fragiles. Le travail de rupture sur éprouvette non entaillée, contrainte exercée perpendiculairement aux strates, est de 2 à 3 J/cm². Ils possèdent des propriétés antivibratoires intéressantes ; la capacité d'amortissement est évaluée à 150 fois celle du bronze.

Les caractéristiques thermiques limitent, dans certains cas, l'utilisation des stratifiés.

Résistance à la chaleur continue, sans contrainte mécanique : 120° C.

Coefficient de dilatation linéaire 10^{-5} par ° C : 2 à 2,5.

Résistance à la chaleur, exprimée en degrés Martens : 120 ° C.

La conductibilité calorifique est très faible, environ 1/200 de celle du bronze. Il faut donc observer une grande prudence quant à la température à laquelle sera soumise la pièce étudiée, car tout échauffement exagéré risque de provoquer une dégradation de la surface de frottement qui peut aller jusqu'à la carbonisation de la résine, au-delà de 200° C. Nous y reviendrons pour l'étude des coussinets.

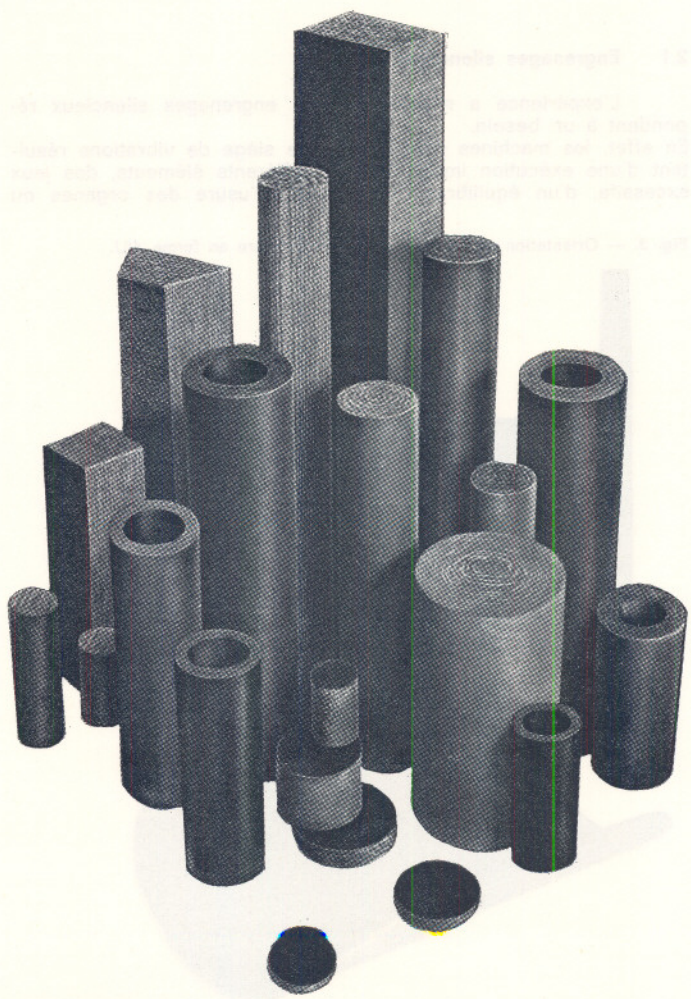
Signalons enfin que le tissu bakélisé est légèrement hygroscopique. Une éprouvette de 50 x 50 x 1,6 mm absorbe environ 1,5 à 2 % d'eau en 24 heures. Il en résulte des petites variations dimensionnelles dont il faut tenir compte dans l'établissement des jeux mécaniques.

Pour terminer cet exposé sommaire sur le comportement mécanique des stratifiés, nous évoquerons l'aspect résistance au frottement. Vous savez mieux que moi combien la question est complexe. La détermination d'un coefficient de frottement est difficile car de nombreux facteurs interviennent, texture de la matière à éprouver, nature du tourillon, état de surface, charge spécifique, vitesse linéaire, lubrification, température des surfaces en contact, soin apporté au rodage...

Néanmoins nous avons fait des mesures, il y a plus de 20 ans, sur une machine construite spécialement à cet effet, qui comportait un tourillon en acier cémenté, trempé, rectifié — lubrification à l'eau — vitesse périphérique : 1,200 m/s — Rodage : 8 heures. Pour des charges variant de 0,010 à 38 kg/cm², nous avons relevé une valeur moyenne de 0,01 qui se rapproche sensiblement du coefficient de frottement des métaux antifriction et nettement inférieure à celui du bronze. Par contre, on observait au démarrage un frottement plus important qu'avec ces métaux.

Effectués sur une machine assez sommaire, les résultats de ces essais, n'avaient, sans doute pas, une valeur scientifique assurée, mais nous avons pu vérifier, par des mesures de puissance sur des moteurs de laminoir, que l'ordre de grandeur était valable.

Fig. 2. — Stratifications diverses.



2 UTILISATION DES STRATIFIES

En raison des propriétés physiques intéressantes que nous venons d'exposer, les stratifiés trouvent de nombreuses applications dans l'industrie mécanique. A titre documentaire, nous pouvons citer :
Glissières de toutes natures.
Cames diverses, cames de commande des couplages sur les locomotives électriques.
Cages de roulements à billes à grande vitesse.
Palettes de compresseur ou de moteur à air comprimé.
Segments de pompes à piston.
Joints tournants.
Rouleaux d'étirage de fibres synthétiques.
Toucheaux de rupteur d'allumeurs pour moteurs à explosion.
Pièces diverses pour machines de papeterie.
Coussinets d'arbres porte-hélice de bateaux.
Engrenages silencieux.
Coussinets de laminoirs.
Galets de cablerie et autres galets de roulement.
Cette énumération, non limitative, donne une idée des réalisations très diverses dans le domaine de la mécanique industrielle.
Nous insisterons plus particulièrement sur certains organes de machines afin de montrer les problèmes posés et résolus par l'emploi des matériaux stratifiés.

2.1 Engrenages silencieux

L'expérience a montré que les engrenages silencieux répondent à un besoin.
En effet, les machines sont souvent le siège de vibrations résultant d'une exécution imparfaite des différents éléments, des jeux excessifs, d'un équilibrage défectueux, d'usure des organes ou des conditions particulières de fonctionnement. Elles deviennent bruyantes et nécessitent des révisions fréquentes.
Certes l'industrie des engrenages a fait de grands progrès grâce aux nombreux travaux des chercheurs. On sait comment il faut agir sur la géométrie des profils pour éliminer les interférences. Les machines modernes permettent d'effectuer des taillages très précis que l'on peut amener à une grande perfection par une passe de shaving ou par rectification. Il est possible d'obtenir des trains d'engrenages qui n'engendrent pas de vibrations par eux-mêmes, mais ils transmettent celles des autres organes sans pouvoir les absorber. De plus, cette méthode de fabrication conduit à des coûts de production élevés, elle est réservée à la mécanique qui requiert une grande précision.
Il est préférable, lorsque l'on n'est pas limité par un problème d'encombrement, d'intercaler dans les commandes de mouvements, des pignons réalisés avec un matériau insonore qui amortit les vibrations.
L'emploi des engrenages silencieux est généralisé dans la construction mécanique.
L'industrie automobile les a beaucoup utilisés pour des roues de commande d'arbres à cames de distribution. Mais actuellement, les chaînes sont préférées, car avec les soupapes en tête, l'arbre à cames est très éloigné du vilebrequin.
Les engrenages silencieux sont fabriqués dans toutes les dimensions. Ils peuvent transmettre n'importe quelle puissance à condition d'être judicieusement calculés. Leur faible inertie permet de les faire tourner à grande vitesse.
Ils résistent parfaitement à l'action des huiles ou des graisses minérales ou végétales.

Fig. 3. — Orientation des strates pour une glissière en forme d'U.

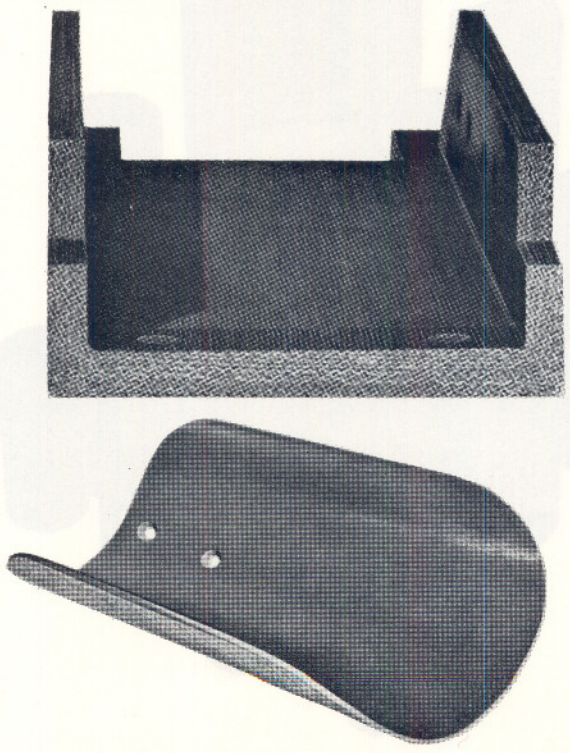


Fig. 4. — Un engrenage est usiné dans une planche d'épaisseur égale à la largeur de denture.

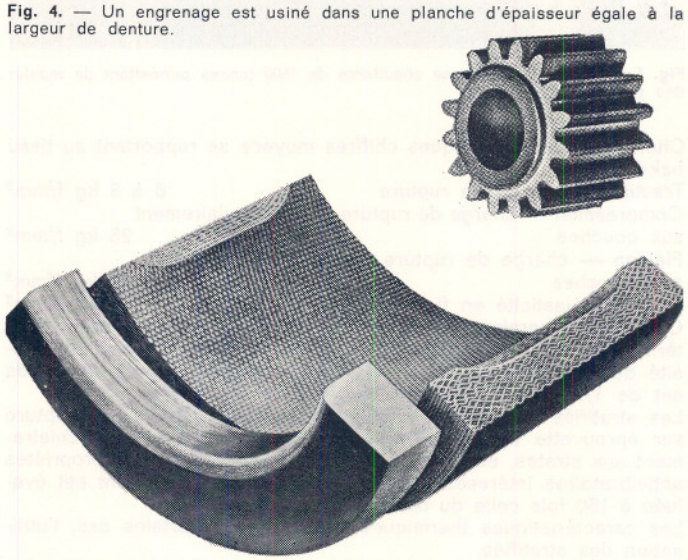


Fig. 6. — Coussinet de laminoir en Céloron.

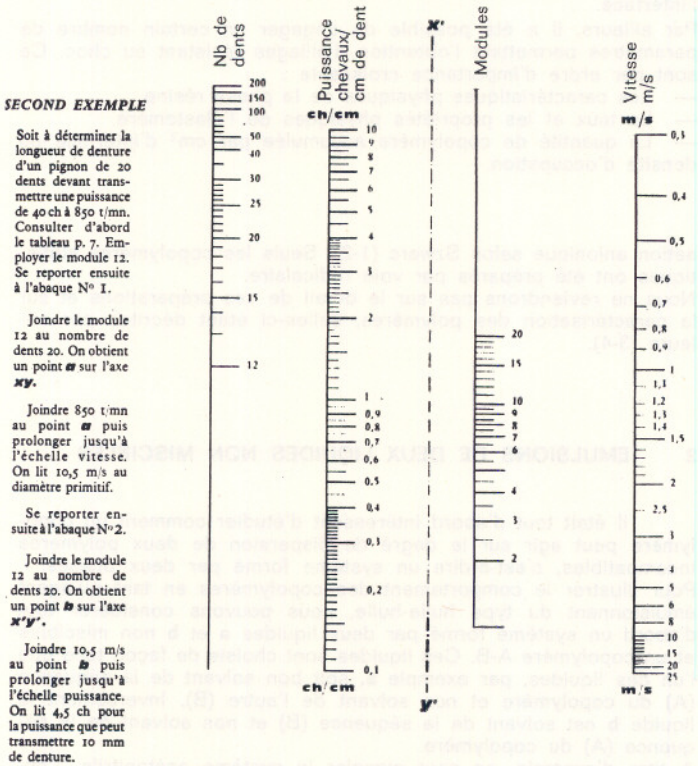
Ces clichés nous ont été obligeamment prêtés par la S.A. LA FIBRE DIAMOND, 2, rue du Landy, 93 - LA PLAINE-SAINT-DENIS, qui fabrique le CELORON.

BAKELITE est la marque déposée par la Société LA BAKELITE, 1, rue Jean-Carasso, 95 - BEZONS.

2.2 Coussinets de laminoirs

Cette application mérite une rapide description car elle met en évidence, les possibilités du Celoron.
Portés à une température élevée, les cylindres d'un laminoir à chaud doivent être refroidis au moyen d'un arrosage abondant d'eau ou d'huile soluble, pour éviter une déformation de la table de travail et un échauffement excessif des tourillons. Or les tech-

Fig. 5. — Abaque servant au calcul d'un engrenage en stratifié.



Déterminer les dimensions d'un pignon Celoron en fonction des efforts mécaniques à transmettre.

Pour transmettre une puissance de 40 ch à 850 t/m, il faut un pignon de 89 mm 20 dents module 12.

niciens savent combien il est difficile d'assurer un graissage correct en présence d'eau et on n'a pas toujours la possibilité d'installer des dispositifs d'étanchéité pour protéger les roulements ou les coussinets. Le tissu bakélisé a apporté une solution à ce problème, son emploi est généralisé dans les aciéries. Nous avons vu précédemment que ce matériau, légèrement hygrocopique, a la propriété de se mouiller en surface, de sorte qu'il entretient, au contact du tourillon, un film lubrifiant évitant le frottement sec. L'eau sert d'agent de refroidissement et de lubrifiant.

Il faut veiller à ce que la température des portées ne dépasse pas 40 à 50° C, car au-delà, elle croit rapidement. Vers 80 à 100° C, la surface a tendance à devenir visqueuse, le frottement augmente et l'évacuation des calories engendrées devient difficile, en raison de la mauvaise conductibilité des stratifiés.

Les charges spécifiques élevées — elles peuvent atteindre 400 kg/cm² — et les chocs importants, qui se produisent au moment de l'engagement des lingots ou des barres, imposent de choisir judicieusement l'orientation des strates. Le coussinet proprement dit — ou coquille — supportant les contraintes radiales, est moulé en couches circulaires, concentriques à l'axe de rotation. Les efforts latéraux s'exercent sur des pièces d'appui — appelées collerettes — usinées dans de la planche — strates perpendiculaires à l'axe — qui sont intercalées entre l'épaulement du cylindre et le palier.

De nombreuses observations ont montré que l'emploi des stratifiés, dans les laminoirs, conduit à une consommation moindre de coussinets, à une réduction de puissance absorbée. Les démontages et les réglages sont moins fréquents, la longévité du matériel, des cylindres, est améliorée, ainsi que la précision du laminage.

Pour être tout à fait objectifs, nous devons signaler que les trains modernes, à grande vitesse, tournent sur roulements à rouleaux ou sur paliers à film porteur, soigneusement protégés contre les projections d'eau.

2.3 Galets de câblerie

Rappelons succinctement le principe des machines à câbler ou toronneuses. L'âme, constituée par un fil métallique de diamètre convenable, se déplace suivant l'axe d'un berceau tubulaire tournant et portant un certain nombre de bobines dont les fils s'enroulent en hélice autour du fil central.

Le berceau peut atteindre 2 à 3 mètres de diamètre et plusieurs mètres de longueur. Animé d'un mouvement de rotation, il est supporté par des couples de galets qui reçoivent aussi les vibrations engendrées par un mauvais équilibrage et par les déformations de l'ensemble.

Jadis réalisés en tissu bakélisé, ces galets se comportaient très bien jusqu'au moment où il a fallu, coûte que coûte, augmenter la vitesse des machines pour en améliorer la productivité. On s'aperçut alors qu'ils devenaient rapidement hors d'usage. La surface de roulement présentait des cloques. Une coupe radiale montrait une cavité complètement carbonisée, au centre de la section, la propagation de la chaleur se faisant de l'intérieur vers la jante.

Jusqu'alors, le matériau avait travaillé à la limite de ses possibilités. L'augmentation de la vitesse provoquait un phénomène de dégradation dû à un frottement interne excessif.

Nous avions besoin de trouver une méthode d'essais comparative afin de mettre au point une matière susceptible de remédier à ces incidents.

De nombreux essais, en vue de déterminer l'aire de la boucle d'hystérésis des cycles de compression, ont été effectués. Il eût été souhaitable de les compléter par des épreuves de fatigues alternées aux fréquences convenables, mais à cette époque, les équipements nécessaires étaient rares.

Néanmoins, les valeurs obtenues ont permis de classer les échantillons et de trouver le matériau le mieux adapté à cette application particulière.

3 CONCLUSION

Ce bref exposé, beaucoup plus technologique que scientifique, avait pour objet de montrer comment il faut concevoir et réaliser des pièces industrielles en matériaux stratifiés. Basée sur des observations pratiques, la technique d'emploi est encore, en partie empirique. Nous devons souvent nous contenter d'appliquer, en les transposant, les règles classiques de la résistance des matériaux.

Les clients nous accordent peu de temps pour résoudre des problèmes nombreux et variés. L'expérience montre que, dans le domaine industriel, une solution imparfaite mais rapide est préférable à une étude plus élaborée, entraînant des recherches longues et par conséquent onéreuses, qui ne se justifient que pour des projets importants comme ceux de la construction aéronautique ou de la N.A.S.A.

Néanmoins, nous suivons avec beaucoup d'intérêt, les rares travaux qui sont publiés dans les revues spécialisées. La Rhéologie ouvre des perspectives nouvelles aux chercheurs dont les efforts, concertés avec ceux des réalisateurs, permettront de mieux connaître les propriétés physiques des matériaux stratifiés. Nous assisterons, alors, à une nouvelle évolution de leur technologie.

Le rôle des copolymères séquencés et greffés dans les mélanges de polymères Etude de systèmes résistant au choc

G. Riess

Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse
Laboratoire de chimie macromoléculaire Mulhouse

L'influence de copolymères séquencés et greffés sur les propriétés d'alliages de polymères a été étudiée dans le cas de deux systèmes résistant au choc :
— Le système polystyrène — polyisoprène et celui formé par deux résines — polystyrène — polyméthacrylate de méthyle, dans lequel une des phases peut-être plastifiée de façon sélective.
Cette étude a permis de montrer, qu'un copolymère séquencé joue pour les homopolymères correspondants, le rôle d'agent émulsifiant du type huile dans huile, ce qui permet d'ajuster le degré de dispersion d'une phase dans l'autre, tout en assurant l'adhésion à l'interface.
Par ailleurs, il a été possible de dégager un certain nombre de paramètres permettant l'obtention d'alliages résistant au choc. Ce sont par ordre d'importance croissante :
— Les caractéristiques physiques de la phase résine.
— Le taux et les propriétés physiques de l'élastomère.
— La quantité de copolymère accumulée par cm² d'interface ou densité d'occupation.

A l'heure actuelle, on peut distinguer deux voies principales pour l'obtention de matériaux polymères nouveaux, soit le développement de nouveaux monomères et de nouvelles techniques de polymérisation, soit la combinaison de monomères ou de polymères existants, de telle façon que les produits résultants présentent des propriétés améliorées par rapport aux constituants individuels.
Ces combinaisons peuvent être réalisées, soit par copolymérisation de différents monomères pour conduire aux copolymères du type statistique, soit par formation de copolymères séquencés ou greffés, soit enfin par mélange de différents polymères pour former des alliages de polymères.
Cette possibilité de combiner les propriétés de deux polymères par simple mélange, peut sembler assez séduisante à priori, mais étant donné l'incompatibilité quasi générale pour deux homopolymères de nature différente, on obtient des systèmes formés par deux phases pour lesquels les propriétés mécaniques sont le plus souvent inférieures à celles des constituants initiaux.
Néanmoins, il est rapidement apparu que le seul fait d'additionner un copolymère séquencé ou greffé correspondant, permet d'obtenir des matériaux extrêmement intéressants, comme le témoignent le polystyrène choc ou les résines ABS, qui sont des systèmes formés par une dispersion d'élastomère au sein d'une résine rigide.
Sans entrer dans les détails du mécanisme de renforcement de tels polymères, on peut admettre que ces ilots d'élastomère noyés dans la matrice rigide peuvent repartir et amortir les contraintes brusques résultant d'un choc, empêchant ainsi la formation de craquelures.
Il semble pourtant que les particules d'élastomère ne peuvent jouer pleinement leur rôle qu'en présence de copolymère séquencé ou greffé, qui favoriserait l'adhésion entre les deux phases et qui par ailleurs conditionnerait l'état de dispersion.
Aucune étude systématique n'ayant été faite dans ce domaine, nous avons essayé de préciser ce rôle fondamental des copolymères séquencés en étudiant tout d'abord le système polystyrène — polyisoprène — copolymère qui est un exemple typique d'alliage résistant au choc, pour aborder ensuite le système formé par deux résines : polystyrène — polyméthacrylate de méthyle — copolymère, dans lequel une des phases peut être plastifiée de façon sélective.
Cette plastification sélective présente l'avantage de pouvoir faire varier de façon pratiquement continue les caractéristiques physiques de la phase dispersée, ce qui n'est pas le cas pour les systèmes simples à base de polyisoprène ou de polybutadiène.
Pour ces systèmes nous avons essayé de mettre en évidence les corrélations entre la taille des particules dispersées et la résistance au choc, en fonction de la composition du mélange, des caractéristiques des copolymères et des homopolymères.

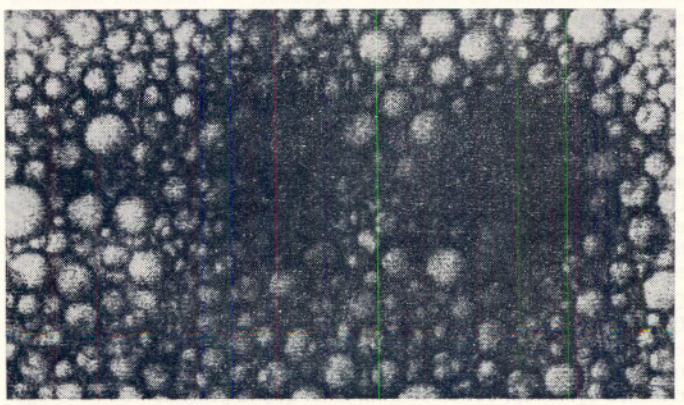
1 PREPARATION DES POLYMERES

Dans le but d'obtenir des homopolymères et des polymères séquencés relativement monodispersés et comparables entre eux du point de vue structure, nous avons utilisé pour la préparation des polymères la technique désormais classique de la polymérisation anionique selon Szwarc (1-2). Seuls les copolymères statistiques ont été préparés par voie radicalaire.
Nous ne reviendrons pas sur le détail de ces préparations et sur la caractérisation des polymères, celles-ci étant décrites par ailleurs (3-4).

2 EMULSIONS DE DEUX LIQUIDES NON MISCIBLES

Il était tout d'abord intéressant d'étudier comment un copolymère peut agir sur le degré de dispersion de deux polymères incompatibles, c'est-à-dire un système formé par deux phases.
Pour illustrer le comportement des copolymères en tant qu'agent émulsionnant du type huile-huile, nous pouvons considérer tout d'abord un système formé par deux liquides **a** et **b** non miscibles et un copolymère A-B. Ces liquides sont choisis de façon telle que l'un des liquides, par exemple **a,** soit bon solvant de la séquence (A) du copolymère et non solvant de l'autre (B). Inversement le liquide **b** est solvant de la séquence (B) et non solvant de la séquence (A) du copolymère.
A titre d'exemple, on peut signaler le système acétonitrile - cyclohexane comme solvants non miscibles en présence de copolymères séquencés polystyrène - polyméthacrylate de méthyle ou encore le système DMF - hexane en présence de copolymères polystyrène - polyisoprène.
Pour un tel système on observe que le copolymère séquencé joue le rôle d'émulsifiant pour donner une émulsion du type huile dans huile et que le degré de dispersion obtenu dépend de la concentration en copolymère, de sa composition et de son poids moléculaire (Fig. 1).
Il est notamment apparu que les dispersions les plus fines sont obtenues avec les copolymères séquencés dont la composition est voisine de 50 : 50 et que par ailleurs les copolymères statistiques ou le mélange d'homopolymères correspondants n'ont pratiquement aucun effet émulsifiant.

Fig. 1. — Emulsion du type huile dans huile cyclohexane - acétonitrile - copolymère séquencé - polystyrène - polyméthacrylate de méthyle.



3 SYSTEME TERNAIRE POLYSTYRENE — POLYISOPRENE COPOLYMERE (PS — PI — Cop)

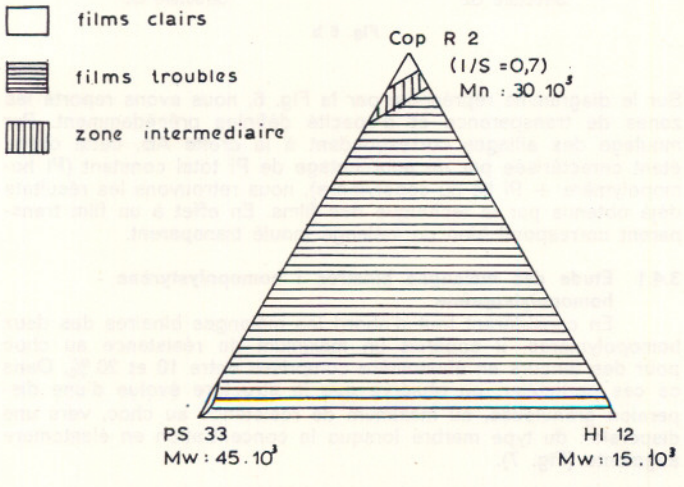
3.1 Méthode de contrôle des dispersions de polymères à l'état solide

Dans un deuxième stade il était intéressant de connaître si le résultat trouvé précédemment pour deux liquides non miscibles peut être transposé à deux polymères incompatibles et si dans ce cas un copolymère séquencé joue également le rôle d'agent émulsifiant.
Un test relativement simple pour suivre la taille des particules dispersées dans le cas de polymères à l'état solide, consiste à évaluer la transparence de films obtenus à partir des mélanges de polymères.
C'est ainsi qu'un film, constitué d'un système à deux phases, apparaîtra trouble si les dimensions de la phase dispersée sont supérieures à 800-1 000 Å environ, soit approximativement 1/5 de la longueur d'onde de la lumière visible ($\lambda/5$) et si par ailleurs les indices de réfraction des deux polymères sont différents.
Par contre, si pour le mélange de mêmes polymères le film apparaîtra transparent, on peut dire que les dimensions de la phase dispersée sont inférieures à 800-1 000 Å et dans ce cas seule la microscopie électronique permet de distinguer un système à deux phases d'un mélange compatible (5-6).
L'effet émulsifiant d'un copolymère apparaîtra donc de façon simple pour des polymères à l'état solide, si ce copolymère permet de transformer un mélange opaque en mélange clair.
Nous ne reviendrons pas ici sur la technique de préparation des films, que nous avons décrite par ailleurs (3). Notons simplement que les films sont contrôlés par observation directe et par microscopie en contraste de phase.

3.2 Copolymères statistiques

Sur le diagramme ternaire représenté par la Fig. 2, nous avons indiqué l'aspect des films en fonction de la composition en poids du mélange, ce qui permet de délimiter une zone où les films sont troubles. Avec un copolymère statistique, on note que les films sont troubles pour pratiquement toutes les compositions du mélange ternaire, ce qui signifie qu'un tel copolymère ne joue aucun rôle d'agent émulsifiant, comme nous l'avons d'ailleurs déjà constaté pour un système de deux liquides non miscibles.

Fig. 2. — Système ternaire PS - PI - copolymère statistique. Degré de dispersion.



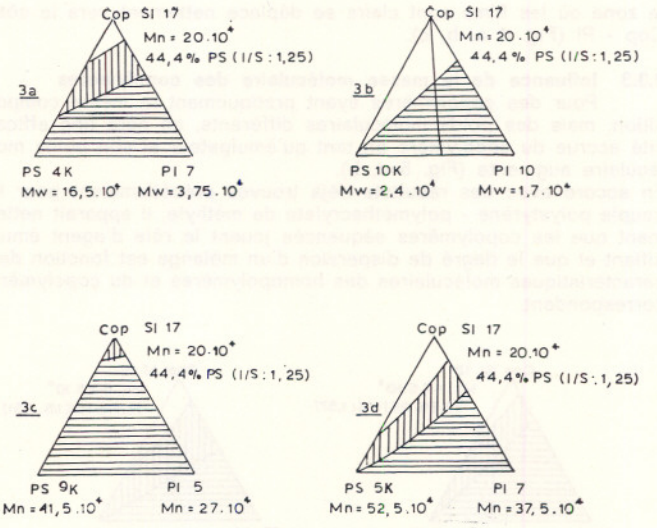


Fig. 3. — Système ternaire PS - PI - copolymère séquencé (Cop). Influence des masses moléculaires des homopolymères sur le degré de dispersion.

3.3 Copolymères séquencés

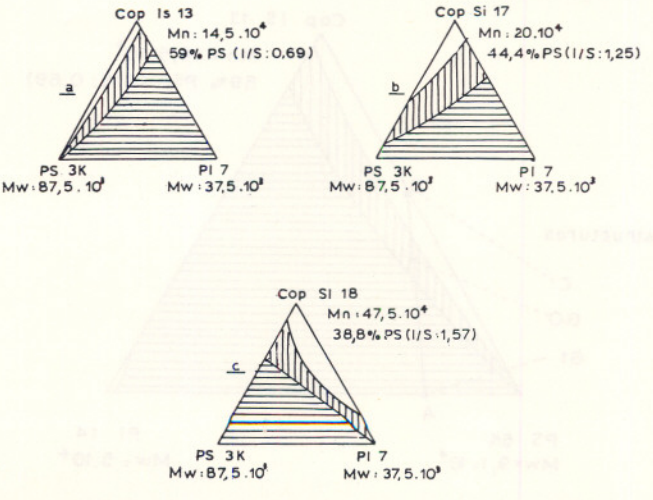
3.3.1 Influence du poids moléculaire des homopolymères

Avec les copolymères séquencés il apparaît nettement des zones où les films sont transparents, c'est-à-dire où les dimensions de la phase polyisoprène dispersée sont inférieures à $\lambda/5$ environ. On note aussi que l'étendue de cette zone décroit quand les poids moléculaires des homopolymères augmentent (Fig. 3 a, b, c, d).
Ces résultats concordent donc bien avec ceux obtenus précédemment pour le système ternaire polystyrène - polyméthacrylate de méthyle - copolymères correspondants (3).

3.3.2 Influence de la composition des copolymères

Au point de vue composition, les copolymères sont caractérisés par le rapport pondéral I/S (isoprène/styrène) des deux séquences du copolymère. En prenant les mêmes homopolymères et des copolymères dont le rapport I/S augmente, on observe que

Fig. 4. — Système ternaire PS - PI - copolymère séquencé (Cop). Influence de la composition du copolymère sur le degré de dispersion.



la zone où les films sont clairs se déplace nettement vers le côté Cop - PI (Fig. 4 a, b, c).

3.3.3 Influence de la masse moléculaire des copolymères

Pour des copolymères ayant pratiquement la même composition, mais des poids moléculaires différents, on note une efficacité accrue du copolymère en tant qu'émulgateur si son poids moléculaire augmente (Fig. 5 a, b).

En accord avec des résultats déjà trouvés précédemment pour le couple polystyrène - polyméthacrylate de méthyle, il apparait nettement que les copolymères séquencés jouent le rôle d'agent émulsifiant et que le degré de dispersion d'un mélange est fonction des caractéristiques moléculaires des homopolymères et du copolymère correspondant.

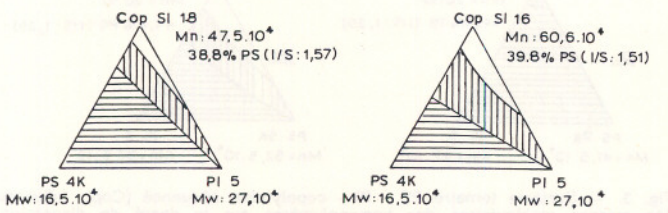


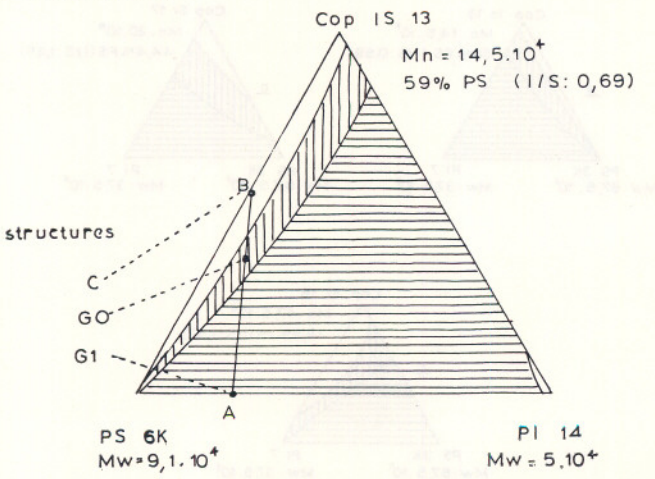
Fig. 5. — Système ternaire PS - PI - copolymère séquencé (Cop). Influence de la masse moléculaire des copolymères sur le degré de dispersion.

3.4 Relation entre la résistance au choc et la morphologie

Ayant ainsi montré l'action émulgatrice des copolymères séquencés, il était intéressant de déterminer pour nos alliages résine - élastomère, comprenant deux homopolymères et un copolymère, la relation entre la morphologie, c'est-à-dire le degré de dispersion de la phase élastomère, et les propriétés mécaniques et plus particulièrement la résistance au choc.

Sur nos alliages moulés par compression, nous avons déterminé, en utilisant des techniques décrites antérieurement (7), la résistance au choc selon Charpy, la dureté en degrés Shore et la morphologie en préparant par microtomie des coupes de 2,5 et 5 μ. Comme dans le cas des mélanges moulés, nous sommes certainement plus éloignés des conditions d'équilibre que dans celui des films obtenus par évaporation du solvant d'une solution, nous avons tout d'abord vérifié que par moulage nous obtenons les mêmes résultats que par la technique des films.

Fig. 6. — Système ternaire PS - PI - copolymère séquencé (Cop). Structure de mélanges moulés.



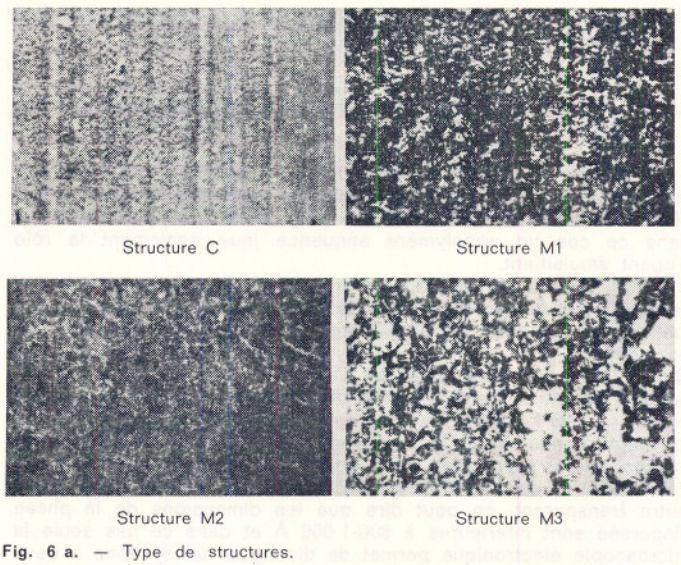


Fig. 6 a. — Type de structures.

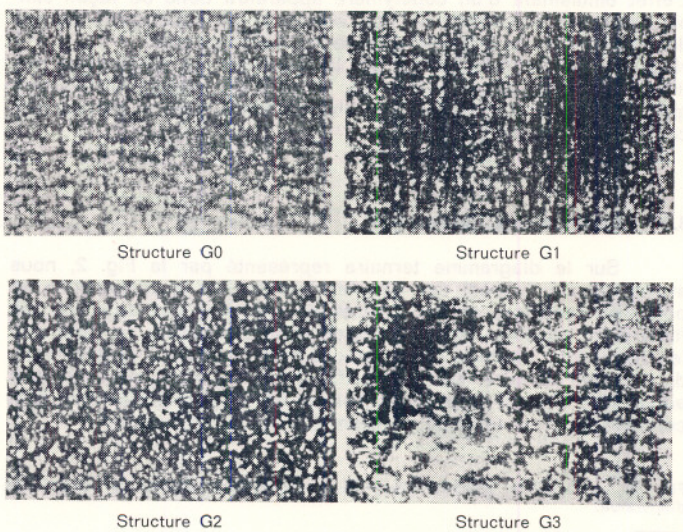


Fig. 6 b

Sur le diagramme représenté par la Fig. 6, nous avons reporté les zones de transparence et d'opacité définies précédemment. Par moulage des alliages correspondant à la droite AB, cette droite étant caractérisée par un pourcentage de PI total constant (PI homopolymère + PI lié au copolymère), nous retrouvons les résultats déjà obtenus par la technique des films. En effet à un film transparent correspond bien un mélange moulé transparent.

3.4.1 Etude des mélanges binaires : homopolystyrène - homopolyisoprène

En considérant tout d'abord les mélanges binaires des deux homopolymères, il apparaît un maximum de résistance au choc pour des teneurs en élastomère comprises entre 10 et 20 %. Dans ce cas particulier, on observe que la structure évolue d'une dispersion granuleuse, au maximum de résistance au choc, vers une dispersion du type marbré lorsque la concentration en élastomère augmente (Fig. 7).

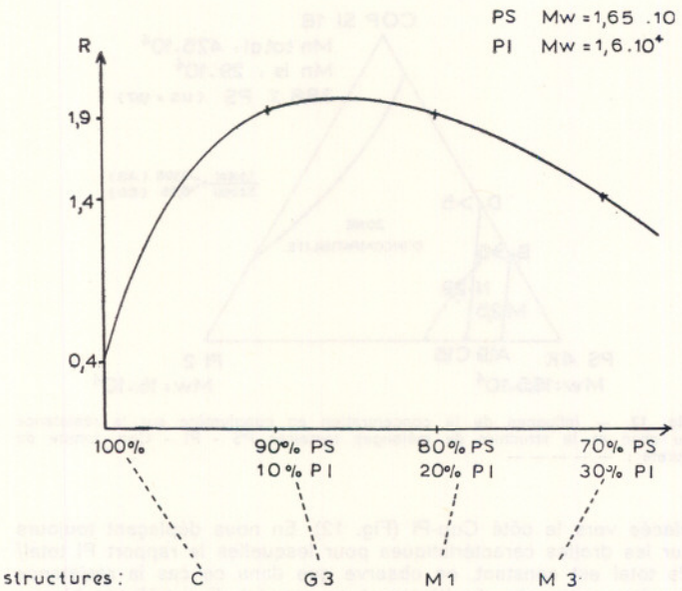


Fig. 7. — Résistance au choc (R en unités arbitraires) et structure de mélanges binaires PS - PI.

Il faut également noter, comme nous l'avons montré dans une précédente publication (7), que les résistances au choc obtenues pour les mélanges binaires sont fonction des masses moléculaires des homopolymères et notamment de celle du PS formant la matrice du système.

3.4.2 Etude des mélanges ternaires : PS - PI - Cop IS

Diagrammes principaux de résistance au choc

En déterminant la résistance au choc de mélanges ternaires moulés par compression, nous avons établi deux diagrammes de base qui se distinguent par la composition et la masse moléculaire du copolymère et les masses moléculaires des homopolymères associés (Fig. 8, 9).

Sur ces diagrammes nous avons à nouveau porté les limites entre mélanges clairs et opaques qui caractérisent dans une certaine mesure les degrés de dispersion. Par ailleurs nous avons fait figurer la limite de dureté correspondant à 80° Shore D. Au-delà de cette limite le matériau est trop mou et la résistance au choc n'a plus de signification pratique.

En portant enfin les lignes d'égale résistance au choc, il apparaît nettement un maximum dont la position est fonction des caractéristiques des homopolymères et du copolymère utilisés dans le mélange.

Il est cependant intéressant de noter que ce maximum correspond à une composition de l'alliage comportant une certaine proportion de copolymère.

L'examen des coupes minces pour des alliages, comportant une même proportion de PI et de Cop., fait apparaître l'augmentation de la taille des granules avec l'enrichissement en PI total et le maximum de résistance au choc correspond à une structure bien définie et à un diamètre moyen des particules de l'ordre de 1 à 2 μ (Fig. 10).

Influence de la proportion de copolymère

Les diagrammes précédents ont permis de mettre en évidence le fait qu'une certaine quantité de copolymère est indispensable pour atteindre un maximum de résistance au choc. Il était donc intéressant de connaître l'influence de la proportion de copolymère sur cette caractéristique mécanique.

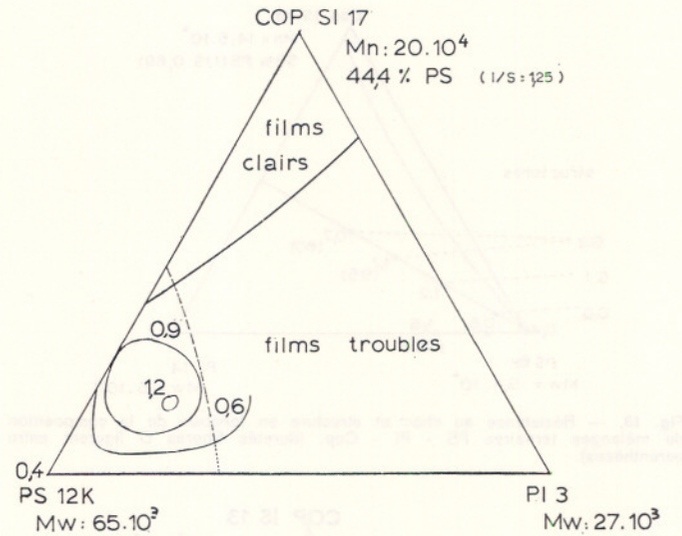


Fig. 8. — Résistance au choc et structure en fonction de la composition de mélanges ternaires PS - PI - Cop.

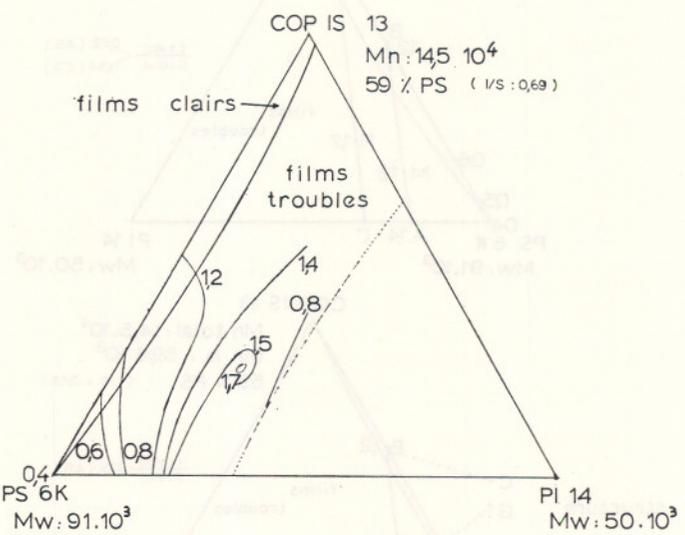


Fig. 9. — Résistance au choc en fonction de la composition des mélanges ternaires PS - PI - Cop.

Pour cette étude la méthode la plus révélatrice consiste à partir d'un mélange PS - PI de composition fixe et d'enrichir en copolymère de telle façon que le rapport PI total/PS total soit constant. (PI total = quantité homopolyisoprène + PI du séquencé) ; (PS total = quantité homopolystyrène + PS du séquencé).

Sur le diagramme de la Fig. 11 nous avons une telle droite caractéristique AMB. En se déplaçant du point A, correspondant à un mélange binaire d'homopolymère, vers le point B, on enrichit le mélange en copolymère sans changer la proportion totale en élastomère.

On note dans ce cas que la résistance au choc passe par un maximum, puis décroît pour les mélanges transparents. La morphologie de ces produits est également caractéristique, on note en effet une structure marbrée pour le mélange binaire des homopolymères (A), des particules d'élastomère bien formées au maximum

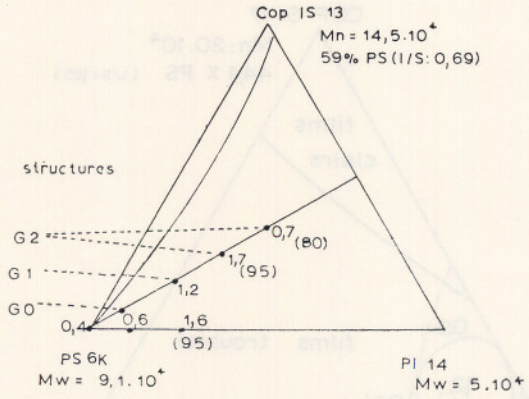
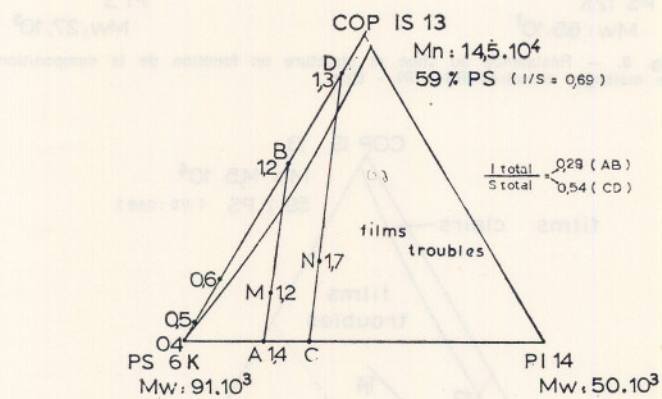


Fig. 10. — Résistance au choc et structure en fonction de la composition de mélanges ternaires PS - PI - Cop. (duretés Shores D figurent entre parenthèses).



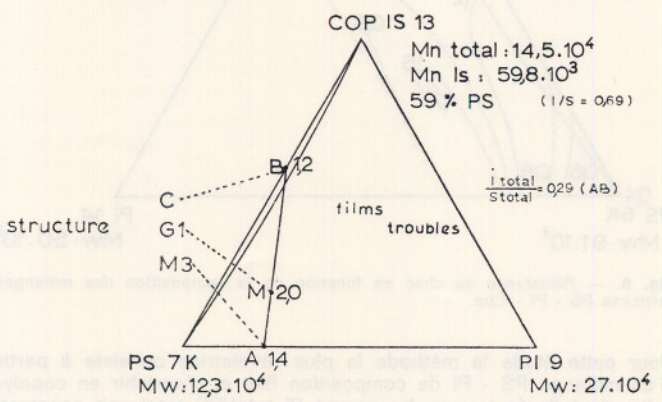


Fig. 11. — Influence de la concentration en copolymère sur la résistance au choc et la structure de mélanges ternaires PS - PI - Cop.

de résistance au choc (M) et la transparence pratiquement complète du point B.

De ce fait le rôle d'émulsifiant du copolymère apparaît encore nettement dans ce cas, étant donné que le copolymère permet de passer d'une structure marbrée à des granulations de plus en plus fines.

Avec un copolymère dont le rapport isoprène/styrène est plus élevé que dans le cas précédent, la zone de transparence est déplacée vers le côté Cop-PI (Fig. 12). En nous déplaçant toujours sur les droites caractéristiques pour lesquelles le rapport PI total/ Ps total est constant, on observe que dans ce cas la résistance au choc augmente régulièrement en passant d'un mélange binaire PS - PI vers un mélange binaire PS - Cop. On remarque également que les mélanges C et D ont des structures similaires, mais que la résistance au choc est nettement plus élevée en D qu'en C.

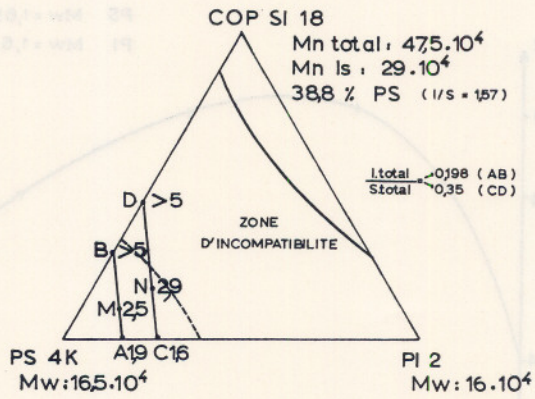


Fig. 12. — Influence de la concentration en copolymère sur la résistance au choc et la structure de mélanges ternaires PS - PI - Cop. Limite de dureté : — — — — —

Dans ce cas apparaît nettement l'influence du facteur adhésion entre les deux phases. En effet, pour le mélange correspondant au point C, l'adhésion doit être faible, voire inexistante, puisque les deux homopolymères sont incompatibles. Pour le mélange D par contre l'adhésion peut être considérée comme parfaite, vu que tout le PI est lié au PS par la charnière du copolymère. La phase dispersée est donc fixée directement à la matrice, ce qui peut expliquer l'augmentation importante de la résistance au choc.

Ces résultats montrent donc nettement le double rôle des copolymères séquencés, d'une part leur effet émulsifiant qui permet de régler l'état de dispersion d'une phase dans l'autre, d'autre par leur action favorisant l'adhésion à l'interface des deux phases.

Néanmoins pour les mélanges ternaires, le copolymère peut seulement jouer ce rôle d'agent d'ancrage entre les deux phases que s'il est situé à l'interface de la phase résine et de la phase élastomère, en d'autres termes s'il n'y a pas une compatibilité préférentielle avec l'une ou l'autre des phases.

3.5 Localisation du copolymère

Etant donné ce rôle primordial du copolymère séquencé, il était intéressant de procéder à sa localisation dans ces systèmes à deux phases. Cette localisation du copolymère a pu être effectuée dans certains cas particuliers par microscopie interférentielle, c'est-à-dire par détermination de l'indice de réfraction des deux phases (7).

On observe que le déplacement des franges d'interférence est pratiquement le même, d'une part pour le polystyrène de référence et la phase continue du mélange, d'autre part pour le polyisoprène et la phase élastomère dispersée.

Ceci tend à montrer que la séquence PS du copolymère se trouve dans la phase continue formée par le polystyrène et que par ailleurs la séquence PI est bien située dans la phase polyisoprénique. On peut donc supposer que la charnière du copolymère séquencé se trouve à l'interface des deux phases, ce qui sera notamment le cas si le copolymère a une composition de l'ordre de 50 : 50.

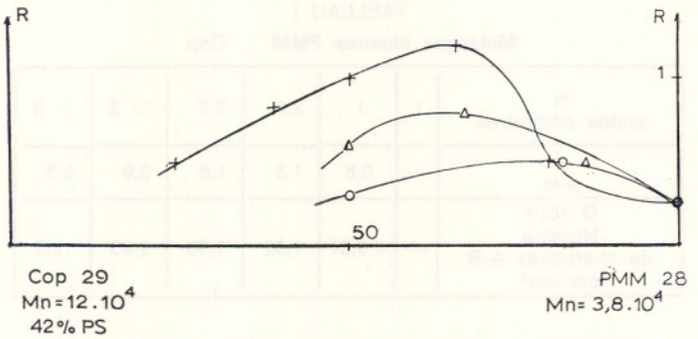


Fig. 13. — Système binaire PMM - Cop (PS plastifié sélectivement). Résistance au choc en fonction de la composition du mélange. Influence du taux de plastifiant sélectif.
+ PS plastifié avec 50 % de diisobutylazelate.
Δ » » » 100 % » »
O » non plastifié

4 PLASTIFICATION SELECTIVE

En vue de préciser le rôle des propriétés mécaniques de l'élastomère sur la résistance au choc, l'étude précédente a été étendue à un système comprenant deux résines : polystyrène - polyméthacrylate de méthyle (PS - PMM), un copolymère séquencé (Cop) et un plastifiant sélectif de l'un ou l'autre des constituants. Pour un tel système, comprenant deux phases, il est possible de plastifier sélectivement soit la phase PS soit la phase PMM. Suivant les proportions respectives en PS et PMM on peut obtenir soit un matériau dont la phase dispersée est plastifiée et qui constituera un système résistant au choc, soit un produit du type « élastomère » renforcé si on opère la plastification sélective sur la phase continue.
Nous disposons ainsi d'un moyen original pour obtenir un système résine-élastomère, qui présente l'avantage de pouvoir faire varier de façon pratiquement continue les propriétés physiques (propriétés mécaniques, optiques, etc...) de la phase élastomère en fonction de la nature et du taux de plastifiant.
Dans un premier stade, nous avons recherché les plastifiants sélectifs du PS et du PMM, c'est-à-dire les plastifiants de l'un des polymères, non compatible avec l'autre. Il s'est ainsi avéré que le diisobutylazélate et le butoxyéthyl stéarate (KP 23) permettent la plastification sélective du PS et de la séquence PS d'un copolymère séquencé et que par ailleurs le Pluronic L 64 (copolymère d'oxyde d'éthylène - oxyde de propylène) est un plastifiant sélectif du PMM.
Les techniques expérimentales utilisées sont similaires à celles utilisées précédemment pour le couple PS - PI et les caractéristiques des produits sont décrits par ailleurs (4, 8).

4.1 Système binaire : homopolymère — copolymère séquencé

Un exemple typique d'alliage résistant au choc est obtenu pour un mélange de PMM et de Cop, dans lequel la phase dispersée et plastifiée sera formée par les séquences PS du Cop et la phase continue sera formée par l'homopolymère PMM et les séquences PMM du Cop.
Sur la Fig. 13, nous avons comparé les résistances au choc d'un mélange non plastifié à celles obtenues en plastifiant la phase dispersée à 50 et 100 % avec le diisobutylazélate.
D'après cette figure on observe :
— pour un taux de 0 %, la phase dispersée étant du PS pur, des résistances au choc médiocres, quel que soit le taux de Cop ;
— pour un taux de 50 % de plastifiant sélectif, nous avons un maximum très net pour 65 % de PMM ;
— pour 100 % enfin, le maximum de résistance au choc subsiste, mais il est moins prononcé que dans le cas précédent.
L'existence d'un maximum de résistance au choc à 50 % de plastifiant a pu être relié au maximum de propriétés mécaniques que présente un PS à ce même taux de plastifiant (4-8).
Par ailleurs, pour un taux de plastifiant donné, le maximum de résistance au choc observé en fonction de la concentration en Cop, a pu être relié à la variation des dimensions de la granulation de la phase dispersée (4-8).

4.2 Systèmes ternaires

Pour les systèmes à 3 constituants PS - PMM - Cop, nous ne considérons que les alliages résistant au choc, c'est-à-dire ceux formés par une dispersion « d'élastomère » (résine plastifiée) dans une résine dure.
Parmi les différents paramètres qui peuvent affecter la résistance au choc de tels alliages, il faut considérer une première série concernant la phase élastomère et notamment :
— **la nature de cette phase,** c'est-à-dire ses propriétés mécaniques ;
— **sa concentration** dans le mélange ;
— la taille moyenne des particules dispersées.

4.2.1 Influence de la nature de l'élastomère

L'influence de la nature de l'élastomère apparaît nettement dans la Fig. 14, où nous avons porté la résistance au choc en fonction du taux de plastifiant sélectif pour un mélange constitué de 50 % PMM, 25 % PS et 25 % Cop.

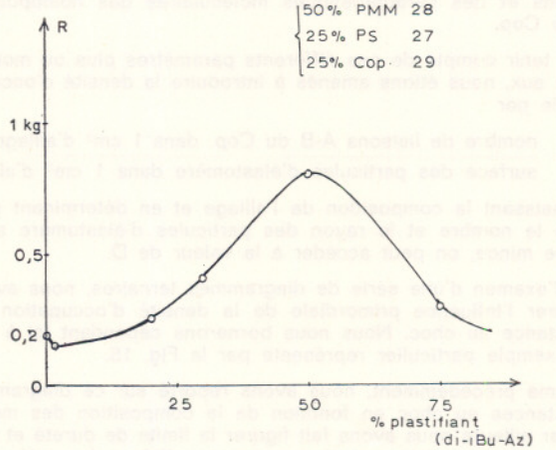


Fig. 14. — Résistance au choc (R en unités arbitraires) pour un mélange ternaire PS - PMM - Cop en fonction du taux de plastifiant sélectif (diisobutylazelate).

Comme précédemment pour les mélanges binaires, on observe également ici un maximum de résistance au choc pour un taux de plastifiant de l'ordre de 50 %.

4.2.2 Densité d'occupation

Un deuxième paramètre important est la nature de l'interface : phase dispersée - matrice, qui conditionne le degré d'adhésion entre les 2 phases.
L'ancrage qui peut être réalisé entre les deux phases à l'aide d'un copolymère séquencé localisé à l'interface, c'est-à-dire dont la composition est voisine de 50 : 50, dépend essentiellement du taux de Cop. dans le mélange et de la taille des particules dispersées. Les dimensions des particules d'élastomère sont à leur

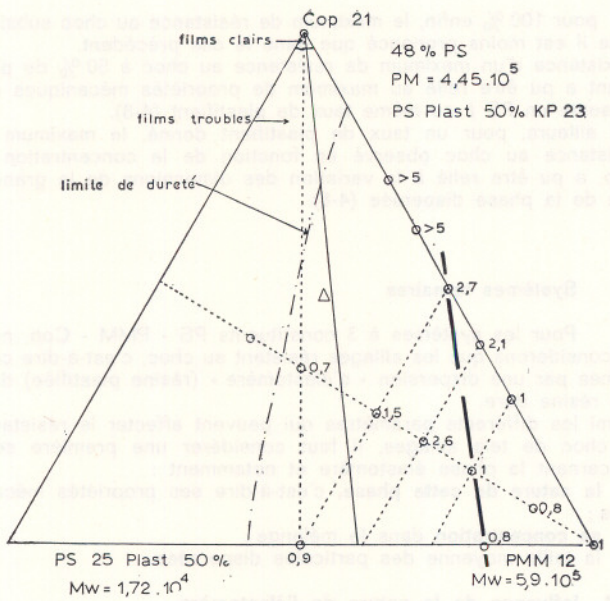


Fig. 15. — Système ternaire PS - PMM - Cop. PS plastifié sélectivement. Résistance au choc en fonction de la composition du mélange.

tour, comme nous l'avons vu précédemment, fonction des concentrations et des caractéristiques moléculaires des homopolymères et du Cop.

Pour tenir compte de ces différents paramètres plus ou moins liés entre eux, nous étions amenés à introduire la densité d'occupation définie par :

$$D = \frac{\text{nombre de liaisons A-B du Cop. dans 1 cm}^3 \text{ d'alliage}}{\text{surface des particules d'élastomère dans 1 cm}^3 \text{ d'alliage}}$$

Connaissant la composition de l'alliage et en déterminant par ailleurs le nombre et le rayon des particules d'élastomère sur une coupe mince, on peut accéder à la valeur de D.

Par l'examen d'une série de diagrammes ternaires, nous avons pu montrer l'influence primordiale de la densité d'occupation sur la résistance au choc. Nous nous bornerons cependant ici à donner un exemple particulier représenté par la Fig. 15.

Comme précédemment, nous avons reporté sur ce diagramme les résistances au choc en fonction de la composition des mélanges et par ailleurs nous avons fait figurer la limite de dureté et la droite Δ qui caractérise, ainsi que ses parallèles, des mélanges de même composition brute.

Pour chaque alliage nous disposons également d'une coupe mince permettant d'en étudier la granulation.

L'examen de ce diagramme révèle 2 maxima, l'un sur le côté PMM - Cop, l'autre pour les mélanges ternaires PMM - Cop - PS.

Comme dans ce cas particulier nous avons plastifié à 50 % la phase dispersée, la nature de l'élastomère est fixe et les paramètres importants sont par conséquent la concentration en Cop., le rayon des particules et la quantité totale d'élastomère, toutes ces grandeurs étant d'ailleurs liées par définition à la densité d'occupation D.

Il est par conséquent intéressant de comparer les valeurs trouvées pour la résistance au choc et celles de D.

Ces différentes valeurs sont portées dans les tableaux I et II.

TABLEAU I

Mélanges binaires PMM .. Cop

R unités arbitraires	1	1	2,1	2,7	> 5	> 5
r μ m	—	0,8	1,5	1,8	2,9	2,3
D 10^{-14} Nombre de charnières A-B par cm^2	—	<0,57	1,02	1,30	2,08	1,60

TABLEAU II : **Mélanges ternaires PMM — PS — Cop**

droite caractéristique $\frac{\text{Cop}}{\text{PS}} = 1$ (droite CE)

R unités arbitraires	1	0,8	1	2,6	1,5	0,7
r μ m	—	1,1	1,7	3,3	2,4	1,7
D 10^{-14} Nombre de charnières A-B par cm^2	0	0,29	0,43	0,84	0,60	0,45

Ces tableaux montrent que la résistance au choc R varie dans le même sens que la densité d'occupation D. Un calcul simple permet de montrer par ailleurs que sur le côté Cop - PMM :

$$D = Kr$$

où K est une constante pour un Cop donné et une phase rigide définie et r le rayon des particules dispersées.
De même pour la droite caractéristique CE, nous avons

$$D = K'r$$

(K' = constante).
La comparaison des deux tableaux montre également que pour des particules dispersées de même dimension (2,3 et 2,4 μ) la résistance au choc varie parallèlement à la densité d'occupation.
Inversement, il est aussi possible d'obtenir des alliages ayant la même résistance au choc (1), des D similaires (0,57 et 0,43), mais dont les dimensions des particules peuvent varier du simple au double (0,8 et 1,7 μ).
En d'autres termes, en réglant le taux de Cop on peut obtenir des produits de même résistance au choc dont les dimensions des particules dispersées sont très différentes. A la limite même, ceci peut conduire à des produits transparents formés par 2 phases.

5 CONCLUSION

Cette étude a donc permis de montrer, en accord avec les travaux de Molau (9-11) qu'un copolymère séquencé joue, pour les deux homopolymères correspondants, le rôle d'agent émulsifiant du type huile dans huile, ce qui permet d'ajuster le degré de dispersion d'une phase dans l'autre, tout en assurant l'adhésion à l'interface.
En étudiant plus particulièrement les systèmes résine - élastomère, soit du type polystyrène - polyisoprène, soit ceux obtenus par plas-

tification sélective d'une des phases, il a été possible de dégager un certain nombre de paramètres permettant l'obtention d'alliages résistant au choc.
Par ordre d'importance décroissante on peut citer :
— la quantité de copolymère accumulée par cm^2 d'interface ou densité d'occupation ;
— le taux et les propriétés physiques de l'élastomère ;
— les caractéristiques physiques de la phase résine.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. SZWARC
Makromol. Chem. **35** 132 (1960).
2. P. REMPP
Bull. Soc. Chim. (France) 221 (1964).
3. G. RIESS, J. KOHLER, C. TOURNUT et A. BANDERET
Makromol. Chem. **101** 58 (1967).
4. J. PERIARD
Thèse Strasbourg, 5 décembre 1968.
5. J. KOHLER
Thèse Strasbourg, 23 février 1967.

REMERCIEMENTS

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'appui matériel de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique (Contrats n° 64 FR 184 et n° 67 00 840), en collaboration avec Monsieur le Professeur A. Banderet, Messieurs J. Kohler et J. Periard.

N.B. Cet article est actuellement sous presse dans Revue Générale du Caoutchouc et des Plastiques.

6. J. KOHLER, C. JOB, A. BANDERET et G. RIESS
Revue Générale du Caoutchouc et des Plastiques **46** 1317 (1969).
7. J. KOHLER, G. RIESS et A. BANDERET
European Polymer J. **4** 187 (1968).
8. A. BANDERET, J. PERIARD et G. RIESS
IUPAC Budapest 1969.
9. G.E. MOLAU
J. Polymer Sci. **A 3** 1267 (1965).
10. G.E. MOLAU
J. Polymer Sci. **A 3** 4235 (1965).
11. G.E. MOLAU, W.M. WITTBRODT
Macromolecules (U.S.A.) **1** 260 (1968).

DISCUSSIONS

INTERVENTION DE M. POMEY

QUESTION — Peut-on obtenir une répartition spinodale ?
— si oui quelles propriétés ?

REPONSE — Cette répartition peut s'obtenir pour certaines proportions de copolymères séquencées dans le mélange ternaire. Leurs propriétés n'ont pas encore été étudiées dans le cadre de cette étude.
L'examen de cette question est pourtant envisagé dans un proche avenir.

INTERVENTION DE M. VINH

QUESTION — Quel appareil d'essai avez-vous utilisé pour les mesures de résistance au choc ?

REPONSE — Méthode Charpy sur éprouvettes moulées par compression.

INTERVENTION DE Mme PLENARD

QUESTION — Réalisation de l'essai de choc-flexion ?
— Aspect des cassures de choc.
— Observe-t-on à la rupture, une séparation entre les particules et la matrice ?

REPONSE — La résistance au choc est déterminée par la méthode de Charpy.
L'aspect de la cassure dépend du degré d'ancrage entre les 2 phases.
Si l'adhésion est faible, on observe arrachement des particules d'élastomère.

Les fibres continues de carbure de silicium

M. Marchal
A. Clouet
THOMSON - C.S.F. - Laboratoire Central de Recherches

L'auteur précise l'étendue du domaine actuellement couvert par les matériaux sous forme de fibres et décrit l'intérêt particulier présenté par les filaments continus de carbure de silicium en ce qui concerne les applications aux composites.

Les filaments de carbure de silicium sont obtenus par pyrolyse du méthyltrichlorosilane sur un fil de tungstène chauffé par effet Joule. Le procédé de fabrication utilisé est continu.

Le comportement mécanique des fibres du carbure de silicium est uniquement élastique. Leur résistance moyenne à la rupture en traction est de 250 kg/mm² à la température ordinaire et leur module d'élasticité est de 44 000 kg/mm². L'étude de l'évolution des caractéristiques mécaniques en fonction de la température montre que les valeurs précitées sont conservées à 90 % de leur valeur initiale à la température de 1 000° C. A 750° C, aucune altération des propriétés mécaniques par vieillissement n'est décelable après 1 000 heures de traitement thermique.

Les caractéristiques mécaniques des fibres de carbure de silicium sont étroitement liées à la perfection de l'état de surface avec lequel elles peuvent être obtenues. Un traitement électrochimique de polissage des fibres permet de réduire la dispersion des valeurs observées et conduit à un accroissement de 20 à 30 % de la valeur moyenne de la résistance à la rupture qui atteint alors 280 à 320 kg/mm².

1 INTRODUCTION

Le carbure de silicium, principalement connu pour son excellente résistance à l'oxydation et sa faible densité, possède également des propriétés physiques et mécaniques remarquables. Sa dureté est de 9.3 dans l'échelle de Mohs et son module d'élasticité est de 44 000 kg/mm². Ces propriétés, conservées dans un domaine de température étendu, et alliées à une faibe réactivité vis-à-vis des métaux tels que l'aluminium, peuvent être exploitées grâce à la technologie des matériaux composites.

Dans ce but, nous avons entrepris, au Laboratoire Central de Thomson-C.S.F., l'étude de l'élaboration du carbure de silicium sous forme de fibres. Cette étude, ainsi que celle des propriétés physiques et mécaniques des fibres produites était nécessaire en vue d'acquérir les connaissances fondamentales, indispensables au développement d'un futur programme de recherche sur les matériaux composites.

Après avoir rappelé les motivations qui nous ont conduits au choix du carbure de silicium, et décrit le procédé de fabrication mis au point, notre exposé traitera principalement des caractéristiques du SiC sous forme de fibres. Ces caractéristiques, envisagées principalement sous l'angle des propriétés mécaniques à température ordinaire et à haute température, sont liées au degré de perfection d'état de surface avec lequel les fibres peuvent être obtenues d'une part et à la présence de défauts internes d'autre part. L'existence de défauts internes est déterminée par les paramètres de la fabrication, tandis que la structure de la surface peut être modifiée par un traitement électrochimique ultérieur. Un tel traitement conduit à une amélioration de la résistance à la rupture et à une réduction de la dispersion des caractéristiques observées.

2 CHOIX DU CARBURE DE SILICIUM

Les fibres pour composites à matrice métallique peuvent être groupées en deux classes principales :

— Les fibres courtes telles que les trichites de nitrure de silicium, d'alumine et de carbure de silicium.

— Les fibres longues parmi lesquelles les plus connues sont les fibres de bore, carbure de bore, « Borsic » et carbure de silicium. A l'intérieur de cette seconde catégorie, il est encore possible de distinguer entre ces différentes fibres selon la nature de la matrice à laquelle elles peuvent être associées.

Les fibres de bore atteignent des résistances à la rupture comprises entre 300 et 400 kg/mm², leur module d'Young est de l'ordre de 45 000 kg/mm². Leur réactivité chimique avec les métaux à haute température limite leur application au renforcement des plastiques.

Les fibres de carbure de bore, moins connues, semblent présenter une plus faible activité chimique vis-à-vis de métaux que les fibres de bore et leur emploi a été envisagé par le renforcement du titane et de ses alliages.

Les fibres de « borsic » sont des fibres de bore revêtues d'une « écorce » de carbure de silicium. Cette écorce leur confère l'inertie chimique de ce dernier matériau. La contribution du SiC aux propriétés des fibres est négligeable en raison de sa faible épaisseur, leurs caractéristiques leur étant conférées par le dépôt de bore.

Enfin, les fibres de carbure de silicium, en raison de leur tenue à l'oxydation et de leurs caractéristiques mécaniques conservées jusqu'à 800° C, constituent un matériau extrêmement intéressant pour le renforcement des métaux tels que l'aluminium avec lequel le carbure de silicium présente une très bonne compatibilité chimique jusqu'à des températures excédant celle de la fusion de l'aluminium.

Le principal objectif de nos travaux étant le renforcement de matrices métalliques, notre choix s'est porté sur le carbure de silicium.

3 FABRICATION DES FIBRES DE CARBURE DE SILICIUM

Les matériaux fragiles, tels que le carbure de silicium, peuvent être obtenus à relativement basse température par réaction chimique en phase gazeuse. Par réaction d'un mélange gazeux de méthyltrichlorosilane et d'hydrogène au contact d'un fil de tungstène porté à température convenable, le carbure de silicium se dépose sur le substrat, donnant naissance à un filament à âme de tungstène.

La fig. 1 représente schématiquement le dispositif utilisé pour la fabrication en continu du fil de carbure de silicium à âme de tungstène. Le substrat de tungstène, fourni par une bobine débitrice, passe à travers un joint à mercure et pénètre dans une chambre en pyrex dite chambre de dégazage. Dans cette chambre, obturée par un second joint à mercure et parcourue par un courant d'hydrogène, le tungstène subit un traitement thermique à 1 300° C, destiné à éliminer de sa surface les traces d'impuretés, telles que lubrifiant de tréfilage et oxyde qu'elle peut comporter. Ce fil de tungstène pénètre ensuite dans une seconde chambre ou réacteur. Ce réacteur est parcouru par le mélange gazeux H_2/CH_3 Si Cl_3 et obturé à son extrémité par un troisième joint à mercure. Le dépôt de SiC s'effectue sur le fil de tungstène porté à 1 200-1 240° C.

Les principaux paramètres de cette réaction sont les suivants :

— température du substrat de tungstène ;

— gradient thermique le long du fil parcourant le réacteur de dépôt ;

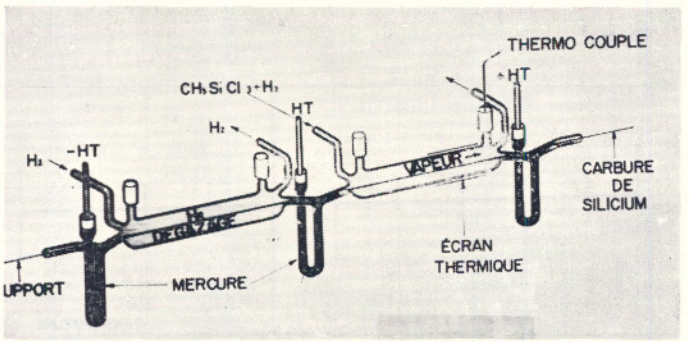


Fig. 1. — Elaboration de filament continu de carbure de silicium.

— régime gazeux établi dans le réacteur et stabilité de ce régime ;
— concentration $H_2/CH_3\,Si\,Cl_3$;
— durée de séjour du fil dans le réacteur de dépôt ou vitesse de défilement.

Pour une température du substrat constante, le diamètre du fil obtenu est déterminé par la vitesse de défilement, c'est-à-dire la durée de réaction. Un gradient thermique s'établit le long du fil en cours de croissance. Ce gradient est dû à l'accroissement de la masse de matériau et à celui de sa surface rayonnante, l'énergie fournie étant identique en tout point du fil. L'existence de ce gradient conduirait à un fil présentant une variation continue des caractéristiques du carbure de silicium déposé, du cœur jusqu'à la périphérie par modification des conditions de réaction. Il est donc nécessaire de le compenser par l'adjonction au dispositif décrit plus haut d'un four à gradient thermique inverse de celui du fil de manière à maintenir constante les conditions de formation du SiC et à obtenir un fil de hautes caractéristiques mécaniques.

La vitesse de croissance du carbure de silicium sur le substrat de tungstène est, dans nos conditions expérimentales, de 2 microns par seconde et ceci conduit à des vitesses de fabrication de 40 mètres par heure. Cette vitesse n'est pas une limite : elle peut être augmentée par simple modification des dimensions des réacteurs de dépôt. Les expériences que nous avons effectuées ont permis de vérifier que des vitesses de fabrication de l'ordre de 80 à 100 mètres par heure peuvent être atteintes.

Les fils de carbure de silicium produits par réaction du méthyltrichlorosilane en présence d'hydrogène est d'aspect noir et très brillant. L'examen au microscope optique, en lumière transmise, montre que sous une faible épaisseur le produit formé est de couleur jaune pâle, ce qui est l'indice d'un degré de pureté élevé. L'observation de colorations bleues ou noires est due à la présence de carbone ou de silicium à l'état de dispersion dans la masse du produit.

L'analyse aux rayons X des filaments de carbure de silicium fait apparaître les anneaux de diffraction dus à la variété cubique β ainsi que ceux qui sont dus au substrat de tungstène. Apparaissent également quelques anneaux de faible intensité qui ont été attribués à la forme α_{III} du SiC (hexagonal).

Les anneaux de diffraction du SiC β comportent des renforcements, indiquant l'existence d'une texture de fibres fortement accentuée et telle que les plans (111) soient parallèles à l'axe du filament.

Produit avec un diamètre de 100 microns, le rayon de courbure minimum du fil de SiC est de 6 à 7 millimètres. La densité obtenue est de 4 pour une âme de tungstène de 20 microns de diamètre.

Le procédé de fabrication que nous venons de décrire conduit à des longueurs de fil continues de plusieurs kilomètres, limitées uniquement par celles des bobines de tungstène d'origine.

La micrographie de la fig. 2 obtenue au microscope électronique à balayage montre l'aspect du fil de SiC. On remarque sur cette micrographie la régularité de la surface exempte de toute excroissance ou rugosité.

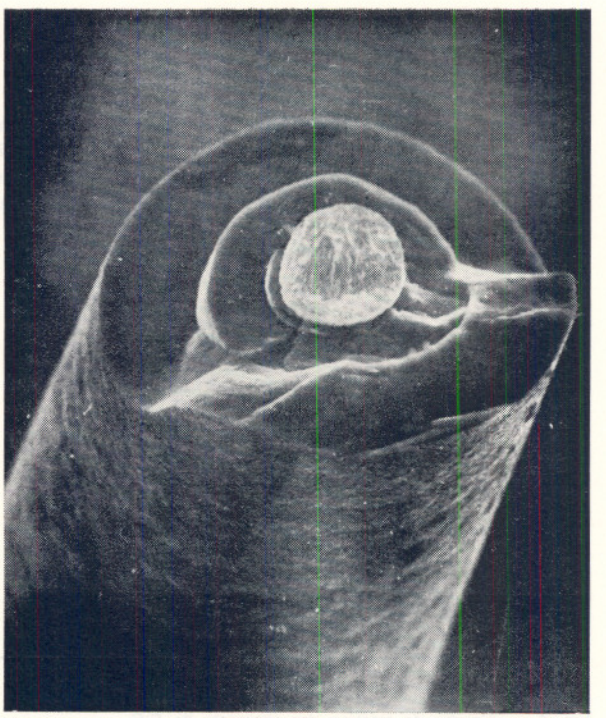


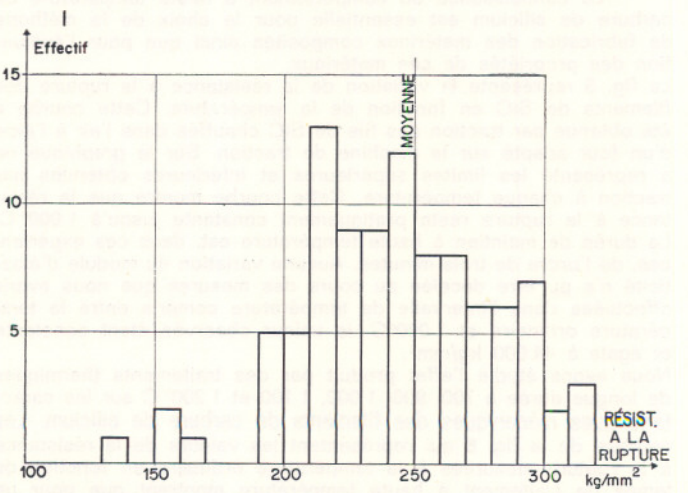
Fig. 2. — Section d'un filament de carbure de silicium. G = 700.

4 PROPRIETES MECANIQUES DES FILS DE CARBURE DE SILICIUM A TEMPERATURE ORDINAIRE

La résistance à la rupture des fils de SiC a été déterminée par traction à l'aide d'une machine Instron. Le filament est pincé dans les mordaches de la machine entre deux feuilles de cuivre de 5/100 de mm d'épaisseur qui le protègent de toute altération par les mors. La longueur des éprouvettes testées est de 100 millimètres. La mesure du diamètre du fil est effectuée avant traction par microscopie optique.

La fig. 3 représente la distribution des mesures effectuées sur 100

Fig. 3. — Distribution de la résistance à la rupture.



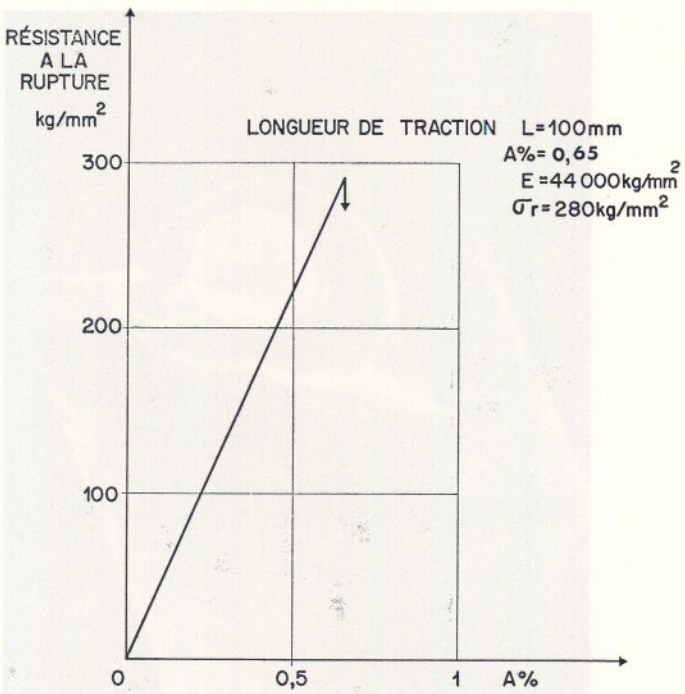


Fig. 4. — Courbe de traction des filaments de SiC.

éprouvettes dont le diamètre est d'environ 100 microns. La moyenne de cette distribution est de 250 kg/mm².
La courbe contrainte - déformation du carbure de silicium est rigoureusement linéaire, indiquant l'absence de déformation plastique. L'allongement à la rupture observé est de 0,65 % et le module, déduit de la pente de ces courbes, est de 44 000 kg/mm². (fig. 4).

5 PROPRIETES MECANIQUES A TEMPERATURE ELEVEE

La connaissance du comportement à haute température du carbure de silicium est essentielle pour le choix de la méthode de fabrication des matériaux composites ainsi que pour l'évaluation des propriétés de ces matériaux.
La fig. 5 représente la variation de la résistance à la rupture des filaments de SiC en fonction de la température. Cette courbe a été obtenue par traction des fils de SiC chauffés dans l'air à l'aide d'un four adapté sur la machine de traction. Sur le graphique on a représenté les limites supérieures et inférieures obtenues par traction à chaque température. Cette courbe montre que la résistance à la rupture reste pratiquement constante jusqu'à 1 000° C. La durée de maintien à haute température est, dans ces expériences, de l'ordre de trois minutes. Aucune variation du module d'élasticité n'a pu être décelée au cours des mesures que nous avons effectuées dans l'intervalle de température compris entre la température ordinaire et 1 000°C, la valeur observée étant constante et égale à 44 000 kg/mm².
Nous avons étudié l'effet produit par des traitements thermiques de longue durée à 700, 900, 1 000, 1 100 et 1 200° C sur les caractéristiques mécaniques des filaments de carbure de silicium. Les courbes de la fig. 6 qui représentent les valeurs de la résistance à la rupture mesurées à la température ordinaire en fonction du temps de traitement à haute température montrent que pour un

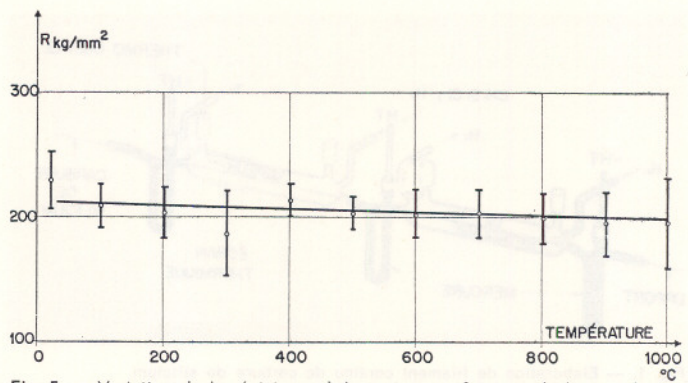


Fig. 5. — Variation de la résistance à la rupture en fonction de la température de traction.

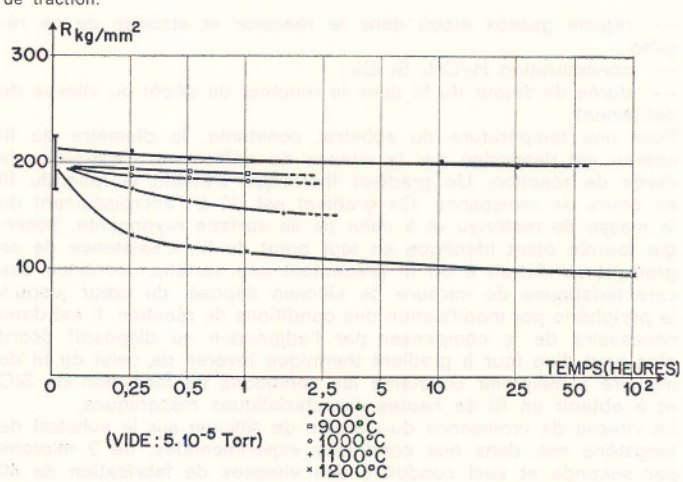
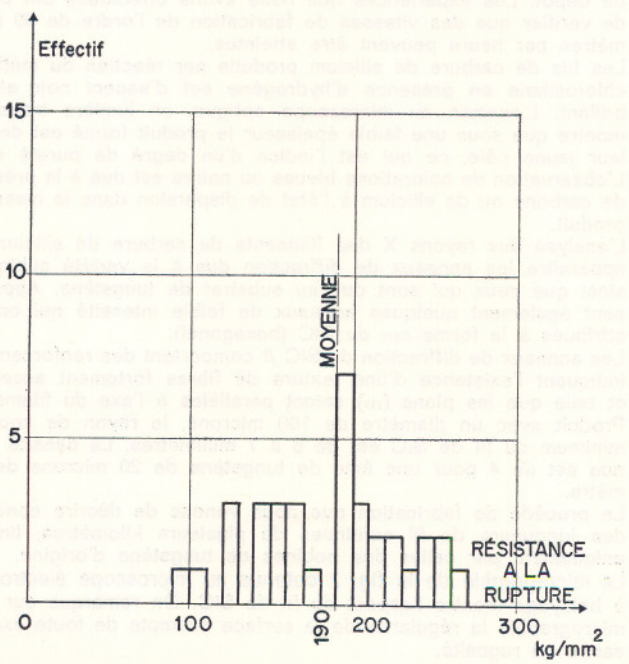


Fig. 6. — Variation de la résistance à la rupture en fonction de la durée du temps de recuit.

Fig. 7



traitement à 1 200° C, la résistance décroît rapidement à environ 50 % de sa valeur initiale et reste ensuite sensiblement constante. A 1 100° C, les propriétés mécaniques sont encore fortement affectées par un traitement de 1/2 heure à cette température. Aux températures inférieures à 1 000° C, l'évolution est beaucoup plus lente. A 700° C, un traitement de 100 heures ne produit aucun effet décelable.

Ces résultats sont particulièrement importants pour le développement de la technologie des matériaux composites. La stabilité des propriétés des fils de SiC à 700° C permet de penser que dans le cas ou la technologie de fabrication du composite Al - SiC mettrait en œuvre la fusion, aucune altération des propriétés des fibres ne se produirait pendant le cours de la fabrication. De même, la connaissance de ces propriétés mécaniques à chaud permet d'envisager l'emploi des composites Al - SiC pendant des durées prolongées à des températures de service proches de celle de la fusion de l'aluminium.

Fig. 8 A. — G = 600.

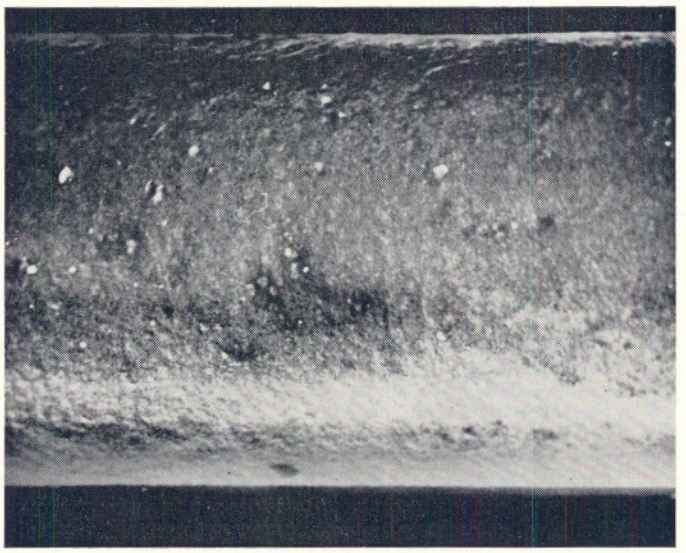
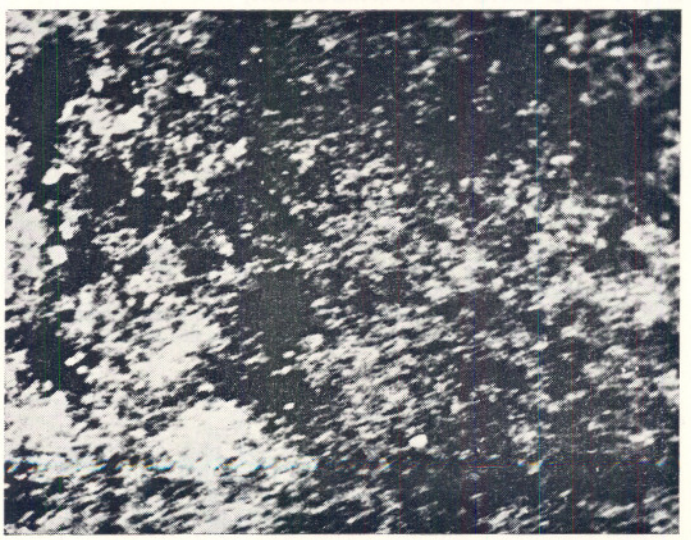


Fig. 8 B. — G = 2 400.



6 TRAITEMENT DE SURFACE DES FILS DE CARBURE DE SILICIUM

Les résultats que nous venons de décrire concernant les propriétés mécaniques du carbure de silicium montrent que la dispersion des résistances à la rupture d'échantillons prélevés au cours d'une même fabrication est relativement large. Nous avons montré au cours d'un travail antérieur que cette dispersion pouvait être attribuée à l'existence de défauts présents à la surface des fils. Ces défauts peuvent être éliminés par un traitement de polissage électrochimique, ce traitement ayant pour effet de dissoudre la couche superficielle qui les contient et d'atténuer l'importance des défauts existants.

Les filaments issus de la fabrication et présentant une forte dispersion des caractéristiques mécaniques sont soumis à un polissage par défilement continu dans une solution aqueuse de KOH à 5 % en poids. La durée de séjour du fil dans la cellule de polissage étant de 2 minutes pour 18 volts, ce traitement ne produit pas de modification décelable du diamètre des fils. La fig. 7 représente la distribution des résistances à la rupture observées sur un fil de SiC. La valeur moyenne de cette distribution est particulièrement faible et égale à 190 kg/mm^2. L'aspect micrographique de ce fil est représenté par les figures 8 a et 8 b. L'examen à faible grossissement révèle l'existence de quelques nodules à la surface du fil tandis que l'examen à plus fort grossissement met en évidence une certaine rugosité.

La fig. 9 représente la distribution des résistances à la rupture observées sur le même fil après que celui-ci ait été soumis au traitement de polissage électrolytique.

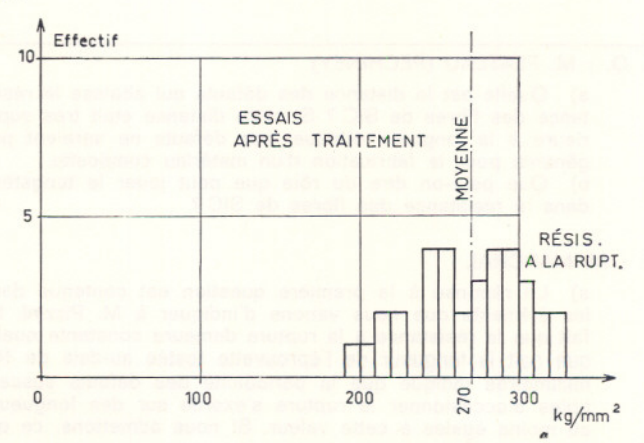
On constate que la dispersion se trouve réduite par rapport à celle qui a été observée sur le filament brut de fabrication d'une part et que d'autre part, la valeur moyenne de cette nouvelle distribution atteint 270 kg/mm^2.

L'examen micrographique effectué révèle un état de surface beaucoup plus lisse ainsi que le montre la micrographie de la fig. 10.

L'importante réduction de la dispersion et l'accroissement de 190 à 270 kg/mm^2 de la résistance moyenne à la rupture que nous observons à la suite du traitement de polissage électrolytique effectué, montre que la microgéométrie de surface du fil brut de fabrication est à l'origine des ruptures prématurées observées.

Il convient de remarquer ici qu'un tel traitement ne produit qu'une amélioration relativement faible des caractéristiques observées sur un fil comportant à la fois des défauts internes et des défauts de surface, le polissage éliminant uniquement les défauts de surface.

Fig. 9



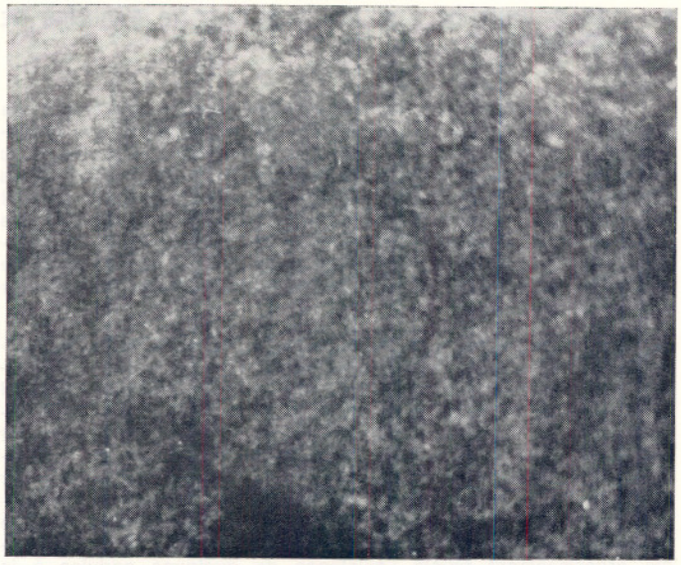


Fig. 10. — Aspect de surface d'un filament après polissage électrolytique. (G = 2 300).

7 CONCLUSIONS

Le carbure de silicium présente un ensemble de propriétés physiques, chimiques et mécaniques particulièrement intéressantes pour l'emploi de ce matériau en association avec une matrice métallique telle que l'aluminium au sein d'un matériau composite.
Le carbure de silicium est produit sous forme de filaments par dépôt en phase gazeuse sur une âme de tungstène. La fabrication s'effectue actuellement à 40 mètres par heure et par réacteur, cette vitesse étant susceptible d'être accrue.
Les filaments produits ont une résistance moyenne à la rupture de 250 kg/mm² à la tempéature ordinaire. Leur module d'élasticité est de 44 000 kg/mm². Ces caractéristiques sont conservées en totalité même après traitement thermique de 100 heures à 700° C. Elles ne subissent une détérioration importante que par exposition de longue durée à des températures supérieures à 1 000° C. Les propriétés mécaniques des filaments de carbure de silicium sont liées à la perfection de l'état de surface avec lequel ces filaments peuvent être obtenus. L'existence de défauts superficiels dus à un contrôle peu rigoureux des conditions de fabrication, conduit à des filaments présentant une large dispersion des caractéristiques mécaniques autour de la valeur moyenne.
Un traitement de polissage électrolytique, en éliminant la couche superficielle qui contient les défauts, permet de réduire la dispersion des caractéristiques mécaniques et d'accroître la valeur moyenne d'environ 25 % par rapport à sa valeur initiale.

DISCUSSION

1. Q. : M. PIZZINI (D.R.M.E.)

Avez-vous étudié l'influence de la longueur de l'échantillon de traction sur la résistance à la rupture ? Si oui, pouvez-vous nous donner les valeurs obtenues pour les mâchoires jointives ?

R. : M. MARCHAL

Nous avons étudié la variation de la résistance à la rupture pour des longueurs d'éprouvettes comprises entre 4 et 300 millimètres. Les résultats obtenus montrent que les valeurs de la résistance à la rupture décroissent de 400 pour 4 millimètres à environ 300 pour 100 millimètres puis demeurent constantes entre 100 et 300 millimètres. Nous n'avons pas étudié le cas des mâchoires jointives.

2. Q. : M. PLATEAU (PECHINEY)

a) Quelle est la distance des défauts qui abaisse la résistance des fibres de SiC ? Si cette distance était très supérieure à la longueur critique, ces défauts ne seraient pas gênants pour la fabrication d'un matériau composite.
b) Que peut-on dire du rôle que peut jouer le tungstène dans la résistance des fibres de SiC ?

R. : M. MARCHAL

a) La réponse à la première question est contenue dans les éléments que nous venons d'indiquer à M. Pizzini. Le fait que la résistance à la rupture demeure constante quelle que soit la longueur de l'éprouvette testée au-delà de 100 millimètres indique que la périodicité des défauts susceptibles d'occasionner la rupture s'exerce sur des longueurs au moins égales à cette valeur. Si nous admettons, ce qui d'ailleurs est à vérifier, qu'un rapport critique $l/d > 100$ est convenable pour la réalisation des composites, nous voyons que les défauts existants ne sont pas gênants, le rapport réel étant de l'ordre de 1 000.
b) D'une part, la résistance à la rupture du fil de tungstène est de l'ordre de 100 kg/mm². D'autre part, les sections du tungstène et du SiC sont dans un rapport de 1 à 25. Nous pouvons donc admettre la contribution du tungstène à la résistance globale de filament comme négligeable.

3. Q. : M. G. LANG (PONT-A-MOUSSON)

a) Je conçois que l'électropolissage réduise la dispersion des résultats par homogénéisation du matériau, comment expliquez-vous que l'électropolissage relève le niveau moyen de rupture ?
b) Prix de la fibre.

R. : M. MARCHAL

a) Le carbure de silicium est un matériau très fragile. Un défaut de surface peut donner lieu à l'apparition d'une rupture sous des contraintes faibles. Un polissage électrolytique permet de modifier l'état de surface en réduisant les rugosités ou défauts.
b) Les fibres de carbure de silicium sont actuellement un produit de Laboratoire. Aucun prix n'a été établi.

4. Q. : M. DESLOIRE (C.N.E.S.)

a) Quelles sont les utilisations les plus spécifiques des fibres courtes (trichites) et des fibres longues (SiC) ?
b) Ne faudrait-il pas prévoir des essais spéciaux pour la mesure des caratéristiques mécaniques des fibres ?

R. : M. MARCHAL

a) Il n'est pas possible, dans l'état actuel des connaissances, de dire quelles sont les applications spécifiques des fibres courtes et des fibres longues, aucun de ces deux types de renforcement n'ayant fait l'objet d'études de développement approfondies. Les seuls critères d'appréciation dont nous disposons actuellement sont les méthodes de mise en œuvre plus faciles dans le cas des fibres longues que dans le cas des fibres courtes.

b) En ce qui concerne les essais mécaniques des fibres, de nombreux laboratoires ont adopté le test de flexion dit des trois points. Cette méthode, généralement d'une mise en œuvre plus facile que la traction simple, permettrait en outre la mise en évidence des défauts superficiels susceptibles d'occasionner la rupture.

---

5. Q. : M. DALLEMAGNE (SUD-AVIATION)

Vous nous communiquez que E ne peut être déterminé par la tangente à l'origine d'une courbe σ — ε. Quels sont les critères qui vous permettent d'avancer cette théorie ?

De plus, une firme anglaise utilise, dans le cas des fibres de carbone, la relation $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$. Le montage de la fibre de carbone est effectué en collant la fibre de carbone à l'aide d'adhésif sur une carte évidée, cet évidement représentant la longueur. Avez-vous expérimenté cette méthode ? Qu'en pensez-vous ?

R. : M. MARCHAL

La détermination de E peut être effectuée à partir de la mesure de la tangente à l'origine de la courbe de traction. Cependant, la précision de la valeur obtenue dépend de celle avec laquelle il est possible de déterminer σ et surtout ε.

La mesure des caractéristiques des fibres de carbone est, dans le cas que vous décrivez, effectuée à l'aide d'une balance de « Marsh ».

Cette méthode est surtout intéressante dans le cas de la mesure des caractéristiques mécaniques des fibres très fines et très courtes, comme c'est le cas pour les trichites et les fibres de carbone dont le diamètre moyen est de 1 à 5 μm.

---

6. Q. : M. BEVALOT (SUD-AVIATION)

Comment réaliser les mesures extensométriques sur des fibres ? (en prenant une longueur de référence différente de celle entre fixation et en éliminant les extensomètres par visée optique).

R. : M. MARCHAL

Nous n'avons aucune expérience de ces méthodes de mesure.

---

7. Q. : M. POMEY

Que peut-on dire de l'interface fibre de carbure de silicium-aluminium métal liquide ? Mouillabilité ? Adhérence ? Existe-t-il une préparation superficielle du fil qui soit favorable ?

R. : M. MARCHAL

Nous ne sommes pas en mesure de vous fournir des indications précises fondées sur une expérimentation rigoureuse. Cependant, nous pouvons dire que l'aluminium fondu, mouille bien la surface du SiC.

---

8. Q. : M. HIVERT (ONERA)

Comme substrat du dépôt de SiC, le molybdène aurait relativement au tungstène, des avantages de prix et de légèreté tout en étant compatible avec la température de dépôt. Pourquoi ne l'avez-vous pas utilisé ?

R. : M. MARCHAL

Les expériences que nous avons effectuées en ce sens ont montré que, à la température de dépôt, le molybdène se déforme et se rompt sous l'effet de la tension exercée pour maintenir le fil rectiligne à l'intérieur du réacteur de dépôt.

---

9. Q. : M. FAVIER (SUD-AVIATION)

a) Pouvez-vous nous donner le principe de fonctionnement du joint à mercure ?

b) Quelles sont les applications des fibres de SiC à âme de tungstène mises en œuvre ?

R. : M. MARCHAL

Les joints à mercure remplissent deux fonctions : assurer l'étanchéité entre les chambres du réacteur d'une part et permettre l'établissement du contact électrique sur le fil en mouvement d'autre part.

La construction de ces joints à mercure utilise les principes de tubes capillaires pour éviter la fuite du métal liquide à l'intérieur des réacteurs.

---

10. Q. : M. COLLARD (SOCIETE BERTIN)

A-t-on une idée grossière de l'ordre de grandeur du prix de revient de ces fibres ?

R. : M. MARCHAL

La seule indication que nous puissions vous fournir concerne le prix de vente actuellement pratiqué sur le marché américain. Le prix du carbure de silicium vendu aux Etats-Unis est compris entre 5 000 et 10 000 F/kg, selon les quantités demandées.

---

11. Q. : M. PERSOZ (ONERA)

Quel est le prix de la fibre de SiC ?

R. : M. MARCHAL

Nous ne sommes pas en mesure de fournir davantage de précisions que celles qui ont été données dans la réponse précédente.

Problèmes soulevés par la métallisation des fibres de verre

M. Bré
Saint-Gobain

La réalisation de matériaux composites à base de métaux armés de fibres de verre peut s'effectuer à partir de fibres préalablement métallisées puis frittées.

Le problème de la métallisation, qui sera seul abordé, trouve une solution particulièrement avantageuse dans le gainage de la fibre, aussitôt après sa formation, par traversée d'une goutte de métal fondu. Ce procédé apparemment très simple est soumis à des conditions sévères : sauvegarde des qualités de la fibre et étanchéité du revêtement, épaisseur convenable pour le frittage, etc... Ces conditions nous ont conduit à rechercher les principes qui régissent l'action d'un revêtement métallique sur les propriétés des fibres, le mécanisme de cette utilisation et les moyens de la pratiquer dans les meilleures conditions.

Ceci implique une étude des propriétés du verre de fibrage (notamment résistance mécanique suivant la température), du métal (réactivité vis-à-vis du verre, caractères tensio-actifs au contact du verre) et de l'environnement (atmosphère surtout).

Nous montrerons que tous les problèmes ne sont pas résolus en ce domaine, que les essais d'explication du mécanisme même de la métallisation ne sont pas encore satisfaisants, mais que nous avons pu contribuer à améliorer une technologie délicate et à obtenir des résultats prometteurs.

1 OBJET DE L'ETUDE

Dans un matériau composite à deux phases, dans lequel la phase de renforcement est formée de fibres longues parallèles, on cherche à exploiter au mieux la résistance à la traction des fibres en les protégeant et en répartissant les contraintes par une matrice appropriée. La résistance mécanique est néanmoins assurée pratiquement par les fibres seules. Parmi les fibres commercialement fabriquées, les fibres de verre présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles.

A condition que leur surface soit absolument inaltérée, on sait obtenir des fibres de verre d'une résistance supérieure à 400 hba et encore suffisamment résistantes à 400° C.

Si on sait inclure un faisceau de telles fibres dans un milieu ductile protecteur, inerte vis-à-vis d'elles et adhérent fortement à leur surface, on aura fait un pas important vers le composite idéal.

Or, ces conditions forment un ensemble de propriétés que présentent les métaux mieux que les matières plastiques.

2 CONDITIONS A REALISER

Les fibres de verre que l'on peut industriellement envisager manifestent en effet une dégradation irréversible de leur résistance mécanique à partir de 300° C environ.

Elles requièrent, pour sauvegarder leur excellente tenue à la rupture, une protection efficace contre l'atmosphère et surtout contre les contacts solides, le plus tôt possible après leur formation. Enfin elles sont plus ou moins sensibles à la réduction par les métaux à des températures modérées. Leur module d'élasticité est de l'ordre de 7 000 hba et leur allongement à la rupture d'environ 3 à 5 %. Il faut, pour enrober ces fibres, trouver un métal de bas module d'Young, de point de fusion tel que le traitement de métallisation n'altère pas les fibres, peu oxydable, ductile, constituant un revêtement étanche, mouillant bien la surface des fibres et, mieux, y adhérant fortement et ne provoquant pas de réduction inacceptable à l'endroit de l'interface. Nous verrons, à la suite de cet exposé, pourquoi l'aluminium représente presque l'idéal.

3 PROCEDES DE METALLISATION DES FIBRES

Quel qu'il soit, le procédé de métallisation doit être tel que la fibre soit d'abord protégée. Les méthodes où l'on doit stocker la fibre nue avant de lui faire subir un traitement de revêtement sont donc à rejeter. Pour pouvoir protéger la fibre, étirée à grande vitesse, il faut disposer d'un procédé très rapide applicable en continu. L'imagination des inventeurs s'est largement manifestée en ce domaine. On a préconisé des méthodes électrolytiques, des dépôts métalliques en phase gazeuse, des métallisations sous vide ou par décomposition de composés en solution.

Les dispositifs qui s'y rapportent paraissent d'abord extrêmement compliqués et leur action n'est jamais si rapide qu'il ne faille un appareillage très encombrant. Mais nous ne nions pas l'intérêt de telles méthodes pour traiter des fibres déjà protégées dont on pourrait alors parfaire l'enrobage à loisir, par traitement discontinu de faisceaux ou d'écheveaux.

Le procédé le plus rapide et le plus simple, qui semble le seul retenu par les quelques chercheurs qui, dans le monde, étudient ce problème, est la traversée par la fibre d'une goutte métallique fondue. On ne peut rien concevoir de plus simple et cependant les difficultés rencontrées à ce propos vont suffire à justifier la suite de cet exposé.

La fibre est étirée verticalement vers le bas par un tambour à partir du téton d'un creuset de platine chauffé électriquement.

Avant enroulement, elle traverse une gouttelette de métal supportée par capillarité à l'extrémité d'un bec d'une forme particulière ménagé à la partie inférieure d'un récipient chauffé servant de réserve de métal.

4 PROBLEMES INITIAUX

Avant d'aborder l'analyse des problèmes qui résultent de ce dispositif simple, signalons trois difficultés importantes qui nous ont arrêtés dès le début et que nous avons partiellement résolues :

a) nature du matériau du récipient de métal. Ce récipient doit rester absolument inaltéré au contact du métal fondu, afin de ne pas modifier les propriétés tensio-actives de celui-ci. Dans le cas de l'aluminium, le problème est tout particulièrement difficile. Nous l'avons résolu avec l'assistance de notre service de recherches sur les réfractaires, en adoptant un oxyde réfractaire coulé en barbotine et cuit dans des conditions inhabituelles ;

b) forme du bec support de gouttelette. Le métal doit présenter une énergie interfaciale faible vis-à-vis du verre, pour bien le mouiller, et élevée vis-à-vis du matériau du bec, afin que la goutte ne tombe pas. Ces exigences contradictoires ont trouvé leur solution dans un usinage extrêmement précis de ce bec, selon un dessin provisoirement satisfaisant ;

c) connaissance de la température de la gouttelette. C'est là un problème ardu. La gouttelette, de quelques mm de diamètre, chauffée par conduction, se prête très mal à l'immersion d'un thermocouple même fin ou à une lecture pyrométrique, par suite de la microconnaissance de l'emissivité du métal à cet emplacement. Nous savons faire varier, mais non mesurer la température de la goutte.

5 ETUDE DE LA METALLISATION

Le mécanisme d'entrainement du métal par une fibre froide le traversant à grande vitesse a fait l'objet de deux explications principales.

L'une, due à Arridge, établit simplement un bilan calorifique entre les calories prélevées par la fibre pour s'échauffer sur la chaleur de solidification du métal environnant. La seconde, fondée sur l'existence de la couche limite, stipule que le rapport métal/verre est fonction essentiellement de la vitesse de la fibre et de la tension superficielle du métal. Les deux théories, fort différentes quant à leur base, ont chacune leurs défenseurs.

En ce qui nous concerne, nous n'avons pu, dans le cas particulier du revêtement par l'aluminium, confirmer ni l'une ni l'autre.

Par exemple, il est possible de revêtir d'indium une fibre dont la température est supérieure à la température de fusion de ce métal ; on constate fréquemment par ailleurs que la gaine métallique est encore liquide à la sortie de la gouttelette. D'ailleurs un tel bilan calorique, qui suppose que l'interface fibre-métal est portée immédiatement à la température du métal fondu, est rendu en fait impossible à établir parce qu'on ignore la valeur du coefficient d'échange superficiel verre-métal dans les conditions très particulières de l'essai.

Pour notre part, nous avons simplement observé que, dans le cas d'un métal mouillant bien le verre, l'épaisseur de la gaine d'enrobage croissait avec la vitesse de la fibre pour devenir, à des vitesses de quelques m/s, anarchique et s'accompagner d'entrainement de gouttelettes.

Par ailleurs, le rôle des températures respectives de la fibre et de la gouttelette est assez complexe.

En particulier un métal trop chaud a pour conséquence principale l'apparition des défauts lacunaires dont nous parlerons plus loin.

Pour qu'on obtienne un bon enrobage, il faut d'abord que le métal fondu mouille la surface du verre. Le terme mouillabilité doit d'ailleurs être employé ici avec beaucoup de prudence, des effets hydrodynamiques considérables venant modifier complètement les angles de raccordement habituels de la goutte au repos sur un plan horizontal. Toutefois nous retrouvons la dépendance générale de la mouillabilité vis-à-vis de l'atmosphère : la présence d'oxygène favorise immédiatement le mouillage et la qualité du revêtement, alors que sous atmosphère d'azote ou d'argon elle devient aussitôt impossible (formation de gouttelettes en chapelet).

D'autre part, alors que les angles de gouttes statiques de métaux traduisent souvent, sur verres industriels de fibrage, des mouillabilités médiocres, on observe sur fibres de ces verres un enrobage continu et adhérent pour l'indium et l'aluminium alors qu'il est mauvais avec le zinc.

Il ne faut pas conclure à une bonne mouillabilité au simple vu d'un enrobage uniforme. Celui-ci peut ne pas adhérer au verre, tel l'alliage Pb 50 Sn 50. Par ailleurs, une bonne mouillabilité peut s'accompagner d'une réduction du verre telle que la fibre perd toutes qualités mécaniques (cas de nombreux alliages à base d'aluminium, manganèse, zinc). Enfin la teneur importante en oxyde de certains métaux chauffés à l'air (zinc et cadmium par exemple) gêne considérablement leur utilisation. L'un des avantages de l'aluminium pur est la minceur et l'imperméabilité de son film d'oxyde qui recouvre un métal propre et stable.

Si la mouillabilité du verre par le métal semble évidemment souhaitable, peut-on l'améliorer ? Diverses voies sont possibles, selon que l'on veuille agir sur le métal, sur le verre de base, sur les fibres ou sur l'atmosphère.

De cette dernière nous venons de parler.

La tension superficielle du métal fondu joue un rôle certain dans la mouillabilité de la fibre. Ainsi si l'on passe du bismuth (σ = 388) à l'aluminium (σ = 840) en passant par le plomb (433) le cadmium (630) et l'argent (800), on observe que le revêtement métallique, dans des conditions comparables, est d'abord épais et continu, puis s'amincit et se résout en gouttelettes, pour reformer une gaine continue mince avec l'aluminium.

Les différentes tentatives d'abaissement de l'énergie de surface par les dopages préconisés dans la littérature n'ont jamais apporté d'amélioration, au contraire. C'est le cas des ajouts d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth dans l'aluminium, de zinc et de cadmium dans le plomb et de magnésium dans le zinc.

Très souvent, en outre, les alliages ainsi obtenus se montrent particulièrement oxydables et provoquent la casse de la fibre.

On peut agir alors sur le verre.

D'après un brevet américain, l'addition d'oxyde de cuivre dans la composition de verre favorise son mouillage par les métaux. Ceci se traduit en fait par l'apparition d'une médiocre résistance. D'après une autre source, l'antimoine et le plomb auraient un effet favorable également. Nous ne l'avons pas constaté, dans le cas du verre R. Si l'on tente de prétraiter la fibre avant sa métallisation, on se heurte également à des échecs. Ainsi le traitement par des fluorures ou des chlorures de silicium, germanium, plomb ou aluminium, ou par Sn Cl_4 inhibe la métallisation à l'opposé de ce que l'on aurait souhaité, de même que les tentatives de destruction du film d'alumine de la goutte métallique par des flux ou du SO_4HK. Un prétraitement de la fibre consisterait aussi à lui appliquer un mince revêtement métallique par argenture chimique. Un tel traitement fait tomber malheureusement la résistance mécanique de façon catastrophique.

6 DEFAUTS SPECIFIQUES DE LA METALLISATION

Signalons maintenant un fait très important, qui a dominé une grande partie de notre étude, à savoir le rôle primordial de la concentricité de la gaine métallique et de la fibre, et d'autre part des micro lacunes qui peuvent apparaitre dans le revêtement métallique que l'on cherche à obtenir suffisamment épais. La concentricité et l'absence de lacunes apparaissent comme les conditions nécessaires à la persistance d'une bonne résistance à la rupture de la fibre métallisée. Ceci a été déjà signalé par Arridge en 1964. Plus précisément, si une fibre nue de verre R casse sous 440 hba, elle supporte encore avant rupture 180 hba après un aluminage correct mais devient très peu résistante en cas d'enrobage dissymétrique. Corrélativement, dans ce dernier cas on observe fréquemment des défauts très petits sur la gaine métallique, apparaissant au microscope comme des lacunes dans la métallisation, et qui se traduisent par une faible résistance à la rupture de la fibre ainsi revêtue.

Les tentatives d'explication de ce phénomène se heurtent à des difficultés. On peut en effet penser à une dégradation thermique du verre. Ceci est contredit par le fait que la traversée par une fibre de verre E d'une goutte de plomb soit à 400 soit à 700° C provoque une perte de résistance identique, alors que le passage dans une goutte de zinc à 500° C abaisse la résistance de 20 %. On en conclut, peut-être trop rapidement, que la fibre n'a pas eu le temps de s'échauffer donc de se dégrader, et que l'action néfaste du zinc s'explique par une corrosion de la surface de la fibre. Cette hypothèse se heurte, elle aussi, à l'expérience. En effet, alors que la traversée d'une goutte de cadmium à 320° C ne modifie pas la résistance et que celle d'une goutte de zinc à 420° C ne l'abaisse que de 15 %, l'action d'un alliage de zinc à 30 % de cadmium à 350° C divise par 2 cette résistance. D'autre part, si attaque chimique il y a, elle devrait être indépendante de l'épaisseur de la couche métallique ; or on constate que les revêtements très minces d'aluminium sont souvent sans effet sur la résistance. Reste alors l'hypothèse d'une action de contrainte mécanique due à la différence des coefficients de dilatation du verre (55.10^{-7} pour le verre E) et du métal (230.10^{-7} pour Al).

Il est à remarquer qu'un essai d'aluminage d'un verre à fort coefficient (117.10^{-7}) a conduit à un grand abaissement de sa résistance après métallisation, ce qui n'étaye guère cette hypothèse. L'explication reste donc à trouver.

Une étude mathématique de la figure d'équilibre formée par une gaine métallique entourant une fibre de section circulaire montre que l'énergie de surface est minimale pour une certaine excentricité de l'une par rapport à l'autre, ce qui expliquerait la difficulté qui se rencontre d'obtenir un enrobage concentrique.
Il est possible, dans des conditions précises, de gainer une fibre d'un enrobage continu d'aluminium mais l'épaisseur de cet enrobage est insuffisante pour assurer après frittage un rapport métal/verre suffisant.

7 DOUBLE METALLISATION

L'idée vient alors de faire suivre cette première métallisation protectrice d'une seconde, qui peut alors être d'un métal différent, mais d'une température de liquidus suffisamment inférieure à celle du premier métal pour ne pas refondre celui-ci. Ceci ouvre deux possibilités :
1. métalliser d'abord par Al puis par des alliages plus fusibles ;
2. métalliser d'abord par des alliages à liquidus élevé puis par Al.

Dans la première hypothèse, citons par exemple l'alpax (liquidus 580° C) et l'alliage d'aluminium à 4 % de cuivre (liq 640° C) qui, apparemment, se comportent convenablement, alors que les mêmes alliages appliqués directement sur la fibre nue provoquent une détérioration profonde de celle-ci. Toutefois, la résistance mécanique après cette double métallisation est très abaissée, ce qui pourrait s'expliquer par une température trop élevée de la 2e gouttelette qui provoquerait une refusion de la première couche d'aluminium ou la création de nouveaux défauts. Cette hypothèse s'appuie sur le fait qu'un alliage de zinc à 5 % d'aluminium (liq 380° C), de liquidus bien plus bas, n'altère pas la résistance de la fibre.
La seconde voie consiste à prémétalliser par des alliages à liquidus supérieur à 650° C. Disons simplement que de tels alliages, souvent ternaires, à base de cuivre, argent, antimoine par exemple, présentent généralement le grave inconvénient d'être très oxydables et corrosifs envers le récipient qui les contient. Il nous faut ajouter qu'un renforcement d'une première couche d'aluminium peut être envisagé par une autre voie que la traversée de goutte.
On peut penser ainsi à cofritter un faisceau de fibres prémétallisées et de la poudre d'Al. Même en opérant à l'abri de l'air, il est impossible de ne pas oxyder la quasi totalité de la masse. On peut également recharger par schoopage une première couche fine. Malgré la difficulté de bien contrôler l'épaisseur de la recharge, il y a peut-être là une solution intéressante.
De façon générale, et pour conclure ces observations, sur la double métallisation, rappelons qu'il est nécessaire que le premier dépôt soit excellent, c'est-à-dire d'épaisseur constante et sans lacune, sinon le deuxième dépôt accentue encore les défauts existants.

8 ANALYSE DES DEFAUTS DE METALLISATION

Ayant attiré l'attention sur le rôle important que jouent les lacunes qui surviennent dans un enrobage, sur les difficultés qu'il y a à les éviter, et sur les hypothèses qu'on peut envisager pour interpréter l'altération des qualités mécaniques des fibres qu'elles provoquent, nous devons compléter cette information par les renseignements que l'on peut tirer des moyens fins d'analyse. L'observation des lacunes au microscope à scanning confirme seulement qu'elles représentent un défaut de métal, ou peut-être une région particulièrement oxydée. Toutefois la simple absence de métal ne peut expliquer l'abaissement de résistance qui en résulte, car des fibres nues prélevées à peu près au même moment présentent une résistance normale.

Par ailleurs, nous avons effectué des diagrammes Debye Scherrer du métal de revêtement, afin de tenter de connaitre son état cristallin. Ces diagrammes montrent une répartition non orientée d'assez gros cristaux, sans particularités intéressantes. Enfin, nous avons essayé de déceler à la microsonde de Castaing, sur une coupe d'une fibre métallisée, une interdiffusion éventuelle Si-Al à l'interface. Dans les limites de la finesse du pinceau d'analyse (1 μ) nous n'avons pu mettre en évidence une telle diffusion, même après un vieillissement de la fibre de 15 h à 450° C.
Comme nous l'indiquions au début, l'essentiel des progrès effectués dans la voie d'une métallisation de bonne qualité est dû à une technologie très fine. C'est ainsi qu'il est important d'obtenir une fibre dont le diamètre soit stable, et de surveiller également la constance de l'épaisseur du revêtement métallique. Un pas important a été franchi, pour le premier point, indépendamment des règles habituellement suivies en fibrage, en isolant l'atmosphère entourant le bulbe de l'extérieur par une enceinte refroidie. Quant au second point, nous en avons trouvé une solution très satisfaisante dans un dispositif d'observation optique en cours de métallisation, par faisceau laser. Enfin il faut apporter un soin tout particulier à obtenir une gouttelette métallique de forme adéquate, dans laquelle la fibre pénètre normalement et non obliquement.

9 RESISTANCE MECANIQUE DES FIBRES METALLISEES

Il est intéressant d'examiner comment évolue la résistance d'une fibre après sa métallisation, en fonction de celle-ci. Nous pouvons d'abord dire que la façon de métalliser l'emporte de loin, à ce point de vue, sur la nature du verre. C'est pourquoi la plupart de nos travaux ont porté sur du verre E ou du verre R, bons verres classiques de fibrage. L'introduction dans le verre des oxydes des métaux que l'on propose de déposer n'apporte que des échecs. La métallisation par le zinc abaisse de 15 % la résistance, et celle par l'aluminium abaisse de 50 % c'est-à-dire que les résistances obtenues dans ces deux exemples sont celles de la fibre nue à 250° C et 500° C respectivement. Ceci montre en particulier que la température d'interface doit être inférieure à celle de la goutte métallique. La durée du séjour de la fibre dans cette goutte semble peu critique ; ainsi, un refroidissement rapide par un jet de gaz froid aussitôt après la traversée de la goutte ne provoque pas de changement de la résistance de la fibre métallisée.

10 CONCLUSIONS

En résumé, nous pensons dans ce court exposé avoir caractérisé le problème de la métallisation des fibres de verre. L'explication théorique de ce mécanisme n'est pas encore établie et les moyens d'analyse sont très souvent trop grossiers pour fournir des renseignements utiles.
Une telle affirmation semblera peut-être bien décevante, mais une expérience de plusieurs années en ce domaine nous autorise à reconnaître que les progrès que nous avons pu effectuer sont surtout expérimentaux. Nous avons reconnu, avec d'autres, les vertus particulières de l'aluminium comme agent de revêtement et de la traversée de goutte comme procédé ; nous avons essayé plus ou moins heureusement plusieurs solutions pour favoriser l'enrobage de la fibre ; nous avons observé les défauts typiques de l'enrobage, lacunes et excentricité ; nous avons vu qu'il devait être intéressant de recharger une première enduction par un autre métal.
En conclusion, nous sommes tout à fait convaincus qu'une suite peut être donnée aux travaux déjà accomplis, et qu'il doit être possible d'atteindre et peut-être de dépasser pour le matériau composite une résistance à la rupture de 100 hba à froid et conservant encore 30 % de sa valeur à 400° C, c'est-à-dire beaucoup mieux que les alliages métallurgiques disponibles dans cette zone de température.

DISCUSSION

INTERVENTION DE M. BOSTYN

QUESTION — Propriétés électriques de ces fibres ?

REPONSE — Les fibres métallisées sont conductrices mais évidemment assez résistantes puisque la gaine métallique est d'épaisseur inférieure au micron et partiellement oxydée.

INTERVENTION DE M. DESLOIRE

QUESTION — Comment mesurez-vous la résistance des fibres ?
— Quels sont le ∅ de la fibre de départ et l'épaisseur d'aluminium déposée par passage dans la goutte ?
— Ce procédé est-il envisagé sur fibre unique ou sur le faisceau de fibres sortant de la filière ?

REPONSE — Nous mesurons la résistance à la rupture par traction de la fibre prélevée au vol, collée par goutte de cire en 2 points sur un cadre en carton et fixation du carton entre 2 mors d'une machine à lame fléchie. Les fibres étudiées avaient un diamètre de 10 μ et l'épaisseur de métal était inférieure à 1 μ. Nous avons travaillé sur fibre unique. La transposition au cas d'une filière à nombreux trous poserait un problème nouveau.

INTERVENTION DE M.G. LANG

QUESTION — Que deviennent dans le temps les fils gainés aluminium en particulier suite à l'oxydation du métal ?
— Quelles sont les caractéristiques élastomécaniques comparées du verre et de l'aluminium ?
— Prix de la fibre obtenu ?

REPONSE — La conservation des propriétés mécaniques des fibres métallisées par l'aluminium est excellente, l'oxydation superficielle de la gaine métallique étant stable. Bien que les modules d'élasticité du verre et du métal soient voisins (7 000 hba) l'allongement à la rupture des fibres est bien inférieur à celui de la matrice (3 % contre 30 %), ce qui est favorable et fait travailler la matrice dans le domaine plastique. Le prix du matériau ne peut absolument pas être estimé pour le moment. Il sera vraisemblablement assez élevé.

INTERVENTION DE M. POMEY

QUESTION — Que penser de la goutte flottante électromagnétique pour éviter le creuset réfractaire et ses réactions ?

REPONSE — La technique de la goutte en lévitation est très séduisante mais nous y voyons deux difficultés : celle de l'alimentation continue de cette goutte en métal, et sa stabilité dans l'espace. Toutefois, nous ne l'avons pas pratiquée.

INTERVENTION DE M. FAVIER

QUESTION — Le diamètre des fibres actuelles (2/100 mm) est-il optimum pour la métallisation ?
— Applications (Matrice plastique ou dural ?).
— Mise en œuvre.
— Pourcentage de verre dans le produit fini ?

REPONSE — Le diamètre de 10 μ n'a rien d'impératif. Nous avons pu opérer sur des diamètres compris entre 5 et 60 μ sans difficulté. Par frittage de fibres métallisées on peut réaliser un matériau mixte contenant moitié verre et moitié métal ; comme il apparaît dans l'exposé, le choix du métal est très critique. Il semble que l'aluminium pur convienne à peu près seul, compte tenu des nombreuses conditions à remplir. La mise en œuvre industrielle posera des problèmes importants mais n'est pas impossible.

INTERVENTION DE M. BESNARD

QUESTION — Intérêt de cette technique de protection des fibres de verre comparée à l'enrobage par composés organiques ?

REPONSE — Le but final n'est pas de protéger la fibre, mais de préparer le frittage d'un faisceau de fibres parallèles pour obtenir un matériau renforcé à structure orientée. De plus, l'emploi d'un métal au lieu d'un composé organique doit permettre d'étendre l'emploi du matériau vers des températures plus hautes.

Etude par les voies de la métallurgie des poudres du renforcement d'une matrice à base de nickel par les trichites d'alumine

A. Walder

A. Hivert

Ingénieurs à l'O.N.E.R.A.

Des recherches ont été effectuées dans le but de renforcer des matrices à base de nickel par des trichites d'alumine en utilisant les techniques de la métallurgie des poudres. Les trichites d'alumine préalablement revêtues de nickel sont alignées magnétiquement. Le feutre obtenu est alors fritté sous faible charge à une température peu inférieure au point de fusion du nickel. Des essais mécaniques ont montré un effet de renforcement notable mais cependant très inférieur au maximum théorique.

La matrice des feutres de nickel-trichites d'alumine peut être transformée en un alliage nickel-chrome par un procédé de transfert halogéné du chrome. Le frittage sous charge est effectué à une température légèrement inférieure au liquidus de l'alliage. Les propriétés mécaniques en sont malheureusement relativement faibles, ce qui peut être partiellement expliqué par une attaque de la surface des trichites, révélée par microscopie électronique à balayage, dont le chrome semble responsable.

La faiblesse relative de l'adhésivité à l'interface matrice-trichite et un certain bris des fibres lors de la compaction à chaud expliquent aussi les faibles propriétés mécaniques.

Une technique d'alignement des trichites par calandrage a également été essayée.

1. GÉNÉRALITÉS

On entend, actuellement par trichites, des monocristaux filamentaires de grande perfection cristalline. En effet, la principale imperfection et généralement la seule est une dislocation vis axiale qui est d'ailleurs à l'origine de la croissance de la trichite. Certaines trichites imparfaites présentent en plus des dislocations coins perpendiculaires à l'axe.

Les trichites naturelles furent observées et signalées en 1575 par L. ERKER [1] dans des minerais de sulfures d'argent et de cuivre.

La formation de trichites artificielles fut découverte en 1940 d'une façon inattendue puisqu'elle était à l'origine de courts-circuits dans les circuits miniaturisés.

En 1952, HERRING et GALT [2] de la Bell Telephone Laboratories, montrent que la résistance de trichites d'étain est voisine de celle prévue par la théorie ; des cristaux parfaits. Leur haute résistance est attribuée à la perfection de leur structure et à leur petite dimension qui limite le nombre des défauts responsables de l'abaissement des propriétés mécaniques des matériaux massifs.

Depuis, une très grande variété de trichites fut préparée. On peut citer entre autres : Si, C, Fe, Ni, Ag, Cu, SiO_2, Au, Zn, Cr, Cd, Sn, B_4C, Al_2O_3, B, BeO, SiC, Si_3N_4... mais cette liste n'est pas limitative et fréquemment une nouvelle sorte de trichite est préparée.

Pour le renforcement des métaux devant être utilisés à température élevée, les matériaux les plus intéressants sont naturellement ceux à haut point de fusion, mais de plus, ils doivent respecter impérativement une règle de compatibilité dont le critère principal est l'absence de solubilité ou de réactivité chimique en présence des métaux associés. Des trichites actuellement connues et disponibles seules des composés à forte chaleur de formation tels que BeO et Al_2O_3 répondent à cette exigence. Les chaleurs de formation Standard sont respectivement :

BeO $\Delta H_f^\circ = -146$ Kcal/atome gramme d'oxygène

Al_2O_3 $\Delta H_f^\circ = -133$ Kcal/atome gramme d'oxygène.

On voit que l'oxyde de béryllium est plus stable que l'alumine mais ses propriétés de toxicité l'écartent a priori. De plus, les trichites de BeO ne sont fabriquées qu'à l'échelle du laboratoire en petites quantités. Par contre, les trichites d'alumine sont préparées en grandes quantités par plusieurs firmes parmi lesquelles on peut citer :

— aux Etats-Unis : Thermokinetic Fibers Inc,
Horizons Incorporeted,

— En France : Compagnie Française Thomson Houston.

Sous sa forme frittée, l'alumine est un produit réfractaire remarquable bien connu. Sa haute chaleur de formation lui confère une excellente stabilité chimique et une excellente stabilité thermique. Son haut point de fusion, 2 050 °C, et ses propriétés mécaniques conservées à haute température — en effet, aussi bien l'alumine frittée que les trichites conservent à 1200 °C, 50 % de la résistance mécanique à température ordinaire — permettent son utilisation dans un important domaine de température.

De plus, sa masse volumique assez faible, 3,96 g/cm³, est favorable pour la réalisation d'un composite à vocation aéronautique.

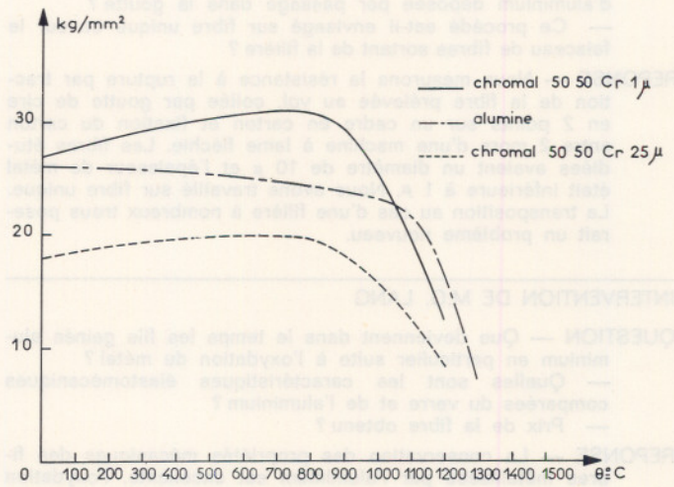


Fig. 1. — Résistance à la traction en fonction de la température.

Mais ce matériau très intéressant présente un inconvénient majeur : sa grande fragilité aux chocs thermique et mécanique.

Pour tenter de corriger ses défauts, on pensa à l'associer à un métal ou un alliage de façon à constituer un matériau mixte métallocéramique. Les recherches aboutirent à la création des mixtes chrome-alumine en France [3] et chrome-molybdène-alumine aux U.S.A.

Ces matériaux à squelette céramique présentent ainsi un double continuum, métal d'une part, céramique d'autre part. Les propriétés mécaniques sont excellentes. La fig. 1 montre des courbes contraintes à la rupture en fonction de la température pour l'alumine, un mixte chrome alumine réalisé avec du chrome fin de granulométrie 1μ, un mixte identique mais réalisé avec du chrome électrolytique de 25 μ de granulométrie.

On remarque que c'est seulement à partir d'une température de 1050 °C que le mixte chrome alumine (Cr 1 μ) voit ses propriétés mécaniques tomber en dessous de celles de l'alumine et malgré cela à 1200 °C sa contrainte de rupture est encore supérieure à 10 hb.

La résistance au choc thermique est bonne car la présence du chrome confère une bonne conductibilité thermique. La fig. 2 montre les résultats d'essais de chocs thermiques pour des écarts de température ΔT. On a exprimé le rapport de la résistance à rupture d'un matériau donné soumis à un choc thermique de ΔT à la résistance à rupture du même matériau n'ayant pas subi ce traitement, en fonction du choc thermique ΔT. L'alumine perd rapidement sa résistance qui s'annule pour $\Delta T = 600°$. Le seuil en dessous duquel aucune dégradation n'est observée est de 200 °C pour le mixte chrome alumine, alors qu'il n'est que de 50 °C pour l'alumine.

La tenue au fluage est excellente mais conduit à une rupture non prévisible sans allongement sensible. Enfin, la résistance au choc mécanique est mauvaise, voisine de celle de l'alumine.

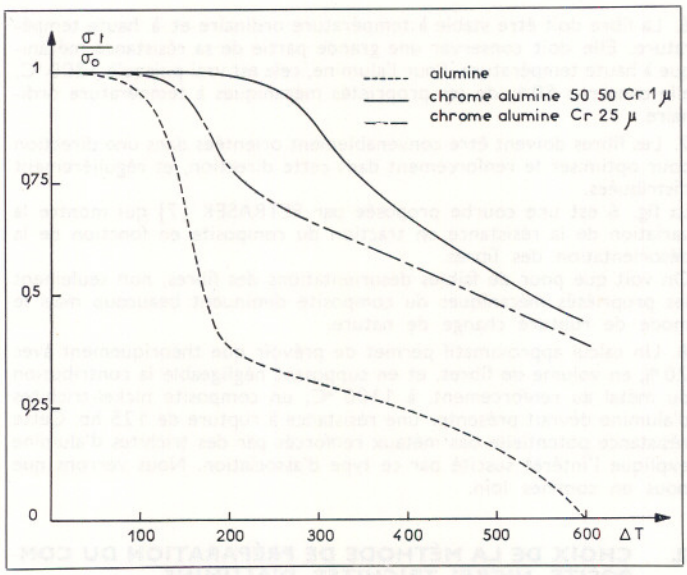


Fig. 2. — Résistance au choc thermique.

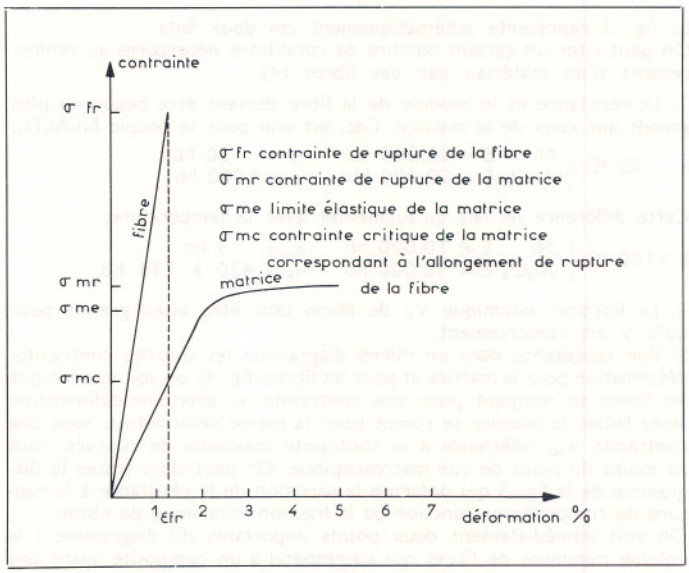


Fig. 4. — Comparaison des diagrammes effort-déformation d'une fibre céramique et d'une matrice métallique.

Ces dernières constatations ont fait abandonner ce matériau pour des applications dans des turboréacteurs.

Le renforcement par des trichites exclut la formation d'une phase céramique continue. De ce fait, on peut espérer éviter la fragilité mécanique qui résulte du caractère auto-propageant d'une crique initiée dans l'alumine.

Nous avons alors choisi de renforcer du nickel puis du nickel-chrome pour des applications à haute température.

Il nous paraît nécessaire de rappeler au préalable les principes et les conditions du renforcement d'un matériau par des fibres. D'une façon générale, la contrainte appliquée est essentiellement supportée par les fibres. La matrice ne fait que maintenir les fibres ensemble, transmettre la contrainte d'une fibre à l'autre par cisaillement interfacial et protéger la surface des fibres.

Pour une fibre enrobée dans une matrice sollicitée mécaniquement dans le sens de la fibre :

— la contrainte de cisaillement τ est maximum aux extrémités et nulle au centre ;

— la contrainte de tension est nulle aux extrémités, et maximum à partir d'une distance $\frac{lc}{2}$ des extrémités (lc longueur critique de fibre).

Fig. 3. — Distribution des contraintes dans un matériau composite à fibres alignées d'après Petrasek.

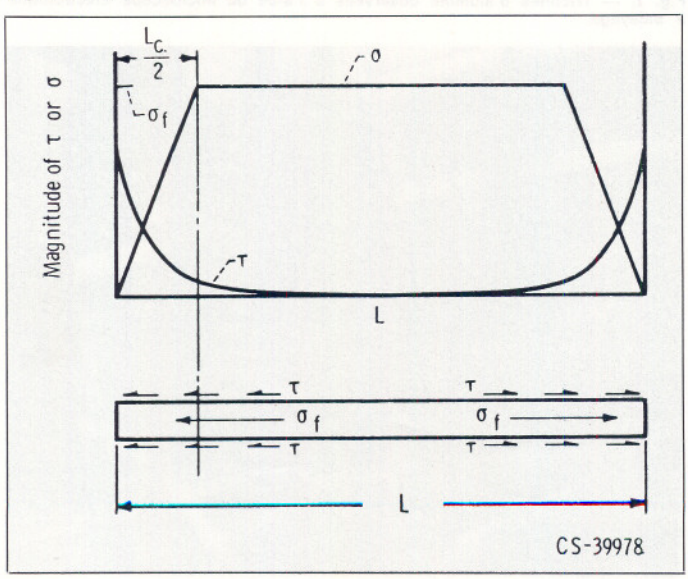
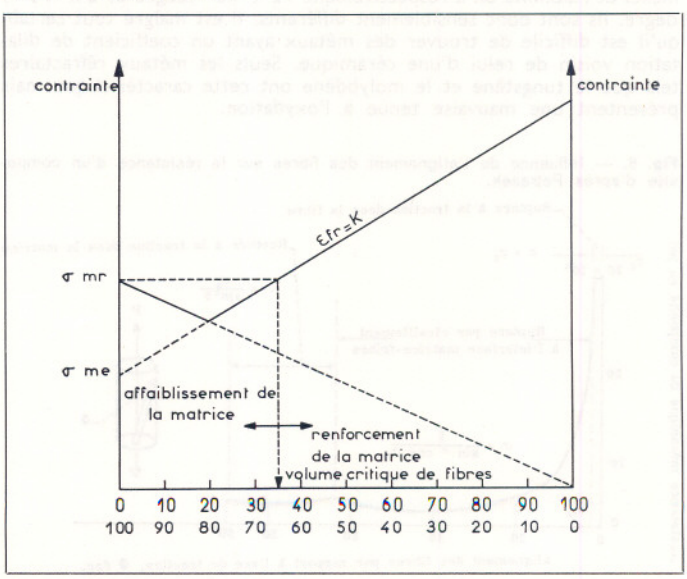


Fig. 5. — Détermination du volume critique de fibres dans un composite d'après Richard H. Krock.



La fig. 3 représente schématiquement ces deux faits.
On peut citer un certain nombre de conditions nécessaires au renforcement d'un matériau par des fibres (4).

1. La résistance et le module de la fibre doivent être beaucoup plus grands que ceux de la matrice. Ceci est vrai pour le couple Ni-Al_2O_3.

à 25 °C	Ni	E = 22.000 hb	σ_r =	50 hb
	Al_2O_3	E = 50.000 hb	σ_r =	1000 hb

Cette différence ne fait qu'augmenter avec la température.

à 1100 °C	Ni	E ≪ 10.000 hb	σ_r =	3 hb
	Al_2O_3	E = 30.000 hb	σ_r =	420 à 740 hb.

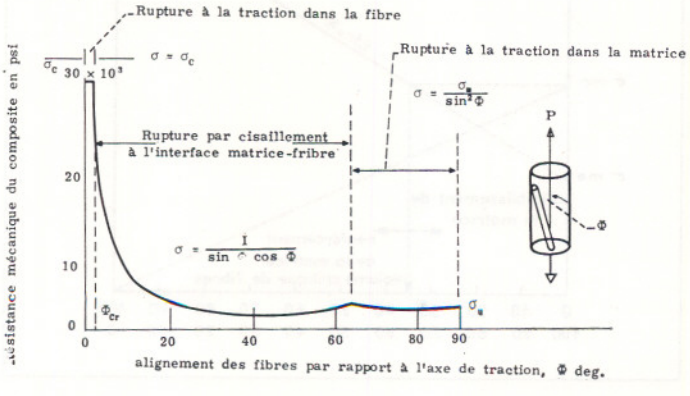
2. La fraction volumique V_F de fibres doit être assez grande pour qu'il y ait renforcement.
Si l'on représente dans un même diagramme les courbes contrainte-déformation pour la matrice et pour les fibres (fig. 4), on voit que lorsque les fibres se rompent pour une contrainte σ_F avec une déformation assez faible, la matrice se rompt pour la même déformation, sous une contrainte σ_{mc} inférieure à sa contrainte maximale de rupture, tout au moins du point de vue macroscopique. On peut alors tracer le diagramme de la fig. 5 qui présente la variation de la résistance à la rupture du composite en fonction de la fraction volumique de fibres.
On voit immédiatement deux points importants du diagramme : le volume minimum de fibres qui correspond à un composite ayant une résistance à rupture minimum (inférieure à celle de la matrice seule) et le volume critique de fibre qui correspond au volume limite à partir duquel la résistance du composite est supérieure à celle de la matrice seule.
Dans le cas du nickel et de l'alumine, le volume critique est assez faible. Si on suppose pour le nickel à température ordinaire σ_{mc} = 6 hb et σ_{mr} = 32 hb, pour des fibres ayant σ_F = 350 hb, Vcrit = 7,33 % et pour des fibres ayant σ_F = 700 hb, Vcrit = 3,63 %.

3. La longueur des fibres doit être supérieure à une valeur minimale en-dessous de laquelle le renforcement est négligeable.

4. La liaison fibre-matrice doit être solide et résiliente. Il est nécessaire que le mouillage matrice-fibre soit bon.
La littérature indique un mauvais mouillage de l'alumine par du nickel fondu. Des recherches effectuées par SUTTON [5] et RITTER [6] par la méthode de la goutte fondue sur monocristal d'alumine ont montré que de faibles additions de chrome, titane ou zirconium au nickel, augmentent le mouillage mais altèrent gravement la surface de l'alumine. Le degré d'agressivité croît dans le sens chrome-titane-zirconium.

5. Les coefficients de dilatation doivent être assez voisins. Pour le nickel et l'alumine on a respectivement 12 × 10^{-6}/degré et 6 × 10^{-6}/degré. Ils sont donc sensiblement différents. Il est malgré tout certain qu'il est difficile de trouver des métaux ayant un coefficient de dilatation voisin de celui d'une céramique. Seuls les métaux réfractaires tels que le tungstène et le molybdène ont cette caractéristique mais présentent une mauvaise tenue à l'oxydation.

Fig. 6. — Influence de l'alignement des fibres sur la résistance d'un composite d'après Petrasek.



6. La fibre doit être stable à température ordinaire et à haute température. Elle doit conserver une grande partie de sa résistance mécanique à haute température. Pour l'alumine, cela est vrai puisqu'à 1200 °C, elle conserve 50 % de ses propriétés mécaniques à température ordinaire.

7. Les fibres doivent être convenablement orientées dans une direction pour optimiser le renforcement dans cette direction, et régulièrement distribuées.
La fig. 6 est une courbe proposée par PETRASEK [7] qui montre la variation de la résistance en traction du composite en fonction de la désorientation des fibres.
On voit que pour de faibles désorientations des fibres, non seulement les propriétés mécaniques du composite diminuent beaucoup mais le mode de rupture change de nature.

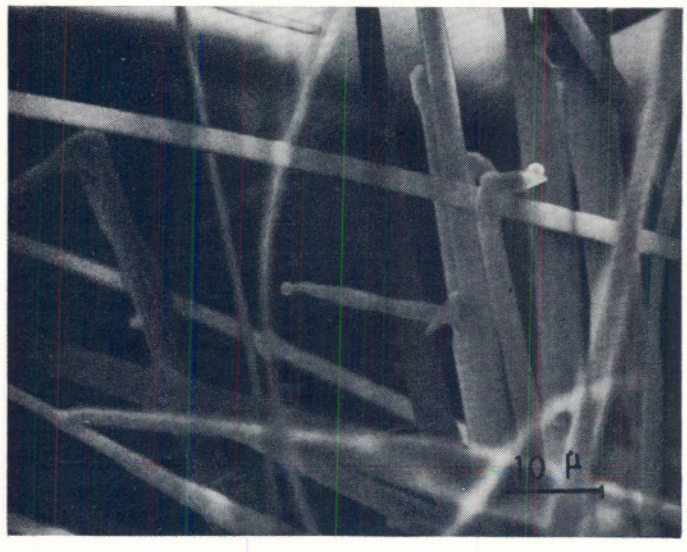
8. Un calcul approximatif permet de prévoir que théoriquement avec 20 % en volume de fibres, et en supposant négligeable la contribution du métal au renforcement, à 1100 °C, un composite nickel-trichites d'alumine devrait présenter une résistance à rupture de 125 hb. Cette résistance potentielle des métaux renforcés par des trichites d'alumine explique l'intérêt suscité par ce type d'association. Nous verrons que nous en sommes loin.

2. CHOIX DE LA MÉTHODE DE PRÉPARATION DU COMPOSITE NICKEL-TRICHITES D'ALUMINE.

Les principales méthodes que l'on peut envisager pour préparer un composite sont les suivantes.
— Infiltration par une phase liquide d'une structure de trichites orientées. Cela a été utilisé par SUTTON [8] pour réaliser des composites argent-trichites d'alumine.
— Dépôt du métal par décomposition d'un composé volatil.
— Dépôt électrolytique du métal sur des trichites orientées par courant liquide ou centrifugation.
— Métallurgie des poudres.

Les deux premières techniques sont difficiles à mettre en œuvre. La troisième (dépôt électrolytique) a l'avantage d'enrober les trichites sans les détériorer mais le volume de fibres que l'on peut incorporer reste faible. De plus, des métaux comme le chrome sont difficiles à ajouter [9].
La métallurgie des poudres a déjà été utilisée par plusieurs auteurs dont PARRATT [10]. De la poudre du métal était dispersée avec des

Fig. 7. — Trichites d'alumine observées à l'aide du microscope électronique à balayage.



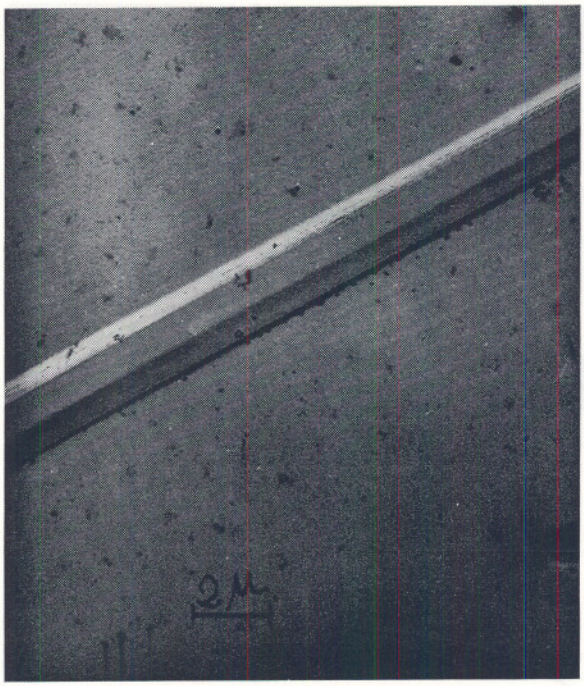
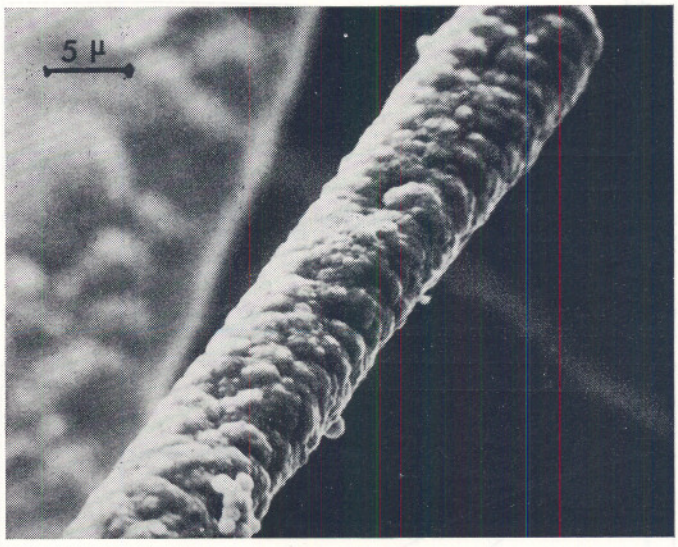


Fig. 8. — Trichite d'alumine à section hexagonale (réplique au carbone).



Fi. 9. — Trichites d'alumine nichelées (microscope électronique à balayage).

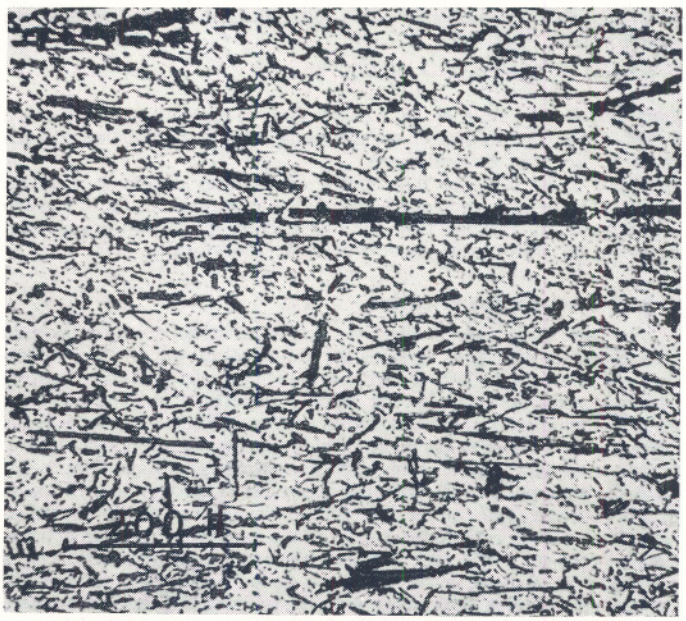


Fig. 10. — Coupe longitudinale d'un composite nickel-trichites d'alumine.

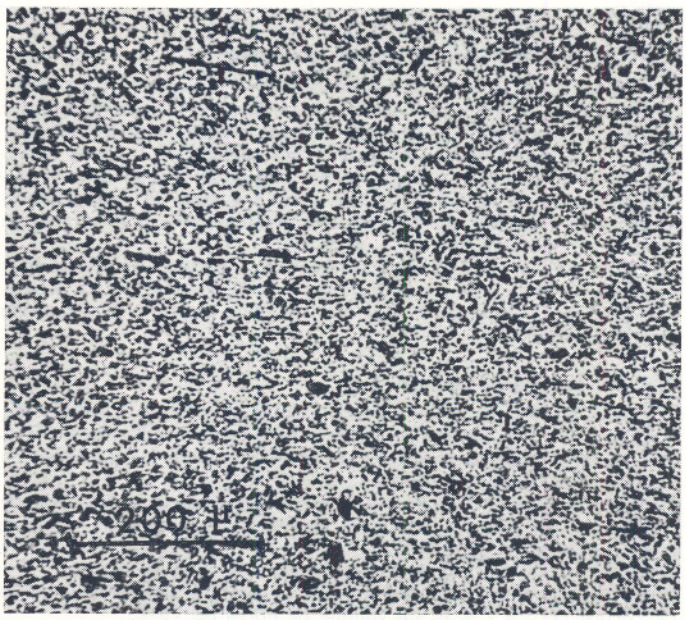


Fig. 11. — Coupe transversale d'un composite nickel-trichites d'alumine.

trichites dans un liquide approprié. Le tout était filtré puis fritté. Les trichites sont réparties au hasard mais parallèlement au plan de filtration. Il faut de préférence que le diamètre de la poudre soit voisin du diamètre des trichites. Au lieu d'un mélange avec une poudre, un enrobage préalable des trichites par le métal devrait éliminer cet impératif et de plus, dans le cas du nickel, permettre un alignement magnétique. C'est à partir de cette idée que l'expérimentation a été engagée.

3. DESCRIPTION DE LA MÉTHODE UTILISÉE

3.1 Matériau de base du renforcement.

Ce sont des trichites d'alumine, de formule Al_2O_3, de variété α, dont les caractéristiques mécaniques sont :

— résistance à la traction $\sigma_F = 1\,000$ à $1\,200$ hb à 25 °C ;

— allongement à rupture A = 2 % élastique pour des températures inférieures à 1 000 °C ;

— module d'élasticité E = 50.000 hb.

Leur longueur se situe entre 3 et 10 mm, et leur « diamètre » entre 0,5 et 10 microns. La section est soit hexagonale, soit parallélépipédique selon la direction de croissance.
La figure 7 est une vue d'un feutre de trichites d'alumine, brut de livraison, prise au microscope électronique à balayage. La fig. 8 montre une réplique au carbone faite sur une trichite de section hexagonale, observée au microscope électronique à transmission.

3. 2 Nickelage des trichites.

La société canadienne Sherritt Gordon a mis au point un procédé d'enrobage de particules diverses par du nickel ou du cobalt. L'opération s'effectue vers 200 °C dans un autoclave sous pression d'hydrogène par réduction d'un sel du métal à déposer. L'alumine est citée parmi les produits susceptibles d'être revêtus par cette méthode. Nous l'avons vérifié sur des particules d'alumine de nature polycristalline. Malheureusement, les trichites monocristallines se comportent beaucoup moins bien, probablement à cause de la perfection réticulaire de leurs surfaces. Dans ce cas, le dépôt de nickel est partiel et peu adhérent. Pour pallier cette difficulté, il a fallu avoir recours à un artifice. Celui-ci consiste à effectuer préalablement sur les feutres de trichites un dépôt de carbone pyrolytique qui lui se prête à un revêtement correct et peut être ultérieurement éliminé dans l'hydrogène humide. La fig. 9 montre l'aspect du dépôt de nickel sur une trichite (observation effectué à l'aide du microscope électronique à balayage).
Cette méthode permet dans une certaine mesure, en faisant varier l'épaisseur du dépôt de nickel, de modifier le volume de fibres dans la matrice.

3. 3 Alignement des trichites nickelées.

Nous avons vu que pour optimiser le renforcement, il est nécessaire d'aligner les fibres dans une direction. Les trichites étant revêtues de nickel, nous avons utilisé une méthode d'alignement magnétique. Elle comprend une cuve à ultra-sons dans laquelle les trichites nickelées sont maintenues en suspension dans du glycol éthylénique. Par siphonnement elles sont transportées dans une cuve de sédimentation placée dans l'entrefer d'un circuit magnétique. Le glycol est recyclé par une pompe vers la cuve à ultra-sons.
Le feutre obtenu est alors séché à l'étuve puis fritté et décarburé sous hydrogène humide. La concentration en carbone résiduel est d'environ 500 ppm. On obtient ainsi une structure rigide présentant une grande porosité.

3. 4 Frittage sous charge.

Des bandes de 6 mm de large sont découpées dans les feutres, empilées dans une matrice de graphite dont toutes les faces sont revêtues de plaquettes d'alumine destinées à éviter la carburation lors du traitement à haute température.
L'appareillage de frittage sous charge est constitué d'un four chauffé par HF et fonctionnant sous vide secondaire. Le pressage s'effectue à une température de 1 430 °C, légèrement inférieure au point de fusion du nickel. La charge appliquée est d'environ 35 kg/cm$_2$.
Cette opération conduit à un matériau ayant une porosité résiduelle de l'ordre de 5 à 7 % et un volume de fibres de 18 %.
Les fig. 10 et 11 sont respectivement des coupes longitudinale et transversale d'un tel matériau.

3. 5 Résultats.

A partir des barreaux obtenus par compression, on tire des éprouvettes de traction à têtes filetées. La fig. 12 montre une de ces éprouvettes.
Les essais de traction sont effectués sur une machine ADAMEL sous vide à plusieurs températures : 25 °C, 500 °C, 800 °C, 1 100 °C.
Des éprouvettes de référence sont préparées à partir de nickel ex-carbonyl fritté par la même technique.

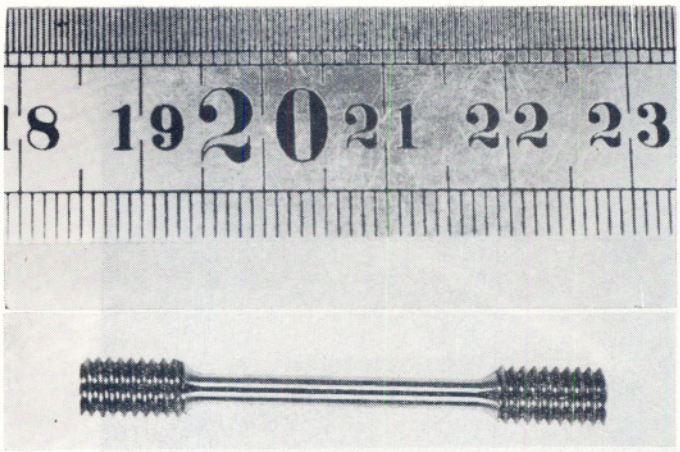


Fig. 12. — Éprouvette de traction.

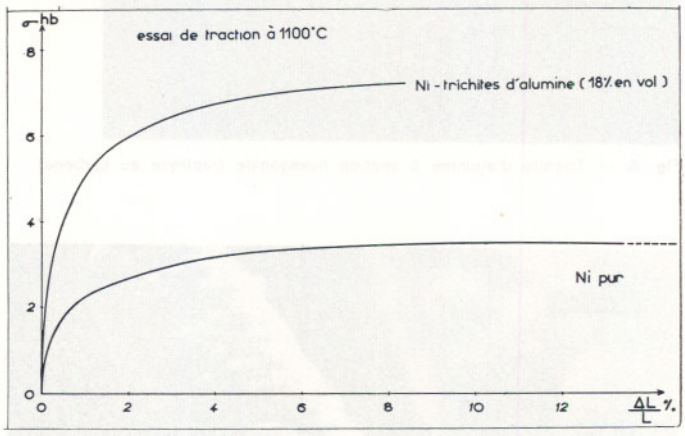
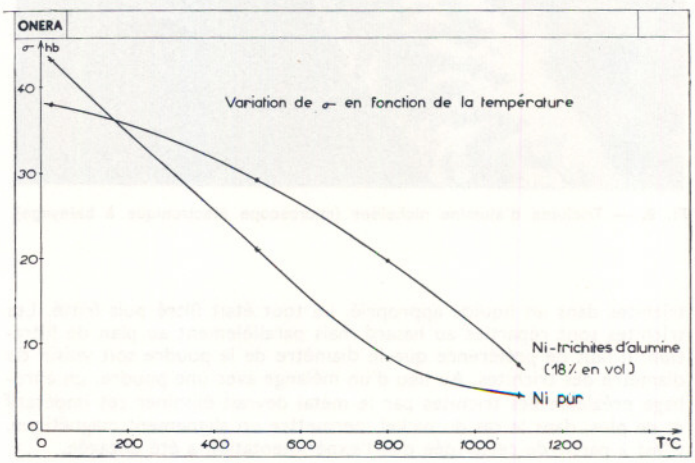


Fig. 13. — Courbes contrainte-déformation pour le nickel pur et pour un composite nickel trichites d'alumine à 1100°C.

Fig. 14. — Variation de la résistance à rupture en fonction de la température pour le nickel et pour un composite nickel-trichites d'alumine.



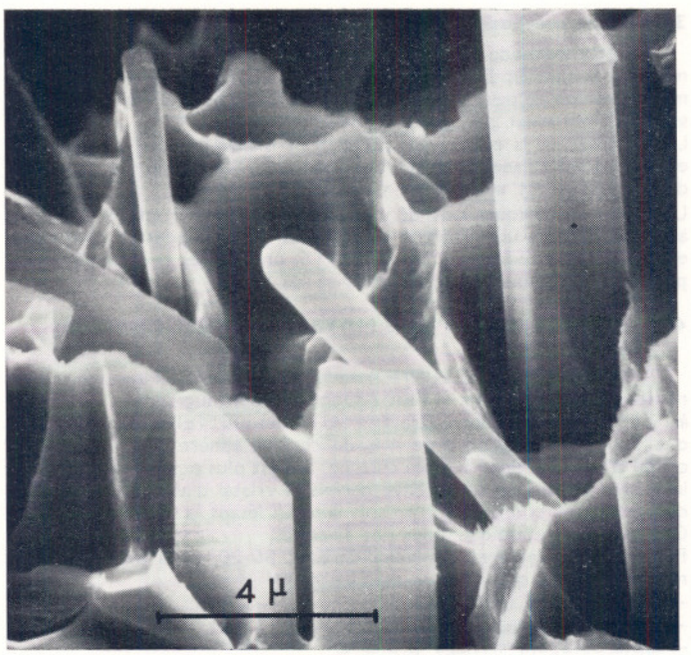


Fig. 15. — Fractographie d'un composite (microscope électronique à balayage).

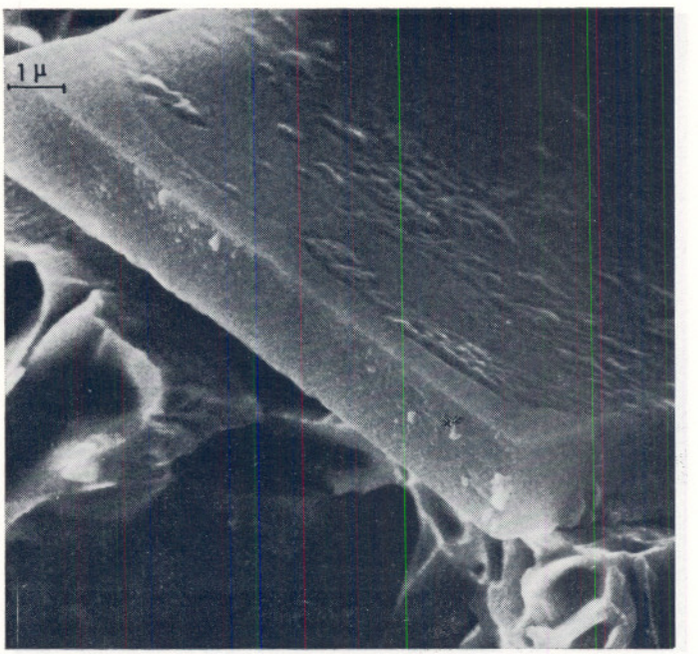


Fig. 17. — Aspect de la surface d'une trichite soumise à un chauffage à 1100°C dans une matrice nickel-chrome (microscope électronique à balayage).

Fig. 16. — Trichites alignées par calandrage (microscope électronique à balayage).

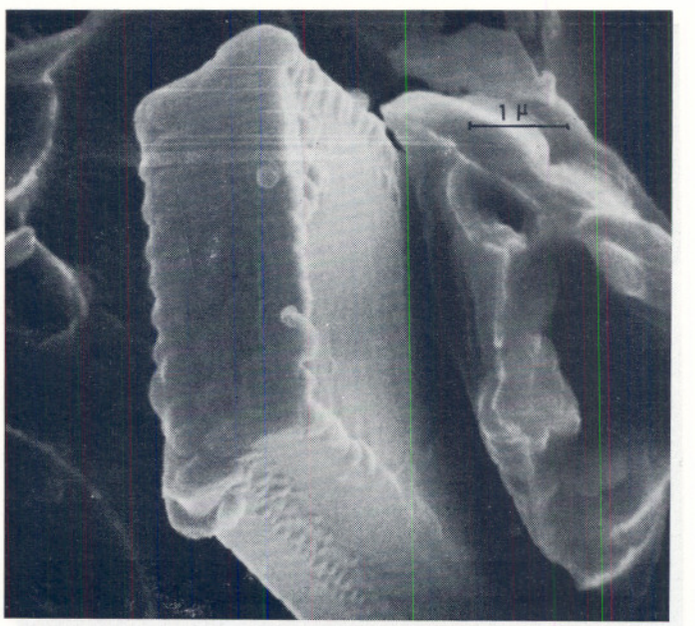


Fig. 18. — Aspect de la surface d'une trichite soumise à un chauffage à 1200°C dans une matrice nickel-chrome (microscope électronique à balayage).

D'une façon générale, on peut dire que :
— la résistance en traction du composite est légèrement inférieure à celle du nickel à température ordinaire pour un allongement à rupture de 1 % environ ;
— la résistance en traction du composite est environ deux fois celle du nickel à 1 100 °C. L'allongement à rupture est de 8 à 11 %.
La fig. 13 montre les courbes contrainte-déformation pour le nickel et pour le composite nickel-trichites d'alumine, à une température de 1 100 °C.

La fig. 14 présente la variation de la contrainte à rupture en fonction de la température pour le nickel et pour le composite.

Le composite a une résistance à rupture inférieure à celle du nickel aux basses températures. Ceci n'est pas bien expliqué et peut être dû,

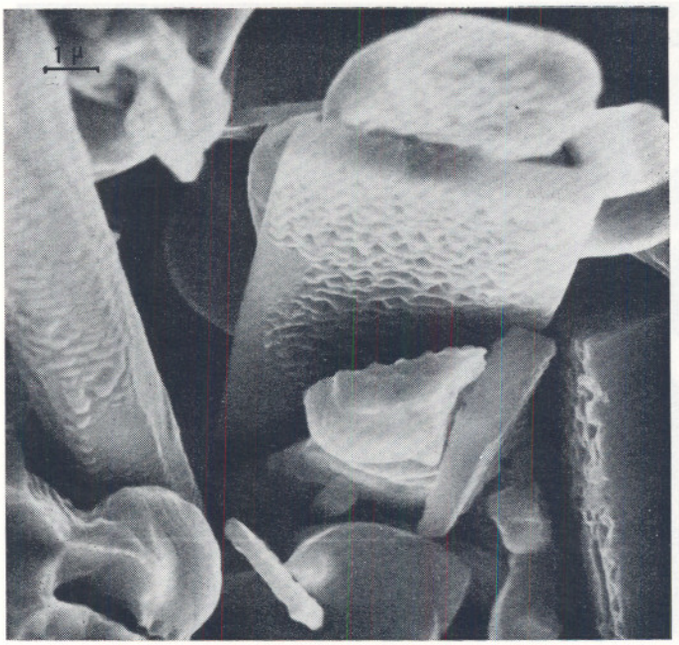


Fig. 19. — Aspect de la surface d'une trichite soumise à un chauffage à 1250°C dans une matrice nickel-chrome (microscoque électronique à balayage).

3.6 Autre méthode d'alignement des trichites, par calandrage.

Cette méthode évite le revêtement préalable des trichites par le métal de la matrice. Elle permet, de plus, d'aligner des trichites dans un métal que l'on ne peut pas déposer sur les fibres ou que l'on peut déposer mais qui n'est pas ferro-magnétique.

Les trichites et la poudre du métal sont dispersés dans un plastique et le tout est calandré. Le plastique est ensuite éliminé. Le processus de fabrication est alors le même que précédemment.

Les essais mécaniques ont donné une résistance à rupture de 7 hb à 1 100 °C mais une fragilité du matériau s'est manifestée et n'a pas encore pu être expliquée. Sur la fig. 16, on voit les trichites alignées par cette technique dans une matrice de nickel.

4. RÉALISATION D'UNE MATRICE NICKEL-CHROME 80-20.

Le chrome est nécessaire pour conférer au matériau une bonne résistance à l'oxydation. Il l'est également pour augmenter l'adhésion à l'interface matrice-fibre, (travaux SUTTON, RITTER). Ils ont montré que du nickel additionné de 1 % de chrome adhère bien à un monocristal d'alumine. Pour 8 % de chrome, il n'est plus possible de détacher la goutte métallique et on clive parfois le cristal d'alumine. Il se peut que cette très bonne liaison se soit faite en lésant la surface du cristal. Ceci est contre-indiqué pour les trichites.

Pour réaliser une matrice nickel-chrome 80-20, nous avons suivi le même parcours que pour la matrice nickel :

— Nickelage des trichites,
— Alignement magnétique,
— Décarburation, frittage primaire.

Les feutres obtenus sont alors chromisés par immersion dans un granulé poreux en nickel-chrome de composition convenable. Le transport du chrome se fait vers 900 °C par l'intermédiaire d'une phase gazeuse halogénée.

Le pressage à chaud s'effectue sous vide à une température de 1 380 °C, légèrement inférieure au solidus de l'alliage (1 400 °C).

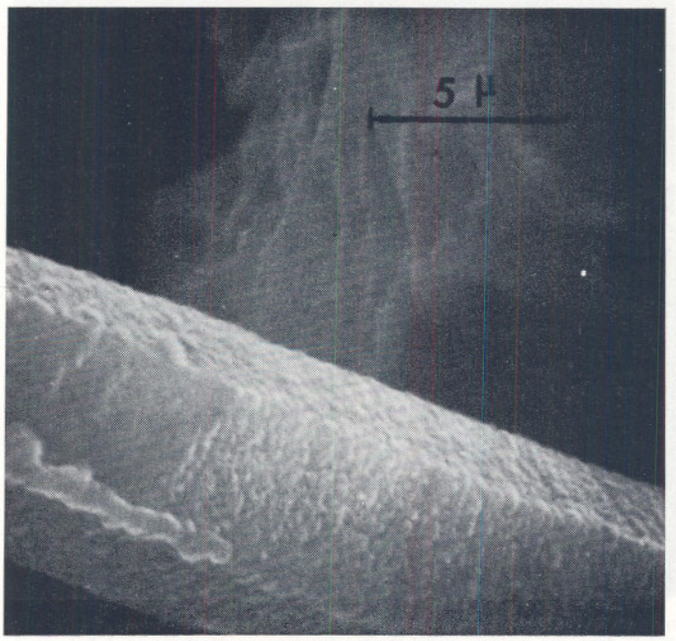


Fig. 20. — Aspect de la surface d'une trichite préalablement revêtue de titane, chauffée à 800°C dans un composite nickel-trichites d'alumine (microscope électronique à balayage).

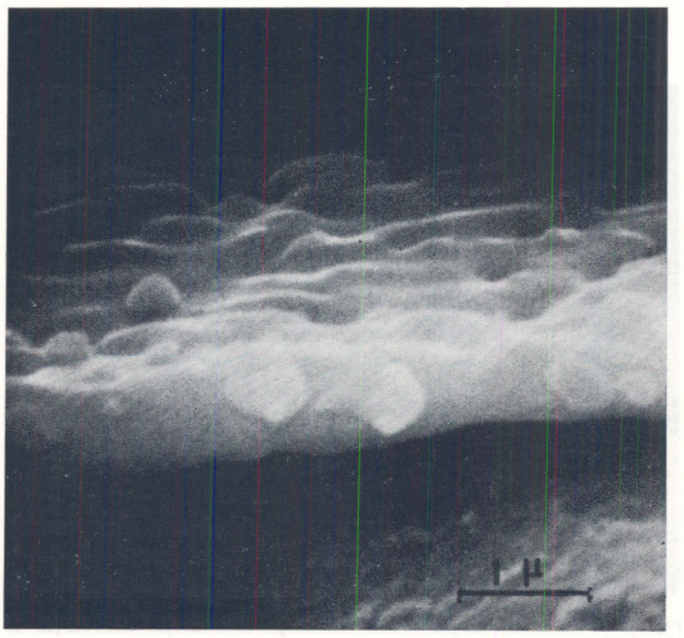


Fig. 21. — Même observation que pour la Fig. 20 sur une autre plage de la cassure.

soit à des phénomènes liés aux liaisons interfaciales, soit au bris des trichites.

Des fractographies ont été faites au microscope électronique à balayage et la fig. 15 montre les trichites émergeant de la matrice.

Les résultats des essais mécaniques sont assez décevants. On a trouvé 5,3 hb à 1 100 °C.

Des observations effectuées en microscopie électronique à balayage ont montré un gravage de la surface des trichites. Des essais de pressage à des températures inférieures à 1 380 °C ont également révélé une attaque qui s'atténue en fonction de la température mais subsiste encore à 1 100 °C.

Les fig. 17, 18 et 19 montrent l'aspect de la surface de trichites, observées en microscopie électronique à balayage, pour des composites soumis respectivement à des températures de 1 100°, 1 200 et 1 250 °C. On remarque déjà une attaque à 1 100 °C. Ceci explique en partie la faiblesse des propriétés mécaniques et il est vraisemblable que le chrome est responsable de ce gravage. Il faudrait donc envisager de protéger les trichites par une couche qui empêcherait le chrome d'atteindre la trichite mais qui serait favorable au point de vue de l'adhésion à l'interface.

Des observations identiques ont été faites avec des trichites d'alumine qui avaient été revêtues de titane avant d'être incorporées dans une matrice de nickel par voie électrolytique (travaux de M. MARCHAL à la Compagnie Française Thomson Houston). Les fig. 20 et 21 sont des vues prises en microscopie à balayage de la surface de telles trichites dans un composite chauffé à 800 °C. On remarque l'analogie entre les attaques imputables au chrome et au titane et on constate que pour un gravage sensiblement équivalent, la température est plus basse pour le titane. Tous ces faits confirment les observations de Sutton, effectuées sur un monocristal d'alumine lors d'études d'adhésivité. Sutton a d'ailleurs suggéré de créer une couche de carbure de titane, de vanadium ou de zirconium pour protéger et mouiller la surface des trichites d'alumine.

CONCLUSION

Pour réaliser des matériaux composites constitués d'une matrice métallique à base nickel renforcé par des trichites d'alumine, un procédé a été imaginé et mis au point. Il a plusieurs avantages.

Il est transposable à une base cobalt sans difficultés. Il permet grâce à la technique de diffusion en atmosphère halogénée d'incorporer un grand nombre d'éléments d'addition tels que le chrome, le titane, le zirconium, le tantale, le niobium, l'aluminium, etc... Le passage de l'échelle du laboratoire à l'échelle semi-industrielle ne semble pas devoir poser de problèmes majeurs.

Par contre, le procédé présente certains inconvénients.

Le frittage sous charge devant nécessairement, si l'on veut éviter les fortes pressions, s'effectuer au voisinage du point de fusion de l'alliage, favorise les réactions entre l'alumine et certains éléments d'addition.

Au cours de cette opération, le retrait unidirectionnel est très important et risque de provoquer le bris des trichites et donc d'en diminuer l'efficacité.

En ce qui concerne les essais mécaniques, ils font apparaître que la résistance à haute température théoriquement accessible est loin d'être atteinte.

Les examens par microscopie électronique à balayage ont montré que l'acquisition des propriétés optimales du matériau se heurte à deux limitations antagonistes.

Ce sont : soit une insuffisance de l'adhésivité à l'interface qui ne permet pas de transférer totalement la charge sur les fibres, soit si ce défaut est corrigé par une addition appropriée, une altération des surfaces des trichites entraînant leur affaiblissement.

Le premier inconvénient a été rencontré avec la matrice en nickel pur, le second avec les matrices nickel-chrome ou en nickel-titane. Entre les deux écueils la marge de manœuvre du chercheur est singulièrement restreinte.

On peut concevoir cependant, quelques voies d'approche de la solution du problème, par exemple l'interposition d'une couche intermédiaire. Cependant, il ne faut pas se dissimuler qu'un important travail de recherche tant technologique que fondamentale sera nécessaire. Dans ces conditions, les perspectives d'applications d'un matériau de ce type ne sauraient être proches.

BIBLIOGRAPHIE

[1] L. ERKER. — Treaties on Ores and Assaying, 1580 (2e éd.), traduit par A.G. SISCO et C.S. SMITH. Université de Chicago, 1951, p. 177.

[2] C. HERRING et J.K. GALT. — Physical Review, Vol. 85, 1952, p. 1060.

[3] A. HIVERT et S. TACVORIAN. — Un nouveau matériau réfractaire, le chromal. Revue de Métallurgie, Liv. nº 1, 1957, p. 57-64.

[4] A. KELLY Et G.J. DAVIES. — The Principles of the fibre reinforcement of metals. Metallurgical Reviews, 1965, Vol. 10, nº 37, p. 1-78.

[5] W.H. SUTTON. — Role of the interface in metal ceramic (whisker) composites. Rapport Général Electric R 66 SD4, février 1966.

[6] J.E. RITTER. — Adherence and wettability of nickel, nickel-titanium alloys and nickel-chromium alloys to sapphire. Thèse Cornell, University 1966.

[7] W. PETRASEK et coll. — Metallurgical and geometrical factors affecting elevated temperature tensile properties of discontinuous-fiber. NASA TND 3886.

[8] W.H. SUTTON and J. CHORNE. — Developments of high-strength, heat-resistant alloys by whisker reinforcement. Metals Engineering Quaterly, février 1963, vol. 3, nº 1.

[9] P. GRENIER et M. MARCHAL. — Les matériaux composites renforcés par des fibres. Application au cas d'une matrice de nickel renforcée par des trichites d'alumine. Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie LXV, nº 4, 1968, p. 345-354.

[10] N.J. PARRATT. —Whisker reinforced plastics and metals — Chemical Engineering Progress, vol. 62, nº 3, p. 61-67, mars 1966.

Paramètres d'élaboration des composites eutectiques orientés *

G. Lesoult

P. Annarumma

Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris

RESUME

Les auteurs présentent les problèmes d'élaboration et de contrôle des structures eutectiques orientées. Après avoir rappelé les caractéristiques et l'intérêt potentiel de telles structures pour les applications mécaniques à hautes températures, ils traitent extensivement le cas de deux alliages réfractaires à base nickel. Sur ces exemples, ils montrent la sensibilité des propriétés à la perfection des structures, aussi bien à l'échelle du millimètre ou du micron qu'à l'échelle atomique. Ils concluent à la nécessité d'augmenter les efforts de recherche visant à comprendre les mécanismes de solidification pour mieux maîtriser les structures résultantes.

INTRODUCTION

Parmi les matériaux composites à structure très anisotrope, on peut compter les alliages eutectiques orientés.

Qu'est-ce qu'un alliage eutectique ? Dans le diagramme de phase température-composition d'un alliage binaire, les points eutectiques, s'ils existent, sont tels que deux phases solides de compositions très différentes sont en équilibre avec un liquide de composition intermédiaire. La fig. 1 montre par exemple le diagramme binaire nickel niobium. La composition intéressante se situe entre la solution solide à base de nickel et le composé intermétallique Ni_3 Nb.

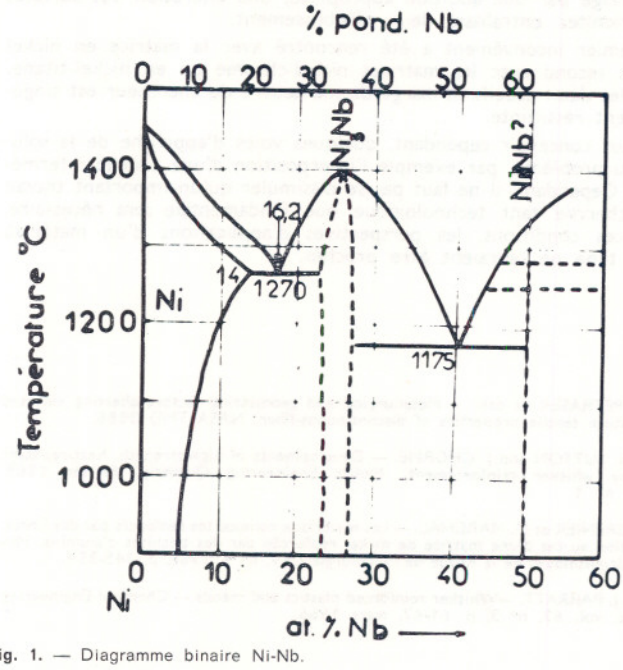


Fig. 1. — Diagramme binaire Ni-Nb.

L'alliage eutectique présente la particularité de se solidifier à une température fixe sans changer de composition. C'est une des propriétés qui intéressent le fondeur. Ce qui nous intéressera aujourd'hui c'est que les phases solides α et β croissent simultanément dans le liquide, qu'elles ont des compositions et donc des propriétés très différentes, enfin qu'elles peuvent être réparties régulièrement en taille et en forme pour conférer au matériau composite les propriétés désirées (fig. 2).

Qu'est-ce qu'une structure eutectique orientée ? Quand le flux de chaleur est fortement dirigé lors de la solidification, les structures obtenues sont parallèles à la direction d'extraction de chaleur, soit lamellaires soit fibreuses. Quand la fraction volumique de la phase renforçante est faible, de l'ordre de 10 %, les particules se présentent le plus souvent sous forme de fibres de moins de 1 μm de diamètre, longues parfois de plus d'un centimètre, espacées les unes des autres de quelques microns. C'est le cas de l'alliage eutectique Aluminium Nickel pour lequel la matrice d'Aluminium est consolidée par des fibres de Al_3Ni (fig. 3). Par contre, si les deux phases constituantes occupent des volumes à peu près égaux, on observe des lamelles alternées des deux phases. La période de l'arrangement lamellaire est de l'ordre de 10 μm. C'est le cas de l'alliage Ni-NiMo (fig. 4).

Les alliages eutectiques sont connus depuis fort longtemps ; les fontes à base fer et à base aluminium (Alpax) en particulier sont très appréciées pour leurs bonnes caractéristiques de fonderie (coulabilité et tendance à la crique). Cet état de fait aurait pu faire écarter de ces journées d'étude sur les composites artificiels des matériaux métalliques considérés comme traditionnels. Cependant on peut dire que, depuis le moment où l'on s'est penché sur les propriétés spécifiques des structures biphasées anisotropes, les progrès obtenus dans le contrôle de ces structures ont révélé des matériaux entièrement nouveaux au même titre que les plastiques renforcés par des fibres de verre. La figure 5 reproduit tous les résultats actuellement disponibles sur le comportement en traction des eutectiques pouvant travailler jusqu'à 1 200° C. A titre de comparaison, notons que la courbe de Ni-NiMo est semblable à celle des alliages moulés à base de nickel du type IN 100 par exemple.

En bref, dans les domaines les plus avancés de la recherche métallurgique, l'eutectique n'est plus simplement étudié comme un alliage de fonderie mais aussi et surtout comme un alliage pouvant conduire à des structures hétérogènes, anisotropes mais très régulières. Cette triple caractéristique est recherchée non seulement pour des applications mécaniques, mais aussi pour des applications électroniques, optiques ou magnétiques.

Nous allons successivement examiner ici deux problèmes attachés à la fabrication et à l'utilisation des matériaux eutectiques : d'un côté, le contrôle pratique de la structure et les possibilités de prévision, donc d'amélioration des structures, de l'autre, les conséquences de la structure sur les propriétés.

1 CONTROLE DES STRUCTURES

La suite des opérations permettant d'obtenir un barreau d'eutectique solidifié unidirectionnellement est relativement simple. Elle comprend l'élaboration de l'alliage et son homogénéisation, l'obtention de la composition eutectique exacte et la solidification unidirectionnelle proprement dite.

L'alliage est élaboré en général dans un four à induction à partir de matériaux très purs (4 ou 5 N) sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Si l'on a besoin de la composition eutectique précise, on peut utiliser la méthode de la fusion de zone. Après 5 ou 6 passages de la zone, on peut vérifier qu'il ne subsiste plus que l'eutectique en queue de barreau.

L'essentiel du dispositif expérimental permettant de réaliser une solidification unidirectionnelle est constitué d'un four mobile pouvant se déplacer le long d'un axe vertical. On doit naturellement pouvoir travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Au début de l'expérience, l'échantillon est au centre du four, entièrement fondu. La solidification est obtenue par retrait du four à vi-

(*) Les résultats expérimentaux rapportés dans cet article sont extraits de la Thèse de Doctorat de P. Annarumma (Nancy 1970).

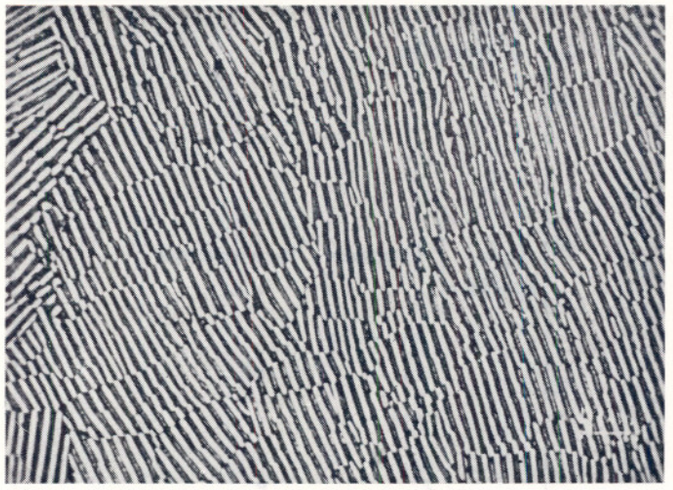


Fig. 2. — Eutectique Ni-Ni_3Nb. Coupe transversale d'un barreau solidifié unidirectionnellement à 6 mm/h sous un gradient thermique dans le liquide au front de solidification de 30 deg/cm. Les lamelles de Ni_3Nb apparaissent en blanc, les lamelles à base de Ni en noir. x 150.

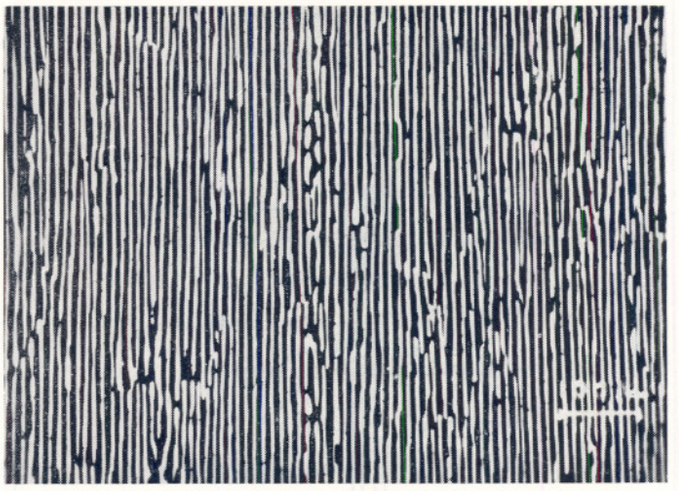


Fig. 4. — Eutectique Ni-NiMo. Coupe longitudinale. Les lamelles de NiMo apparaissent en blanc, le nickel en gris. NiMo occupe environ 40 % du volume du matériau. v = 6 mm/h, G = 30 deg/cm. x 100.

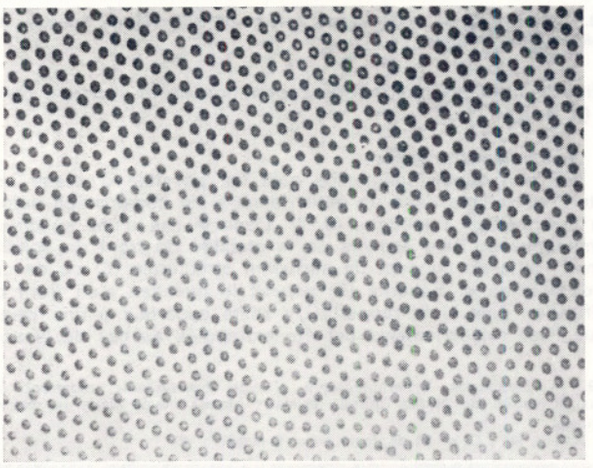


Fig. 3. — Eutectique Al-Al_2Ni. Coupe transversale. Cette structure fibreuse a été obtenue à 8,5 cm/h. x 1000.

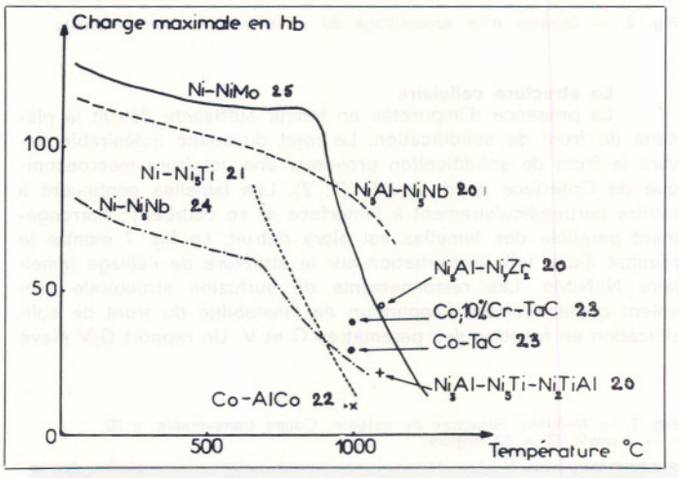


Fig. 5. — Propriétés en traction d'alliages eutectiques pouvant travailler jusqu'à 1200°C.

tesse constante. Il faut veiller à ce que la vitesse de croissance soit bien la vitesse de retrait du four et pour cela il faut contrôler l'évacuation de chaleur latente. On réalise ce contrôle en refroidissant la base de l'échantillon par une circulation d'eau ou, comme dans la méthode de Bridgman, en faisant suivre à distance fixée le four par un caisson refroidi par une circulation d'eau (fig. 6).

Le dispositif que nous venons de décrire permet donc d'orienter la phase renforçante. Mais outre l'ansotropie, il reste à maitriser de nombreuses autres caractéristiques importantes pratiquement.

La structure régulière, lamellaire, ou fibreuse, que nous allons considérer plus en détail, est le résultat d'un contrôle sévère des paramètres expérimentaux. Ceux qui permettent d'agir sur les structures sont :

— la vitesse de solidification, notée V ;

— le gradient thermique dans le liquide au front de solidification noté G ;

— la composition de l'alliage, notée Co ; nous appellerons C_E la composition eutectique.

— la nature et la teneur des impuretés.

Les caractéristiques propres du système qui déterminent son comportement sont essentiellement :

— les caractéristiques chimiques ;

— la fraction volumique des phases en présence ;

— la nature cristallographique et l'anisotropie cristalline de chacune de ces phases.

1.1 A l'échelle du millimètre

Trois phénomènes peuvent perturber la régularité de l'arrangement eutectique : la structure cellulaire, les cristaux primaires et les joints de grains :

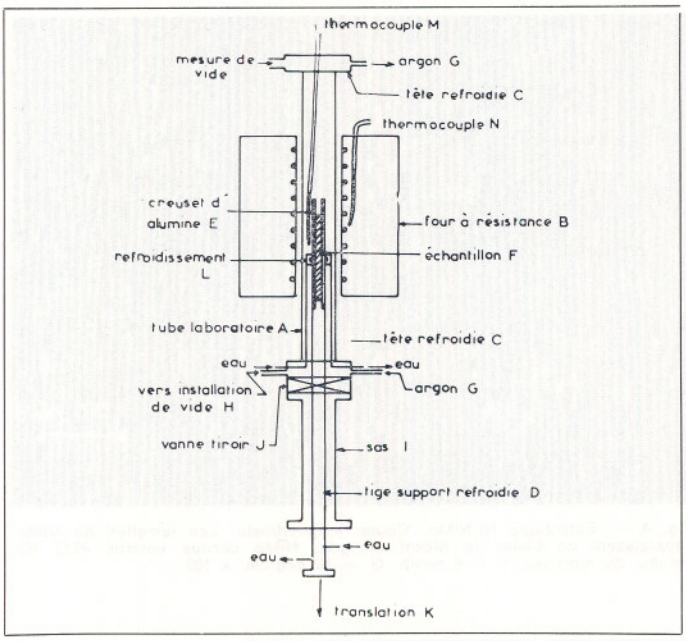


Fig. 6. — Schéma d'un appareillage de solidification unidirectionnelle.

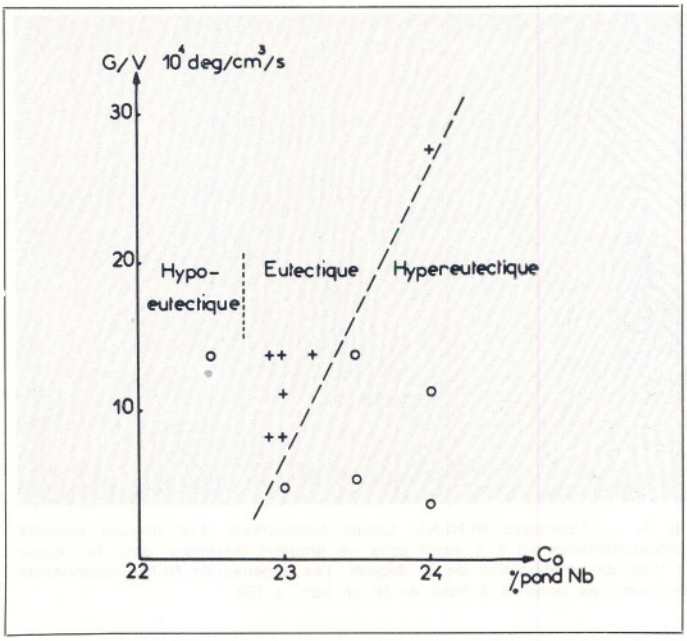


Fig. 8. — Domaine de solidification eutectique Ni-Ni_3Nb en fonction des paramètres expérimentaux.

La structure cellulaire

La présence d'impuretés en teneur suffisante détruit la planéité du front de solidification. Le rejet du soluté indésirable devant le front de solidification provoque une courbure macroscopique de l'interface solide-liquide (1, 2). Les lamelles continuent à croître perpendiculairement à l'interface et se courbent ; l'arrangement parallèle des lamelles est alors détruit. La fig. 7 montre le résultat d'une telle perturbation sur la structure de l'alliage lamellaire Ni-NiMo. Les raisonnements de surfusion structurale prévoient qualitativement l'apparition de l'instabilité du front de solidification en fonction des paramètres G et V. Un rapport G/V élevé stabilise le front plan et retarde l'apparition de la structure cellulaire (3, 4, 5).

Les cristaux primaires

On sait depuis longtemps qu'il est possible d'obtenir une structure eutectique dans un petit domaine de composition autour de la composition eutectique (6, 7). Dans le cas d'une solidification monophasée, une analyse de la stabilité du front de solidification à l'aide du concept de surfusion structurale (8) ou de critère de Mullins et Sekerka (9) prévoit le maintien d'un front de solidification plan si le rapport G/V reste supérieur à une valeur critique. Ces raisonnements ont été extrapolés au cas de la soli-

Fig. 7. — Ni-NiMo. Structure de colonie. Coupe transversale. x 30.
v = 6 mm/h, G = 30 deg/cm.

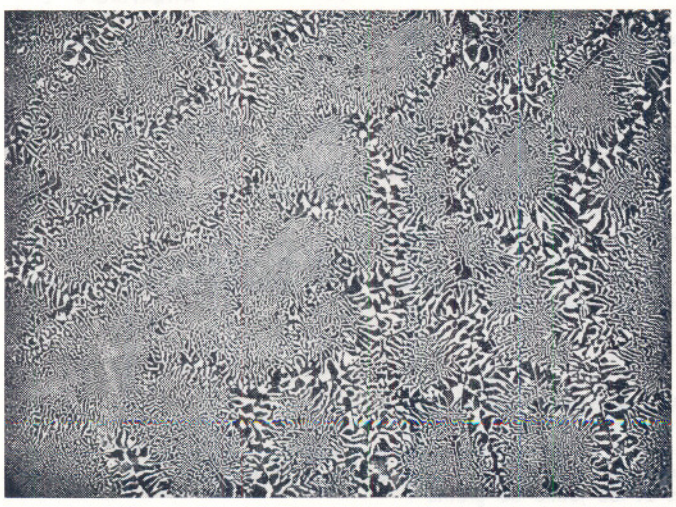
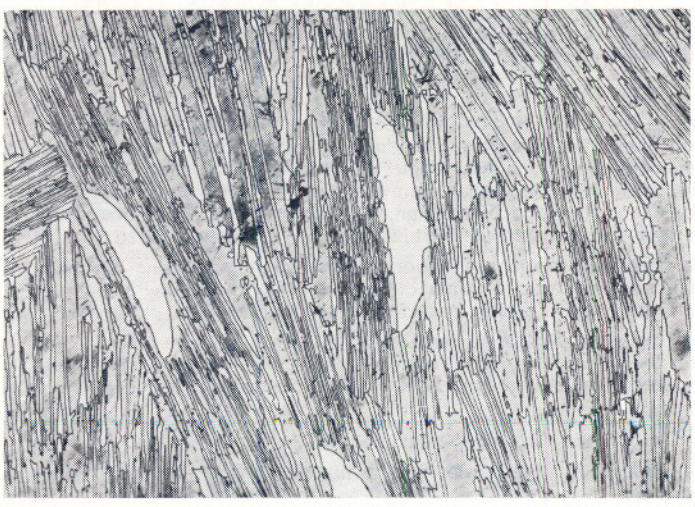


Fig. 9. — Structures hypereutectique. Coupe transversale montrant les cristaux primaires de Ni_3Nb (grands cristaux blancs noyés dans la matrice eutectique).
Co = 23,2 % Nb ; G = 30 deg/cm : v = 6 mm/h. x 40.



dification eutectique par Mollard et Flemings (10) et par Cline (11) qui obtiennent ainsi une valeur de G/V au-dessous de laquelle le front ne peut plus rester plan ni la structure eutectique.

$$G/V = -\frac{m\,(C_E - C_0)\,(K_S + K_L)}{D} - \frac{L}{2K_L}$$

$K_{S\text{ou}L}$ conductibilités thermiques du liquide ou du solide.
L chaleur latente de solidification.
m pente du liquidus.

En utilisant de très forts gradients et de très faibles vitesses, Mollard et Flemings (10) ont maintenu la structure eutectique du système Pb-Sn jusqu'à des compositions de 12,6 at % Pb (composition eutectique 26,1 at % Pb). Si on porte G/V en fonction de Co, on divise le plan en trois régions : une région de croissance de type eutectique sépare deux régions de solidification avec cristallisation primaire. Sur la fig. 8, par exemple, nous montrons ces trois régions dans le cas de l'alliage Ni-Ni_3Nb. Sur la fig. 9 nous montrons des cristaux primaires de Ni_3Nb.

Les joints de grains : Dans la mesure où l'on sait que les joints de grains peuvent jouer un rôle prépondérant dans le fluage des matériaux monophasés, il est naturel de les considérer comme des défauts importants dans les structures eutectiques. Annarumma a montré grâce à une étude comparative des alliages Ni-NiMo et Ni-Ni_3Nb que la taille moyenne des grains était caractéristique du type de système (12). Il a établi en particulier que dans le cas du système Ni-Ni_3Nb les grains étaient petits et ne grossissaient pas au cours de la solidification. La comparaison des figures 2 et 10 illustre bien cette différence. Etant donné que chaque système pose un problème spécifique, il est impossible de donner de recette générale pour réduire le nombre de joints de grains. C'est un domaine de la croissance des cristaux qui reste très artisanal.

1.2 A l'échelle du micron

La structure est caractérisée par la forme, la taille et la répartition des particules renforçantes. Nous avons déjà dit que la fraction volumique de la phase mineure (Al_3Ni ou NiMo) était une caractéristique importante qui commandait la forme. Pour être complet, il faudrait également parler de l'anisotropie des tensions interfaciales qui fait que même pour des fractions volumiques inférieures à 10 % certains systèmes solidifient en lamelles ou en plaquettes.

Le contrôle de la taille des structures à cette échelle est relativement simple. Une augmentation de la vitesse de solidification affine la structure qu'on caractérise par l'espace interlamellaire. Expérimentalement, on n'obtient pas d'influence de G sur λ (10). A la composition eutectique et avec des matériaux de très haute pureté, on sait fabriquer des eutectiques à très faibles vitesses (v = 0,5 mm/h sur Sn-Cd, (13) et à très fortes vitesses (λ de quelques milliers d'Angstroms sur Sn-Pb (14). Les théories de Tiller (15) reprises de façon plus rigoureuse par Hunt et Jackson (16) prévoient entre λ et v une relation de la forme :

$$\lambda^2 v = c^{te}$$

Nous avons schématisé sur la fig. 11 l'effet d'une accélération sur la taille des lamelles.

Sur la fig. 12, nous montrons que ce type de relation ne représente que très grossièrement les résultats obtenus sur Ni-NiMo. En reprenant et en analysant les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature, Lesoult a montré que cette relation n'était vérifiée que pour un petit nombre de systèmes (17). Lesoult et Turpin (18) ont renouvelé l'approche théorique du problème. Utilisant la thermodynamique des processus irréversibles qui leur fournit une condition de stationnarité du régime de croissance, ils aboutissent à une relation différente qui s'écrit sous forme simplifiée :

$$\lambda^2 v = a\,(1 + b/\lambda)$$

et qui rend mieux compte des résultats expérimentaux (fig. 12).

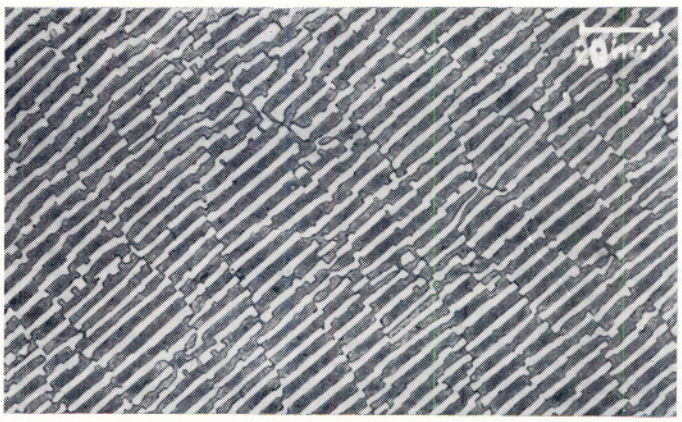


Fig. 10. — Ni-NiMo. Coupe transversale v = 6 mm/h ; G = 30 deg/cm. x 200.

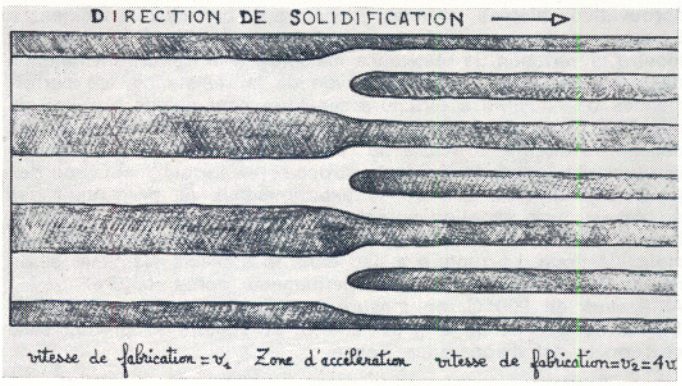


Fig. 11. — Influence de la vitesse de solidification sur la taille de la structure lamellaire.

$V_2 = 4V_1$ $\qquad$ $\lambda_2 \simeq \lambda_1/2$

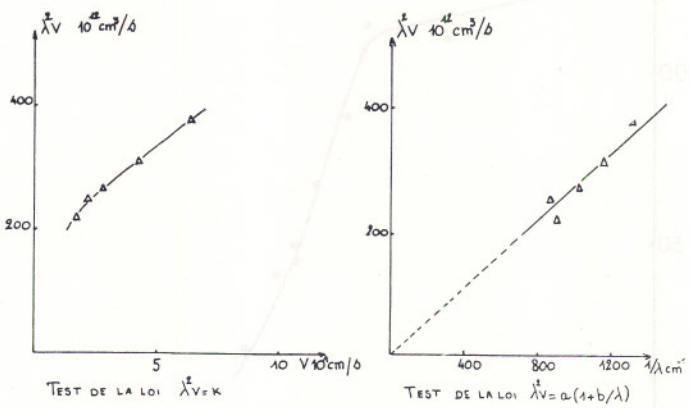


Fig. 12. — Ni-NiMo $\lambda = \lambda(v)$ Comparaison avec les modèles théoriques.

1.3 A l'échelle atomique

La perfection cristallographique des interfaces solide-solide est très importante. Malheureusement, nous ne connaissons pas de moyen d'action systématique pour l'améliorer. Nous savons simplement que deux structures métallographiquement semblables peuvent différer à cette échelle atomique.

Nous voyons que l'on dispose, par l'intermédiaire des paramètres expérimentaux G, v et Co, de moyens de contrôle des structures à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique. A l'heure actuelle il est par contre très difficile d'agir sur la cristallographie des matériaux : taille des grains et direction de croissance.
Nous allons voir maintenant à quel point les propriétés mécaniques de ces composites sont sensibles aux caractères structuraux que nous venons d'énumérer.

2 RELATION STRUCTURE-PROPRIETES

C'est en passant en revue quelques caractéristiques mécaniques des deux alliages déjà cités que nous mettrons en lumière l'importance des structures pour l'obtention de meilleures performances.

Les propriétés en traction de Ni-NiMo

Nous avons mesuré la résistance à la traction sur des éprouvettes filetées usinées dans des barreaux solidifiés à 6 mm/h, entre la température ambiante et 1 200°C. La fig. 13 montre la variation de résistance maximale à la rupture en fonction de la température. Au point de vue de la résistance, les performances de Ni-NiMo à structure régulière sont égales à celles de l'IN 100. Deux essais à 900° C et 1 050° C ont été effectués sur des éprouvettes à structure de colonies pour tester l'influence de la régularité longitudinale de la structure et surtout l'influence des joints des cellules. Les points expérimentaux ne permettent pas de déceler une variation notable de résistance avec la structure. Jusqu'à 900° C, le composite a un comportement macroscopiquement élastique. La rupture a lieu dans le domaine élastique et on ne mesure aucune déformation permanente après rupture.
Au-dessus de 900° C, on mesure un allongement de rupture de 1 % à 1 050° C et de 2 % à 1 200° C. La rupture se produit sans striction et est d'apparence fragile.

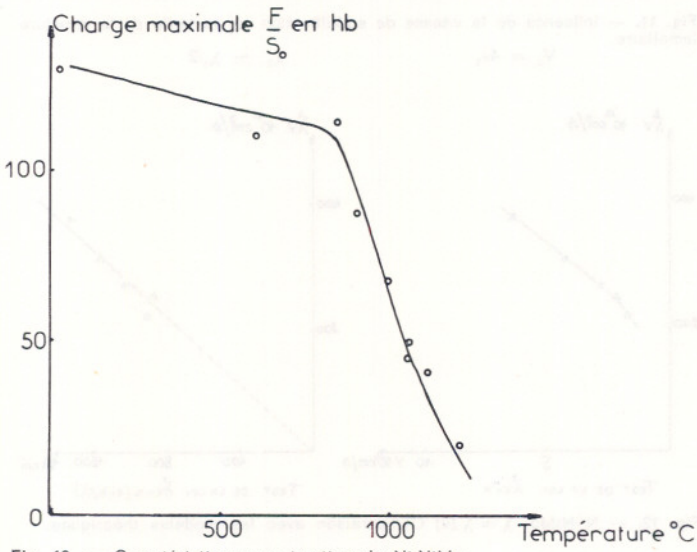


Fig. 13. — Caractéristiques en traction de Ni-NiMo.

La fig. 14 montre une coupe longitudinale d'une éprouvette rompue à 600° C. Le mécanisme de rupture tel que cette micrographie le fait apparaître est le suivant :
— il y a d'abord rupture par clivage des lamelles de NiMo suivant des plans perpendiculaires aux lamelles ;
— dans un deuxième stade, le nombre de ces fissures augmente. Simultanément, à l'endroit où les fissures débouchent dans la matrice il se crée des vides. On voit bien sur la photo, les fissures en forme d'haltères ;
— dans le dernier stade, au fur et à mesure que la contrainte augmente, les vides grossissent puis coalescent pour amorcer une fissure du composite lui-même.

Il faut souligner qu'il n'y a pas décohésion des deux phases le long de l'interface.

Fig. 14. — Ni-NiMo. Coupe longitudinale d'une éprouvette rompue en traction à 600°C. x 380.

Les propriétés en traction de Ni-Ni_3Nb

La fig. 15 présente les caractéristiques en traction rapide de l'alliage Ni-Ni_3Nb. Nous y avons porté également la limite élastique mesurée à 0,2 % d'allongement. On peut voir que la résistance à la traction de Ni-Ni_3Nb est inférieure à celle de Ni-NiMo. Jusque vers 700° C, elle se compare aux meilleurs superalliages à base de cobalt. La baisse de caractéristique se ralentit vers 850° C en même temps qu'on note une légère augmentation de limite élastique. Vers 900° C la résistance dépasse celles des alliages corroyés à base de Nickel du type Waspaloy et égale vers 1 000° C celles des alliages moulés type MAR M200. Les caractéristiques d'élongation sont très intéressantes. Sur la fig. 16, on note la présence d'un maximum de ductilité qui atteint 45 % d'allongement homogène vers 600° C. Vers 850° C, l'allongement homogène devient très faible, inférieur à 1 %. La striction est forte et la courbe de traction au-delà du maximum présente une forme qui rappelle un écoulement plastique.

Les raisons du comportement étonnant de cet alliage ne sont pas encore totalement élucidées, et nos recherches dans ce domaine se poursuivent.

Les propriétés en fluage de Ni-NiMo (fluage sous vide)

On peut se reporter au tableau pour faire quelques observations :

Comme en traction, vers 1 050° C, Ni-NiMo ressemble à l'alliage IN 100.

Nous avons testé l'influence de la structure de colonies sur les caractéristiques. En effet, les colonies sont obtenues dans les alliages légèrement impurs et aux grandes vitesses de solidification. Nous avons vu qu'avec des matériaux d'une pureté égale à 99,8 %, la structure de colonie se développait quand la vitesse de solidification devient supérieure à 1 cm/h. Des vitesses de quelques mm/h étant tout à fait inacceptables du point de vue industriel nous avons testé la structure de colonies, qu'on obtient très bien avec des alliages de pureté très moyenne et à des vitesses pouvant atteindre 20 cm/h.

On peut voir qu'à vitesse égale on divise par trois la durée de vie de l'alliage. Egalement, multiplier par 10 la vitesse de solidification, réduit considérablement la durée de vie.

De ces résultats, nous pouvons tirer quelques conclusions :

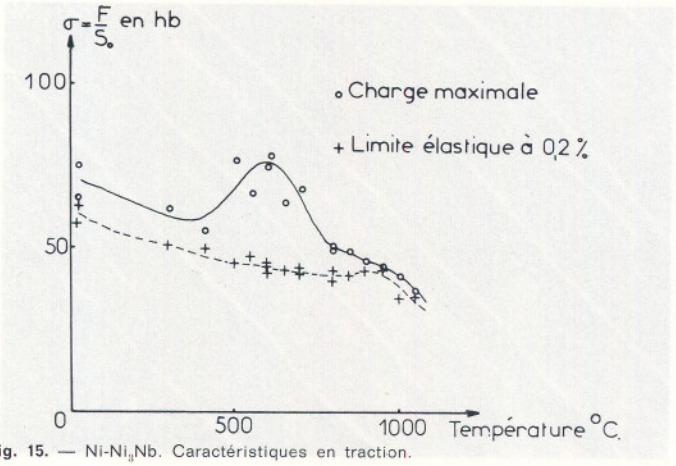


Fig. 15. — $Ni-Ni_3Nb$. Caractéristiques en traction.

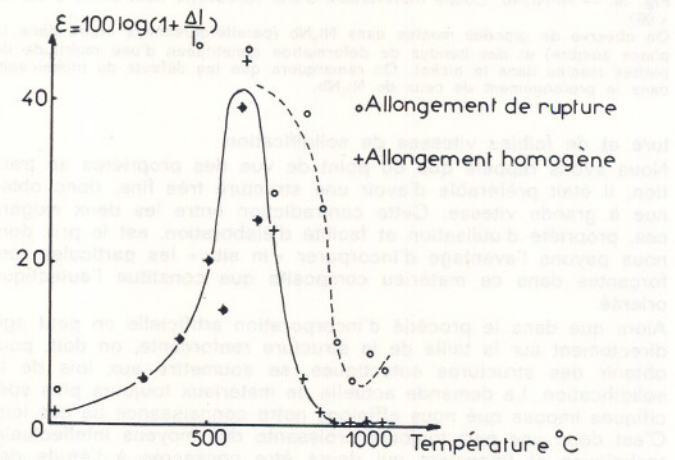


Fig. 16. — $Ni-Ni_3Nb$. Propriétés d'élongation.

2.1 Influence de la nature de la phase renforçante

La comparaison des deux alliages fournit des indications importantes sur le rôle de la seconde phase. Les propriétés globales des deux composites sont en effet très différentes, alors que les matrices, compte tenu de l'importance de ces différences, peuvent être considérées comme semblables. La dureté et la fragilité du composé NiMo est à l'origine du comportement fragile globale et des hauts niveaux de résistance de l'alliage Ni-NiMo. Au contraire, la ductilité du composé Ni_3Nb est à l'origine des grandes capacités d'élongation de l'alliage $Ni-Ni_3Nb$ autour de 600° C. Les mécanismes de rupture sont également contrôlés par la seconde phase puisque, dans tout le domaine de température pour Ni-NiMo, et jusqu'à 850° C pour $Ni-Ni_3Nb$, la rupture du composite est initiée par les préruptures de la phase renforçante. La comparaison des deux systèmes indique donc que l'allure globale des caractéristiques des composites eutectiques est imposée par les caractéristiques propres de la phase renforçante.

2.2 Influence des structures de solidification

En traction, nous avons simplement retrouvé à l'origine du phénomène de renforcement l'effet bien connu d'anisotropie des structures eutectiques orientées. L'influence de la perfection de la structure eutectique ne se fait vraiment sentir que sur les propriétés en fluage.

Nous avons montré que la durée de vie en fluage de Ni-NiMo, qui peut atteindre 75 h sous 10 hb à 1 050° C quand la structure est régulière, est divisée par trois quand la structure est du type colonie et est réduite à 5 h sous 7 hb si les colonies sont obtenues à très forte vitesse (6 cm/h). La multiplication des joints de cellules et la désorientation géométrique des lamelles qui caractérisent la solidification cellulaire, sont rendues responsables de cette perte importante de résistance. La présence de cristaux primaires en larges plaques dans les structures hypereutectiques $Ni-Ni_3Nb$ a les mêmes conséquences : la durée de vie de l'alliage, qui est d'une centaine d'heures à 1 050° C sous 7 hb si la structure est régulière, est divisée par deux si la structure contient des cristaux primaires. Dans ce cas, la décohésion de l'alliage le long des faces des cristaux est responsable de cette rupture prématurée.

Nous avons montré ainsi qu'un contrôle sévère et précis des paramètres expérimentaux — composition, pureté, vitesse de solidification, et gradient thermique dans le liquide — était requis pour tirer parti au maximum des capacités de renforcement de la seconde phase alignée.

Pour être complet, nous énumérerons encore deux points :

2.3 Influence de la taille de la microstructure

La fig. 17 montre les résultats obtenus sur un alliage Sn-Cd. La limite élastique moyenne est augmentée quand on affine la structure.

2.4 Influence de la cristallographie

La fig. 18 montre que l'alliage $Ni-Ni_3Nb$ présente une certaine ductilité parce qu'il y a compatibilité entre les modes de déformation des phases adjacentes.

TABLEAU : Fluage Ni-NiMo

Température	Structure	Vitesse de solidification	Charge	Temps de rupture	Allongement de rupture
1 050°C	Lamelles	6 mm/h	10 hb	75 h	6 %
	Colonies	6 mm/h	10 hb	25 h	
	Colonies	6 cm/h	7 hb	5 h	10 %
950°C	Lamelles	6 mm/h	20 hb	30 h	
	Colonies	6 mm/h	20 hb	11 h	4 %
760°C	Lamelles	6 mm/h	60 hb	72 h	
	Colonies	6 mm/h	60 hb	1 h	

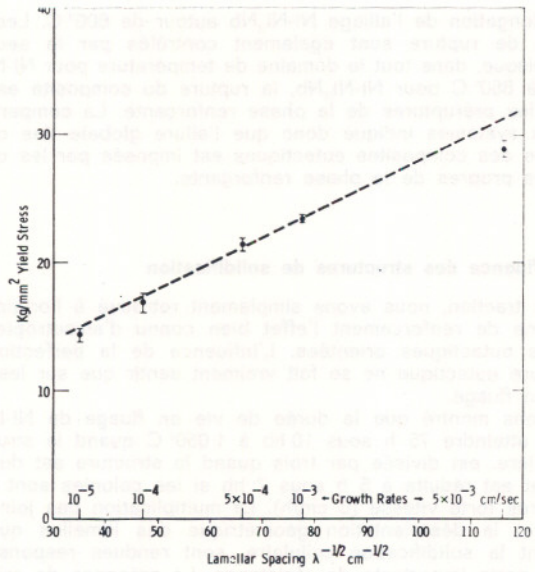


Fig. 17. — Limite élastique moyenne en fonction de l'espace interlamellaire $\sigma = \sigma_0 + K/\sqrt{\lambda}$
Structure eutectique lamellaire Sn - Cd. Essai en compression à la température ambiante.

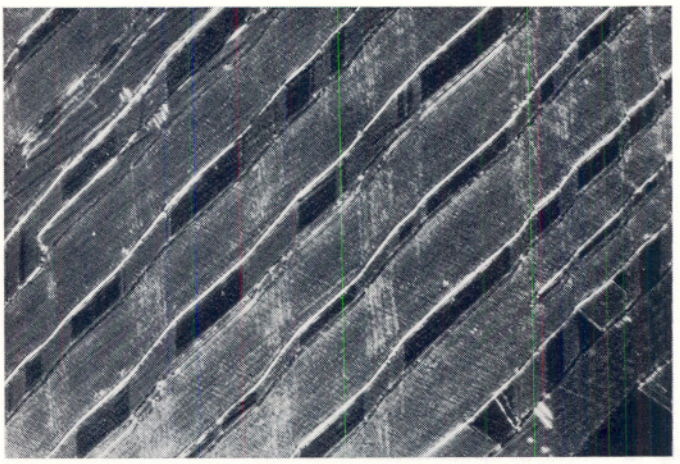


Fig. 18. — Ni-Ni_3Nb. Coupe transversale d'une éprouvette tractionnée à 850°C. x 960.
On observe de grandes macles dans Ni_3Nb (parallélogrammes clairs dans la phase sombre) et des bandes de déformation constituées d'une multitude de petites macles dans le nickel. On remarquera que les défauts du nickel sont dans le prolongement de ceux de Ni_3Nb.

CONCLUSIONS

La solidification orientée de systèmes biphasés permet de distribuer et d'aligner régulièrement dans une matrice des particules à très hautes caractéristiques. Si leur proportion volumique est suffisante, on obtient un renforcement. Nous avons exposé ici les résultats obtenus sur deux systèmes eutectiques à base de nickel, Ni-Ni_3Nb et Ni-NiMo. Nous avons défini les conditions expérimentales de solidification qui permettent d'obtenir une structure régulière.

Nous avons montré que les défauts de structure pouvaient avoir des conséquences désastreuses sur les propriétés mécaniques qui intéressent l'utilisateur. Les plus grosses difficultés proviennent de la nécessité de maintenir un front de solidification plan et d'éviter l'apparition soit de cristaux primaires soit de structures cellulaires. Empiriquement, on sait que le paramètre G/v est important : il est préférable de travailler avec de forts gradients de température et de faibles vitesses de solidification.

Nous avons rappelé que du point de vue des propriétés en traction, il était préférable d'avoir une structure très fine, donc obtenue à grande vitesse. Cette contradiction entre les deux exigences, propriété d'utilisation et facilité d'élaboration, est le prix dont nous payons l'avantage d'incorporer « in situ » les particules renforçantes dans ce matériau composite que constitue l'eutectique orienté.

Alors que dans le procédé d'incorporation artificielle on peut agir directement sur la taille de la structure renforçante, on doit, pour obtenir des structures eutectiques, se soumettre aux lois de la solidification. La demande actuelle de matériaux toujours plus spécifiques impose que nous affinions notre connaissance de ces lois. C'est donc une part toujours croissante des moyens intellectuels, techniques et financiers qui devra être consacrée à l'étude des mécanismes de solidification si nous voulons utiliser pleinement le potentiel que représente les structures contrôlées de solidification.

Nous remercions la D.R.M.E. et la S.N.E.C.M.A. qui ont supporté une grande partie des charges financières de l'étude dont nous avons tiré la plupart de nos exemples.

REFERENCES

1. G.A. CHADWICK — Progress in Materials Science **12** (2) 1963 « Eutectic Alloy Solidification ».
2. J.P. CHILTON ; W.C. WINEGARD — J. Inst. Met. **89** (1960) 162.
3. D.J.S. COOKSEY ; D. MUNSON ; W.P. WILKINSON ; A. HELLAWELL — Phil. Mag **10** (1964) 745.
4. G.A. CHADWICK — J. Inst. of Met. **91** (1963) 169.
5. R.W. KRAFT ; D.L. ALBRIGHT — Trans. AIME **221** (1961) 95.
6. G. TAMMANN ; A.A. BOTSCHWAR — Anorg. Chem. **157** (1926) 27.
7. L.M. HOGAN — J. Australian Inst. Met. **9** (1964) 228.
8. B. CHALMERS — « Principles of solidification » J. Wiley (1964) N.Y.
9. W.W. MULLINS, R.F. SEKERKA J. Appl. Phys. **35** (1964) 444.
10. F.R. MOLLARD ; M.C. FLEMINGS — Trans. AIME **239** (1967) 1 526-1 534.
11. H.E. CLINE — Trans. AIME **242** (1968) 1 613.
12. P. ANNARUMMA (A paraître).
13. R. RACEK — Communication privée.
14. H.E. CLINE ; J.D. LIVINGSTONE — Trans. AIME **245** (1969) 1 987.
15. W.A. TILLER — ASM « Liquid Metals and Solidification » Cleveland Ohio (1958) 276.
16. K.A. JACKSON ; J.D. HUNT. Trans. AIME **236** (1966) 1 129.
17. G. LESOULT — D.E.A. Nancy (1967).
18. G. LESOULT ; M. TURPIN ; Mem. Sci. Rev. Met. **66** (1969) 619.
19. R.W. KRAFT ; D.L. ALBRIGHT ; J.A. FORD — Trans. AIME **227** (1963) 540.
20. E.R. THOMPSON ; F.D. LEMKEY — Trans. A.S.M. **62** (1969) 140.
21. K.D. SHEFFLER ; R.W. HERTZBERG ; R.W. KRAFT — Trans. A.S.M. **62** (1969) 105.
22. H.E. CLINE — Trans. AIME **239** (1967) 1 906.
23. H. BIBRING ; M. RABINOVITCH ; G. SEIBEL — C. Rend. Acad. Sc. **C. 268** (1969) 1 666.
24. R.T. QUINN ; R.W. KRAFT ; R.W. HERTZBERG — Trans. A.S.M. **62** (1969) 38.
25. E.R. THOMPSON — Summary of the Twelfth Refractory Composites Working Group Meeting (1967).

Comportement mécanique des vitrages feuilletés

M. Jamet
Directeur de l'usine de la Société industrielle Triplex

1 DEFINITION DES VITRAGES FEUILLETES

1.1 Origine

Les vitrages feuilletés sont composés, en général, d'au moins deux plaques de matériaux transparents rigides collées l'une à l'autre par l'intermédiaire d'une matière plastique transparente. Ce sont, à l'origine, des vitrages de sécurité et leur découverte, due à un français : Bénédictus, mérite d'être contée :
Un jour, en novembre 1903, rangeant son propre laboratoire, il fit tomber, accidentellement, un flacon d'une étagère et fût surpris en observant que celui-ci, bien que brisé, restait entier sans qu'un seul fragment de verre ne soit détaché. En l'examinant, il trouva que le flacon avait contenu primitivement une solution de collodion et que l'évaporation des solvants, acétone et acétate de butyle, avait laissé une mince pellicule adhérente sur les parois. Il nota ce fait, rangea le flacon et n'y pensa plus.
Quelques années plus tard, son attention fût attirée par des accidents dont les victimes avaient eu des blessures graves produites par des éclats de verre.
Pensant à ces accidents, l'image du flacon lui revint à la mémoire ; il fabriqua, à l'aide d'une presse à copier, un premier « Triplex » composé de deux feuilles assemblées l'une à l'autre par un morceau de celluloïd. Ce premier « Triplex », plein de promesses pour l'avenir, l'incita à poursuivre ses recherches, il prit son premier brevet en 1909, époque où la fabrication industrielle des verres feuilletés commença.
Le celluloïd était immergé dans un bain d'acétone pour rendre sa surface molle et collante ainsi que les deux feuilles de verre puis l'assemblage réalisé dans l'acétone était ensuite pressé et laminé donnant un produit clair et limpide, du moins lorsqu'il n'avait pas vieilli.
En effet, il fallait protéger les bords de l'assemblage pour éviter les pénétrations d'humidité et une évaporation rapide du solvant ; pour cela, on employa : la gélatine dont l'affinité pour le verre est bien connue, puis le brai ; on choisit un liquide d'assemblage moins volatile : le méthyl-cyclo-hexanol.
Un autre progrès modifia la technique de fabrication ce fut l'emploi d'autoclave au lieu de presse hydraulique autorisant ainsi, le traitement simultané de plusieurs pièces.
Le celluloïd présentant cependant l'inconvénient majeur de vieillir assez rapidement, sous l'influence des radiations solaires, prenant une couleur brune et se décomposant en produisant un dégagement gazeux, il fut bientôt remplacé par l'acétate de cellulose. L'acétate de cellulose était stable à la lumière solaire, par contre, sa résistance mécanique, était inférieure à celle du celluloïd et l'adhérence au verre difficile à obtenir. Le premier problème fut résolu en augmentant l'épaisseur de la couche intermédiaire, quant au second, différentes solutions furent trouvées.
Citons celle proposée par Rhône-Poulenc qui incorpore, dans le bain d'assemblage, environ 5 % d'ortho-silicate d'éthyle.
L'ortho-silicate d'éthyle, adhésif très souple, peut être utilisé pour coller au verre des matériaux très variés, par contre, sa sensibilité à l'eau exigeait une surveillance très stricte des bains d'assemblage.
L'acétate de cellulose fut employée comme inter-couche des verres feuilletés pendant longtemps, n'étant détrônée que par l'apparition des nouvelles familles de polymères vinyliques.

1.2 Modes de fabrication

Nous venons d'avoir un aperçu des anciens procédés de fabrication et leur principe a peu varié ; il s'agit d'extraire l'air des assemblages et d'assurer le contact entre les supports et la couche intermédiaire.
Nous devons distinguer les adhésifs qui se présentent sous forme de film solide et ceux qui se présentent sous forme liquide. Pour chaque cas, il est bien sûr nécessaire d'adapter les conditions de fabrication au type de matériaux employés et nous prendrons comme exemple le butyral de polyvinyle. Il s'agit d'un polymère vinylique employé universellement pour la fabrication des vitrages de sécurité et dont nous étudierons les propriétés plus loin.
Les premières méthodes d'assemblage faisaient appel aux presses hydrauliques dont les plateaux étaient chauffés à la vapeur, mais ce procédé de pressage amenait de nombreuses casses, il fut bientôt remplacé par le calandrage ou laminage des volumes.
L'assemblage, constitué de deux feuilles de verre et d'une couche de butyral, est d'abord calandré à froid puis chauffé entre 70 et 90° et à nouveau calandré. A ce stade, l'assemblage n'est pas complètement transparent et présente souvent des zones translucides provoquées par des poches d'air, le traitement s'achève alors par un passage à l'autoclave. En Europe, il s'agit d'autoclaves à air qui fonctionnent à des températures comprises entre 130 et 150°, sous des pressions de 6 à 12 bars, par contre, aux Etats-Unis, la majorité des autoclaves sont à l'huile et les pressions de travail, plus élevées, de l'ordre de 18 bars. Les autoclaves à huile ont l'avantage de réduire les temps de séjour des volumes et donc d'augmenter les cadences de fabrication. Par contre, ils nécessitent un nettoyage sérieux des volumes.
Ces différentes méthodes n'offrent pas de grandes difficultés lorsqu'il s'agit de fabriquer des volumes feuilletés plans, mais pour les formats bombés, le problème est plus délicat.
Lorsqu'il s'agit de séries importantes on construit une calandre dont les cylindres sont positionnés suivant la forme du pare-brise à fabriquer, pour les petites séries, différents procédés peuvent être utilisés ; le plus ancien est celui du sac :
— le pare-brise ou la pièce bombée sont enfermés dans un sac en caoutchouc dans lequel on crée une dépression. L'ensemble, toujours relié à une pompe à vide, est placé dans l'autoclave où l'on établit les conditions de température et pression désirées. Il s'agit donc d'une véritable opération de pressage qui élimine les risques de casse. On peut aussi, grâce à un profil spécial, se contenter d'appliquer le vide seulement sur la périphérie du volume, ce qui évite la manutention des poches en caoutchouc. Enfin, un procédé original de la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, décrit dans le brevet 1 095 476 demandé en décembre 1953, permet la fabrication des vitrages plans et bombés uniquement en autoclave. Citons un exemple de ce procédé :
L'assemblage dont la périphérie est garnie de pièces assurant un bon serrage est placé dans un autoclave. On abaisse progressivement la pression jusqu'à 50 ou 100 mm de Hg et l'on chauffe à 135°-140° en maintenant la pression à la valeur indiquée. Après 45 minutes de chauffage le vide est coupé, la pression portée à 4 kg, et la température maintenue à 142° pendant 30 minutes ; puis on refroidit sous pression.

1.3 Principales utilisations

Les vitrages feuilletés sont d'abord des vitrages de sécurité, c'est-à-dire que lorsqu'ils se brisent sous l'action du choc, les particules de verre doivent rester adhérentes à l'intercalaire, ils ont d'abord été utilisés pour l'équipement des véhicules automobiles, et, principalement, pour les pare-brise.
Il existe, actuellement, d'autres verres de sécurité et l'emploi des vitrages feuilletés est fonction de la législation des différents pays. Ainsi, pour les pare-brise, les Etats-Unis imposent : les vitrages feuilletés, tandis qu'en Europe, mise à part l'Italie, les deux types de vitrages de sécurité, trempe ou feuilleté, sont admis.
Citons également, pour mémoire, l'équipement de certains véhicules des chemins de fer, métro, et engins de levage et de manutention.
Ces dernières années, les vitrages feuilletés ont trouvé un nouveau débouché dans les applications architecturales en raison de leur caractère de sécurité et décoratif. Il est, en effet, possible d'utiliser des intercalaires colorés qui permettent d'agrémenter . garde-corps de balcon et allèges de façade. Toujours dans les applications architecturales, citons les applications qui font appel

à un caractère spécial du vitrage feuilleté ; c'est le cas :
— des vitrages anti-effraction qui équipent certaines bijouteries ;
— des vitrages blindés pour les banques.

Cette dernière propriété est d'ailleurs utilisée pour d'autres applications qui intéressent la Défense Nationale.

C'est le cas, également, des vitrages feuilletés à couches multiples utilisés lorsque l'on a besoin de supporter une pression : hublot de piscine, voyant de réacteur, ou glace de poste de pilotage en aéronautique.

Cette dernière utilisation fait appel aux vitrages composites les plus élaborés. Il faut, en effet, que les vitrages des postes de pilotage satisfassent à de nombreuses exigences :

— **Résistance à la pression** crée par la pressurisation de la cabine, généralement : 700 g/cm², avec un coefficient de sécurité de 3.

— **Caractère « Fail Safe » :** il est nécessaire de superposer plusieurs lames transparentes capables de résister à la pressurisation et disposées de telle sorte que la rupture de l'une d'elles n'entraîne pas de dommages pour les autres.

— **Résistance au choc :** Les risques d'une rencontre avec des oiseaux lors du décollage ou de l'atterrissage ne sont pas négligeables et les vitrages doivent être conçus pour supporter ces chocs, d'une part pour protéger le pilote, et aussi, pour éviter les risques de décompression brutale.

Pour les avions civils équipés de réacteur, les vitrages doivent résister au choc d'un oiseau de quatre livres lancé à une vitesse de 200 m/s.

— **Transparence et bonne qualité optique :**

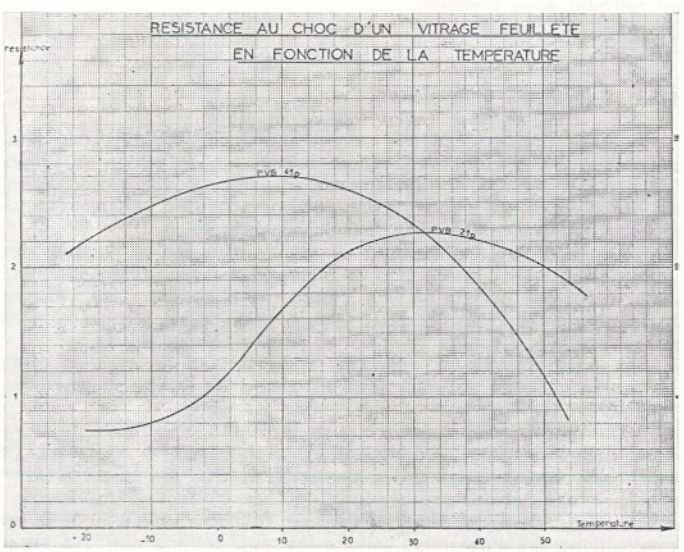
La transparence doit être assurée en toutes circonstances, aussi les vitrages sont-ils équipés de systèmes de chauffage qui permettent d'éviter la formation de givre ou de buée.

Ces systèmes sont, en général, de deux types :
— soit à fils résistants déposés sur la couche intercalaire ;
— soit à film conducteur déposé sur le verre par exemple.

La puissance spécifique imposée pour les vitrages des avions modernes est de 70 Watts/dm² et permet d'assurer une température de peau du vitrage positive pour toutes les configurations de vol.

Quant à la qualité optique, elle dépend : d'abord des caractéristiques optiques des matériaux mis en œuvre, puis de la forme du vitrage et des techniques d'assemblage ; il est souhaitable que la déviation optique, sous incidence normale, ne dépasse pas 3 minutes d'angle et, quelquefois, 1 minute trente pour certains avions militaires.

Fig. 1



— **Caractéristiques dimensionnelles et affleurement :**

Les nouvelles techniques de fabrication de structures par fraisage dans la masse permettant d'assurer aux vitrages des portées excellentes, il nous faut donc, par des artifices de moulage ou de fraisage périphériques, réduire nos tolérances de fabrication, de façon à faire travailler le vitrage dans les meilleures conditions d'appui et à obtenir des cotes de désaffleurement du vitrage, par rapport à la structure qui limite les phénomènes de turbulence.

Enfin, pour être complet, le vitrage type-aviation doit être léger, et ceci nous amène à parler des différents matériaux qui peuvent être utilisés pour ces fabrications.

2 LES MATERIAUX SERVANT A LA FABRICATION DES VITRAGES FEUILLETES

Nous ne pouvons citer ici tous les matériaux transparents susceptibles d'être utilisés dans la fabrication des vitrages feuilletés et nous nous bornerons à rappeler les caractéristiques des principaux produits transparents.

En ce qui concerne les supports rigides, la place principale revient aux matériaux verriers puis viennent les matériaux acryliques.

Parmi les produits verriers, nous nous occuperons surtout des verres sodocalciques qui sont fabriqués en France sur une grande échelle industrielle par : la Compagnie de Saint-Gobain et la Société Boussois Souchon Neuvesel. Ces Sociétés mettent à notre disposition :

— **de la glace « Twin » :** c'est-à-dire un matériau dont les faces ont été dressées, puis polies mécaniquement ;

— **des produits obtenus par le procédé appelé « Float-Glass » :** c'est-à-dire un matériau dont une des faces a les caractéristiques optiques d'un poli au feu et l'autre face, celles de la surface d'un bain métallique ;

— enfin **du verre à vitre :** produit obtenu par étirage à partir d'un bain de verre en fusion et dont les deux faces ont les qualités d'un poli au feu mais qui peuvent ne pas être rigoureusement parallèles.

Pour simplifier l'exposé, nous rappelerons :

GLACE : les produits obtenus par les deux premiers procédés, et **VERRE :** le produit obtenu par étirage.

Le verre ou la glace, à l'état recuit, sont des matériaux dont les caractéristiques mécaniques sont les suivants :

— **Résistance à la traction :** 4 à 8 kg/mm².
— **Résistance à la compression :** 80 kg/mm².
— **Module d'élasticité :** 7 300 kg/mm².

On remarque tout de suite la valeur faible de la résistance à la traction qui pourrait être gênante lorsqu'il s'agit de réaliser des vitrages résistant à la pression, par exemple. Aussi disposons-nous de produits verriers qui ont subi un traitement spécial de trempe pour augmenter leurs caractéristiques mécaniques. Il faut distinguer les produits trempés thermiquement et chimiquement.

Dans le premier cas, on s'appuie sur la résistance en compression du verre ou de la glace et sur sa mauvaise conductibilité (0,0011 cal/cm/s/°). La feuille est portée à une température voisine de son point de ramollissement puis refroidie rapidement. La peau du volume se fige très vite, alors que le cœur se refroidit plus lentement, au fur et à mesure de son refroidissement il se rétracte et, à l'équilibre, les couches superficielles sont en compression alors que le cœur du volume est en traction.

De cette façon, les produits obtenus ont une résistance mécanique quatre fois supérieure au verre ordinaire.

Quant au procédé de renforcement chimique, il est relativement récent et a, pour principe également, de mettre les couches superficielles du verre en compression. Les valeurs de compression obtenues par ce procédé sont bien supérieures à celles de la trempe thermique et la résistance mécanique peut être 8 à 10 fois supérieure à celle d'un produit verrier recuit.

Par ce procédé, on ne fait pas appel à un gradient thermique et il est donc possible de renforcer des verres très minces, de l'ordre d'un millimètre d'épaisseur, ce qui n'est pas réalisable avec le procédé de trempe thermique. Ces nouveaux verres offrent des débouchés très intéressants pour les produits composites, soit seuls, soit associés à des matières plastiques transparentes.

2.1 Matières plastiques transparentes

Parmi celles-ci, ce sont le polyméthacrylate de méthyle et certains copolymères qui servent à la fabrication de vitrages composites.

Le polyméthacrylate de méthyle, en raison de sa légèreté, de ses possibilités d'usinage et de sa transparence, est un produit très intéressant pour les utilisations aéronautiques ; par contre, sa faible résistance à l'abrasion, sa fragilité à l'entaille et sa sensibilité aux solvants, rendent son emploi délicat.

Des améliorations ont été apportées par le procédé d'étirage qui crée une orientation moléculaire, diminue la sensibilité au « crazing » et aux entailles ; par contre, la résistance à l'abrasion n'est pas modifiée.

La résistance à la traction, d'un tel produit, est de : 8 à 9 kg/mm² donc, nettement supérieure à celle d'un verre recuit et sensiblement analogue à celle d'une glace semi-trempée. Quant au module d'élasticité, il est d'environ 300 kg/mm² soit : 25 fois inférieur à celui du verre.

L'étirage des acryliques et le renforcement chimique du verre ont permis de résoudre un certain nombre de difficultés, il subsiste toujours le problème de la différence entre les coefficients de dilatation à savoir :

— 10^{-4} : **pour le méthacrylate,** et ;
— 9×10^{-6} : **pour le verre ;**

différence qui doit être absorbée par la couche intercalaire.

2.2 Couches intercalaires

Elles sont nombreuses, nous avons rappelé, au début de cet exposé, que les premiers vitrages de sécurité avaient été fabriqués à partir de nitrate de cellulose, puis d'acétate de cellulose, et, depuis 1940, à partir de butyral de polyvinyle.

Il existe d'autres couches, employées particulièrement lorsqu'il faut élargir l'intervalle des températures de travail ; c'est le cas de certains élastomères silicones mis au point par Dow Corning, pour permettre la fabrication de vitrages destinés à équiper les cabines de pilotage des avions supersoniques. Ces derniers produits peuvent se présenter : sous forme de film ou sous forme liquide, comme les résines d'enrobage des composants électroniques que l'on a essayé d'adapter au rôle de couche intercalaire, pour les produits feuilletés.

La littérature technique fait également état de brevet préconisant l'emploi de polyuréthane comme couche intermédiaire ; des composés acryliques peuvent également être utilisés ; enfin, des recherches récentes portent sur l'emploi des polyimides.

Il ne nous est pas possible de passer ces différents produits en revue et nous nous limiterons au butyral de polyvinyle.

C'est un acétal produit de la réaction entre l'aldéhyde butyrique et l'alcool polyvinylique, ce dernier provenant de la décomposition de l'acétate de polyvinyle. La réaction n'est pas complète et l'on trouve toujours que certaines quantités de l'hydroxyle libre lui confèrent une polarité.

Il est fabriqué aux Etats-Unis par Monsanto et Dupont de Nemours, en France par Rhône-Poulenc, en Allemagne par Hoechst et livré sous forme de film d'épaisseur allant de : 0,38 à 0,76 mm.

Ce film est plastifié soit par du Flexol 3 G H » (Triéthylène glycol Di 2 éthyl butyrate) fabriqué par l'Union Carbide ; soit par du débutyl sébaçate.

Les taux de plastifiant, les plus courants, sont de : 29 % en poids ou de 16 % ce qui correspond au volume à 41 parties ou 21 parties de plastifiant.

Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

Indice de réfraction à 37° : 1,496.
Poids spécifique : 1,09.
Coefficient de dilatation entre — 35 et 20° : 16×10^{-5}.

Les résistances à la traction et allongement à rupture sont variables, en fonction de la température et suivant le taux de plastifiant :

Pour du butyral de polyvinyle à 21 parties :
A 25° : R = 4 kg/mm² ; A1 % = 150 ;
A 50° : R = 2 kg/mm² ; A1 % = 300.

L'allure des courbes traction-allongement est variable suivant la température de la matière plastique ; mais l'on reconnaît toujours deux parties :

— l'une représente une réaction visco-élastique ;
— l'autre : un genre de fluage.

Nous retrouverons ces phénomènes lorsque nous étudierons le comportement des vitrages composites à la flexion.

Précisons que le domaine d'utilisation du butyral de polyvinyle est limité en température : à 80° environ, pour les températures supérieures, on peut employer des élastomères silicones comme : le Silastic type K qui peut travailler dans un intervalle de — 50 à + 150°.

Malheureusement, ce produit est très cher et vieillit mal, il est cependant employé pour la fabrication de vitrages composites spéciaux.

3 PROPRIETES MECANIQUES DES VITRAGES FEUILLETES

Avant d'aborder la résistance au choc des vitrages feuilletés, il importe de savoir comment mesurer l'adhérence de la couche intercalaire aux supports.

La méthode la plus courante, pour les vitrages feuilletés au butyral de polyvinyle, est une méthode subjective :

Un échantillon est pilonné, de façon à réduire le verre en petits morceaux, et l'on note de 0 à 10 l'adhérence, en tenant compte des plaques de matière plastique mises à nu. L'essai a lieu à — 18° et le pilonnage manuel peut être remplacé par pilonnage pneumatique. Cet essai, très simple, permet de juger très rapidement de la qualité des produits fabriqués.

Il faut préciser que : pour un type de butyral de polyvinyle déterminé, l'adhérence est fonction de sa teneur en eau et qu'elle peut donc varier puisque c'est un produit polaire qui doit être conditionné en atmosphère sèche, de façon à amener sa teneur en eau aux environs de 0,5 %. Il est possible d'établir une correspondance entre : teneur en eau et adhérence, ce qui nous donne une méthode non destructive d'adhérence en mesurant la teneur en eau, par spectrophotométrie infrarouge.

D'autres méthodes peuvent être employées telles que : des essais de « peeling » mais il est alors nécessaire de fabriquer des éprouvettes suiveuses pour juger de la qualité des produits. C'est ce qui est fait, pour les élastomères silicones, où l'on doit juger en même temps de la réticulation obtenue.

Le rôle de l'adhérence du butyral de polyvinyle au verre est primordial, puisqu'il conditionne la durée de vie du feuilleté, mais aussi, ses caractéristiques de résistance au choc.

En effet, lors d'un choc sur un vitrage feuilleté, il y a fragmentation du verre par mise en flexion et cisaillement du butyral. Cette tendance au cisaillement peut être supprimée en diminuant l'adhérence de façon à permettre une légère délamination le long des lignes de fracture du vitrage.

Le fabricant doit réaliser un compromis en effectuant un vitrage où l'adhérence du butyral de polyvinyle au verre est : suffisamment faible pour éviter l'effet d'entaille et assez forte pour maintenir en place tous les fragments de verre, ce qui est le propre d'un verre de sécurité.

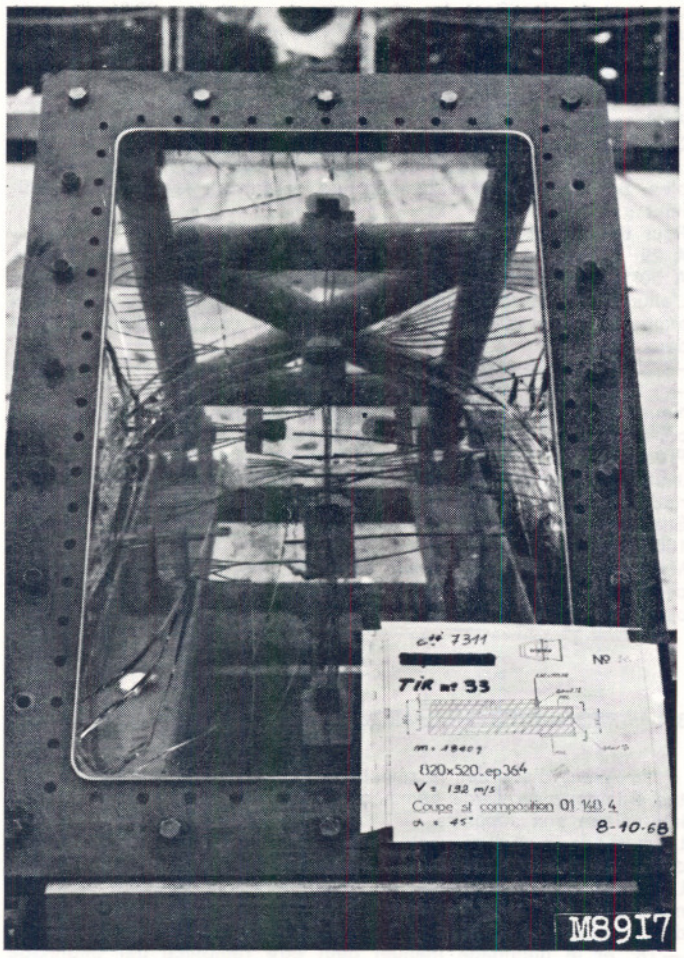


Fig. 2

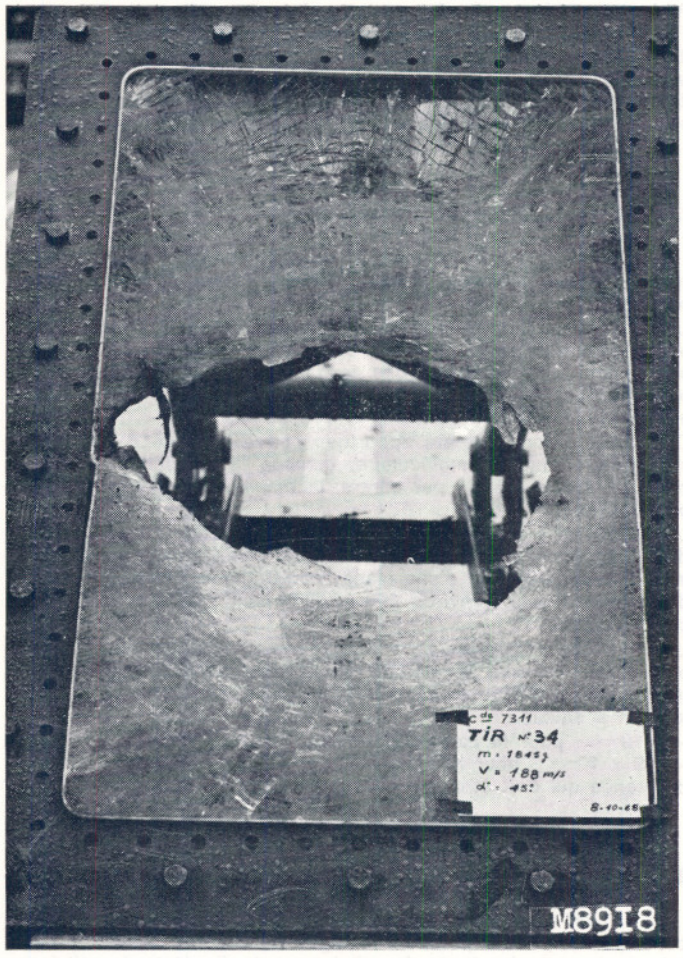


Fig. 3

En raison du caractère thermoplastique du butyral de polyvinyle, la température agit sur la résistance au choc des feuilletés.

Le graphique que nous vous présentons donne une idée de ces variations. Le principe de ces essais est le suivant :

On laisse tomber une bille d'acier sur les échantillons, préalablement amenés aux températures désirées, et l'on considère l'échantillon détruit, lorsqu'il y a perte d'étanchéité, c'est-à-dire rupture des deux verres et de la couche intercalaire.

Sur ces courbes, le rôle du plastifiant apparaît nettement, il atténue les variations de résistance et permet un domaine d'utilisation plus vaste, alors que lorsque sa teneur diminue, la zone d'utilisation optima est beaucoup plus réduite.

D'autre part, nous ne pouvons tirer des conclusions sur les valeurs absolues de résistance du butyral de polyvinyle 21 parties et 41 parties car l'adhérence intervient et celle du butyral de polyvinyle 21 parties est bien supérieure à celle du 41 parties.

Précisons que le butyral de polyvinyle plastifié à 21 parties est principalement utilisé pour les vitrages destinés à l'aviation et que l'autre type convient bien pour les utilisations automobiles et architecturales.

On peut également agir sur la résistance au choc en augmentant l'épaisseur de la couche intercalaire, l'épaisseur des vitrages mis en œuvre, leurs caractéristiques mécaniques et le nombre d'éléments de l'assemblage. Tous ces moyens sont mis en œuvre pour la réalisation de vitrages multiples — type aviation.

Deux conceptions sont en présence :

— soit un vitrage type-blindage où l'on empile un nombre de feuilles de glaces jusqu'à obtention de la résistance désirée ;

— soit un vitrage à film épais où l'on augmente l'épaisseur du film de butyral de polyvinyle jusqu'à 10 mm environ.

Dans le premier cas, la température du vitrage a peu d'importance, par contre, dans le deuxième, un système de chauffage efficace doit être prévu pour maintenir le film à sa température de résistance optimum.

Nous vous présentons quelques photographies d'essais de choc à l'oiseau réalisés sur des compositions type-blindage.

Sur ces photographies du même vitrage, vous remarquerez que : La première représente (Tir n° 33) : **son aspect après l'impact d'un oiseau de 1,8 kg lancé à 192 m/s :**

— seules les deux feuilles extérieures sont fragmentées (fig. 2).

Sur la deuxième (Tir n° 34) : **un nouveau choc du poulet lancé à 188 m/s :**

— amène la perforation totale du vitrage (fig. 3).

Précisons qu'il s'agit d'un vitrage de 30 mm d'épaisseur composé de 5 feuilles de glaces traitées, et que l'incidence du vitrage, par rapport à la trajectoire, est de : 45°.

Pour une incidence de 30°, un vitrage de composition identique, supporte, sans perforation, le choc du boulet lancé à 250 m/s.

Ce problème de la résistance à la perforation, nous la rencontrons pour la plupart des applications des vitrages composites et, s'il

est impossible de prévoir une protection absolue dans tous les cas, on peut, cependant, lorsque la nature du projectile et son énergie sont définies, présenter des compositions qui peuvent donner satisfaction à condition de rester dans des limites raisonnables.

Par exemple, s'il était possible de blinder les vitrages des avions de chasse de la dernière guerre, c'est maintenant irréalisable, en raison de la puissance de feu des avions actuels, le poids des vitrages et l'encombrement seraient beaucoup trop importants.

La résistance des vitrages composites à la pression est un problème que nous avons à résoudre très fréquemment :

— soit pour les vitrages destinés à l'aviation ;

— soit pour des hublots de piscine ou d'enceinte pressurisée.

L'expérience suivante permet de situer le problème :

Une éprouvette rectangulaire, composée de 2 glaces de 3,2 mm assemblées à l'aide de 1 mm de butyral de polyvinyle, est placée sur deux appuis distants de 500 mm et chargée en son centre par un poids donné.

Un comparateur permet de lire la valeur de la flèche au centre de l'éprouvette, l'essai se déroule à une température de 18°.

La courbe 4 permet de voir l'évolution de la flèche pendant une durée de 15 jours. On constate que la flèche atteint très rapidement une valeur de 6 mm, puis évolue pour approcher 18 mm à la fin de l'essai.

Très simplement, on voit que le butyral de polyvinyle s'oppose au glissement relatif des deux glaces puis flue lentement, pour arriver finalement, à la flèche que prendront les deux volumes de glace s'ils n'étaient pas liés l'un à l'autre.

Nous ne pouvons donc tenir compte de l'action du butyral de polyvinyle pour le calcul des hublots et supposons, dans le cas d'un feuilleté simple composé de deux glaces d'égales épaisseurs, que chacun des volumes supporte la moitié de la charge et nous nous ramènerons au calcul d'une plaque élémentaire.

Lorsqu'il s'agit d'un vitrage composite plus complexe, comportant des feuilles de glace d'épaisseurs différentes, nous supposons que la flèche prise par les différents éléments du feuilleté est identique et que les pressions partielles se répartissent proportionnellement au cube des épaisseurs des feuilles élémentaires.

Dans les cas, que nous venons de voir, il s'agissait d'éléments ayant le même module d'élasticité ; le problème se complique lorsqu'il faut associer des éléments à modules différents. C'est le cas des assemblages verre-méthacrylate où l'on est conduit à plaquer des feuilles très épaisses de méthacrylate par des feuilles très minces de verre. C'est le cas du pare-brise galbé du Boeing 747 où les épaisseurs de méthacrylate étiré atteignent 40 mm et sont plaquées par un verre renforcé chimiquement de 2 mm.

Il faut donc limiter les flèches prises par les assemblages pour ne pas faire travailler trop le verre ou la glace et éviter des flèches

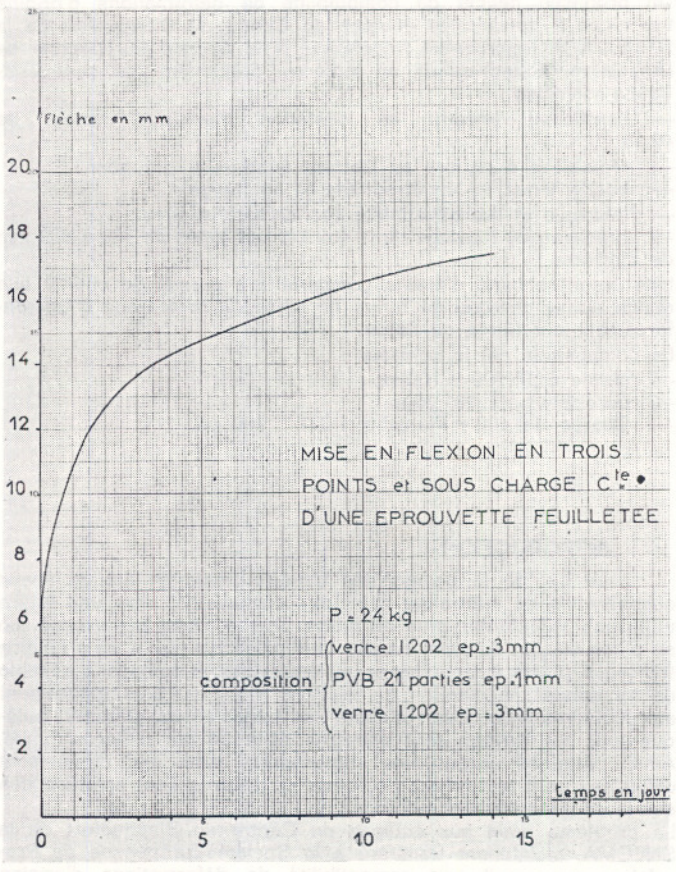


Fig. 4

rémanantes très gênantes, tant pour les caractéristiques optiques du vitrage, que pour sa durée de vie.

J'espère avoir, au cours de cet exposé, présenté les difficultés et le grand intérêt qui sont attachés à la fabrication et aux utilisations des vitrages composites.

Il s'agit de produits très évolutifs qui prennent un nouveau départ à chaque fois qu'une nouvelle matière transparente est mise au point.

Un exemple d'emploi de plastique renforcé pour la réalisation de pièces précises

P. Lamicq
Ingénieur E.P. et I.S.M.C.M., S.N.E.C.M.A.

Un problème délicat de comptabilité de déformations d'origine thermique a conduit les équipes du Centre de Blanquefort de la S.N.E.C.M.A., maintenant transférées à la Société Européenne de Propulsion, à rechercher un matériau présentant les caractéristiques suivantes :
— coefficient linéaire de dilatation thermique, voisin de 42.10^{-6}/° C ;
— résistance à rupture en traction supérieure à 5 hbar ;
— bonne tenue au vieillissement et au fluage ;
— isotropie et reproductibilité des caractéristiques ;
— précision de moulage de ± 0,1 mm sur pièce de 300 à 600 mm de diamètre.
Une première série d'essais comparatifs a permis de choisir une résine époxy chargée de farine de silice de préférence à un renforcement par fibres ou tissus.
La composition est la suivante :
— résine BCT 200 : 100 pp ;
— durcisseur HT 901:30pp ;
— Charge de silice Plenamix 1 071 : 200 pp.
Ses caractéristiques physiques principales sont :
— coefficient de dilatation thermique linéaire : 43,6 10^{-6}/° C ;
— résistance minimum à rupture en traction : 7 hbar à 20° C ;
— limite de fatigue à 10^7 cycles : 3,5 hbar.
De nombreux essais ont permis de vérifier la bonne tenue du matériau dans des conditions climatiques diverses, en vieillissement et au fluage. La qualité de la fabrication est assurée par un contrôle rigoureux des approvisionnements et des conditions de mise en œuvre.
Une étude systématique d'inserts de types variés permet d'assurer des liaisons mécaniques précises et résistantes entre éléments.
Les pièces réalisées comportent en particulier :
— des hémisphères ∅ 560 ± 0,1 mm ; e = 6 et 8 mm avec bride équatoriale, bride intermédiaire et bride polaire bordant une ouverture circulaire obturée ou non. La pièce comporte en outre deux bossages symétriques et renforcés ;
— des calottes sphériques R = 240 ± 0,1 mm, e = 2 ± 0,05 mm.

INTRODUCTION

Le but de la plupart des travaux présentés est de mieux connaître ou de mettre au point des composites, pour une future utilisation industrielle, plus ou moins proche. Dans cet exposé, on se place surtout du point de vue de l'utilisateur, qui a un problème technique précis à résoudre et qui recherche un composite capable de lui donner satisfaction au moindre effort ou plus exactement aux moindres frais. L'état d'esprit est sensiblement différent, puisque tous les travaux sont entrepris dans un but défini et limité. Ainsi, certaines études très intéressantes mais non directement utilisables sont totalement négligées et d'autres sont arrêtées dès que leurs résultats sont suffisants.
Le problème posé aux équipes du Centre de Blanquefort de la SNECMA, maintenant transféré à la Société Européenne de Propulsion, concernait une compatibilité de déformations d'origine thermique. Le matériau employé devait présenter les caractéristiques suivantes :
— coefficient de dilatation thermique linéaire voisin de 42. 10^{-6}/°C ;
— résistance à rupture en traction supérieure à 5 h bar ;
— bonne tenue au vieillissement et au fluage ;
— isotropie et reproductibilité des caractéristiques ;
— précision de moulage de ± 0,1 mm sur pièce de 300 à 600 mm de diamètre.

1 CHOIX DU MATERIAU

Le coefficient de dilatation thermique est nettement supérieur à ceux des métaux usuels, ce qui a rapidement orienté l'étude vers les plastiques. Une prospection très étendue a été effectuée et a permis de sélectionner quelques produits mieux adaptés. (polyacétal, polycarbonate, polyamides, polyesters, epoxides). Tous comportaient un renforcement, à cause de la résistance demandée, et étaient de mise en œuvre relativement aisée. La stabilité dimensionnelle, en particulier en présence d'humidité, a mis en valeur les deux derniers types et le choix s'est porté sur les epoxy, ou araldites, à cause de leur retrait plus faible et plus reproductible.
Deux types de renforcements très différents ont été utilisés. Le premier était constitué de couches croisées de tissu bidirectionnel de fils de verre E et le second d'une charge pulvérulente de silice. Des essais ont été effectués sur une petite série de pièces diverses et ont déterminé le choix du renfort pulvérulent qui présente toutes les propriétés demandées v compris la précision de moulage. La composition est la suivante :
résine B C T 200 : 100 PP
durcisseur H T 901 :30PP
charge de silice
plenamix 1071 :200PP
La résine est soigneusement dégazée et malaxée sous vide avec la charge. Après introduction du durcisseur, le mélange est simplement coulé dans le moule préchauffé, et polymérisé 24 heures. Une mise sous vide après coulée, pendant un quart d'heure environ, évite la formation de bulles dans la pièce.

2 ESSAIS

De nombreux essais ont été réalisés, soit sur des éprouvettes simples, soit sur des pièces plus importantes. Les résultats sont donnés ci-après.

2.1 Dilatométrie

Coefficient de dilatation linéaire 43,6 10^{-6}/°C.

2.2 Traction et flexion à + 20°C et + 50°C

	Traction		Flexion	
Paramètre	+ 20°C	+ 50°C	+ 20°C	+ 50°C
R rupture hbar	7,5	6,8	13	12,3
E hbar	725	540	710	660
A rupture %	1,4	1,4		

2.3 Traction après vieillissement

Le matériau est soumis à un vieillissement accéléré consistant en 2 heures de bruit blanc de 20 à 2 000 Hz, avec une

contrainte de crête de 0,3 hbar, et 30 cycles de température et hygrométrie (— 25°C + 50°C, dessiccation-saturation) en 80 heures. L'essai de traction a lieu ensuite à + 20°C.
R = 7,65 hbar
E = 765 hbar
A = 1,2 %
Cette légère amélioration des caractéristiques mécaniques est attribuée à une relaxation des contraintes de moulage.

2.4 Traction alternée

L'essai consiste à faire subir à l'éprouvette une traction de force variable, pendant 100 cycles de 0,2 à 1,8 hbar, 100 cycles de 1,5 à 4,5 hbar et 100 cycles de 2 à 7 hbar (et même 350 cycles pour 2 éprouvettes), puis à la porter à rupture. Aucune résistance à rupture n'a été inférieure à 7,1 hbar.

2.5 Fatigue

La limite de fatigue à 10^7 cycles en flexion alternée symétrique se situe à 3,5 hbar.

2.6 Fluage

Après une première série d'essais montrant que le fluage se produisait surtout pendant la première journée, une deuxième série d'essais a été réalisée, comprenant 10 cycles de mise en charge pendant 24 heures sous effort constant, séparés par une décharge pendant 1 heure. Les résultats ont montré que l'allongement résiduel tendait rapidement vers une valeur limite, indiquée dans le tableau ci-dessous :

Température °C	Contrainte hbar	Allongement résiduel maxi %
50	1	Nul
50	2	0,36
70	1,25	0,2
70	1,5	0,25
70	2	0,4

2.7 Absorption d'eau

De la dessiccation complète à la saturation
variation en masse 0,124 %
variation dimensionnelle $2\ 10^{-4}$

2.8 Résilience

1,8 kg — cm/cm

2.9 Chaleur spécifique

956 J/kg — °C

2.10 Masse spécifique

1,78 kg/dm^3

2.11 Conductibilité thermique

0,33 W/m— °C

2.12 Module complexe

Cette détermination a été faite à la cuve à ultrasons de l'ISMCM, à la fréquence de 2 MHz.
Module de Young partie réelle 915 hbar.
Amortissement longitudinal 0,028.
Module de Coulomb partie réelle 330 hbar.
Amortissement transversal 0,012.
Coefficient de Poisson 0,38.
On peut noter que le module de Coulomb, souvent utilisé dans l'étude des composites, était peu utile pour l'application visée et n'a donc pas fait l'objet d'une étude plus complète.

2.13 Retrait

1 ± 0,3 % sur grandes pièces.
0,5 ± 0,3 % sur pièces longues.

2.14 Essais d'assemblages collés

Le collage était effectué avec de la colle araldite AW 106, durcisseur HV 953 U, avec ou sans cuisson à 100°C.
La résistance en traction (à 20°C) a été supérieure à 2,5 hbar après cuisson et à 1,4 hbar sans cuisson.

2.15 Essais de liaisons taraudées

Les taraudages effectués avaient un diamètre de 8 mm et une résistance à rupture en traction sur la vis supérieure à 1 000 daN pour une profondeur de 12 mm
et 1 200 daN pour une profondeur de 15 mm.

2.16 Essais d'inserts

Les taraudages étant difficiles à réaliser, à cause de la présence de la silice, on a cherché à noyer des inserts dans le matériau, au moment de la coulée. Les essais ont porté sur la forme et la nature des inserts. Les efforts d'arrachement minimum ont été les suivants, pour des inserts de 20 mm de longueur.
Diamètre externe 11 mm filetage Ø 6 mm — effort supérieur à 2 500 daN
Diamètre externe 13 mm filetage Ø 8 mm — effort supérieur à 2 000 daN à + 20°C et 1 300 daN à + 60°C.
Il est possible d'obtenir des valeurs supérieures, mais celles-là étaient suffisantes et l'étude a été arrêtée. La photo n° 1 montre quelques exemples d'inserts, ainsi que des éprouvettes d'essais de formes diverses.

2.17 Essais sur pièces

Les premières pièces réalisées sont des hémisphères de

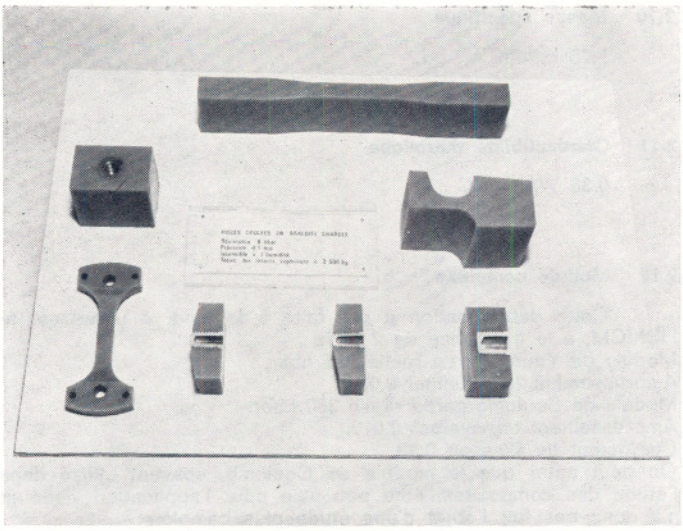
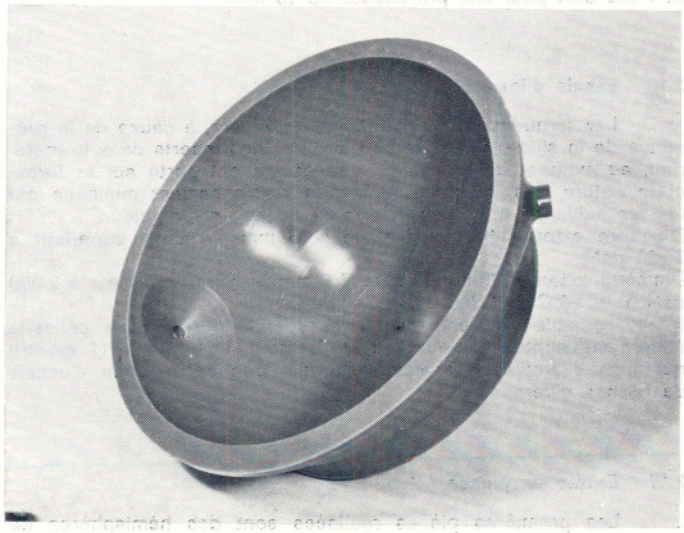


Fig. 1

rayon intérieur 250 ± 0,1 mm et d'épaisseur 6 à 8 mm (photos n° 2 et 3). La face externe comporte une bride équatoriale, une bride intermédiaire et une bride polaire bordant une ouverture circulaire obturée ou non. En outre, deux bossages symétriques et renforcés ont un profil intérieur conique.

Une dizaine de pièces de présérie ont été soumises à des essais variés. Un contrôle géométrique de la face interne montre que les écarts maximum sur 10 pièces, par rapport au rayon nominal de 250 mm, étaient de + 0,08 mm et de — 0,06 mm. L'immersion dans l'eau jusqu'à saturation entraîne une variation de rayon au plus égale à + 0,065 mm, c'est-à-dire du même ordre de grandeur. Pour contrôler l'homogénéité, des prélèvements ont été effectués en différents points choisis dans la coque et dans les brides, en haut et en bas. Les dispersions constatées sur les mesures, en traction, flexion et dilatation sont sensiblement celles des moyens de mesure. Pour la proportion de charge et la masse volumique, la dispersion à 3 σ est de 1 %, les erreurs de mesure par pesées étant négligeables.

Fig. 2



Un essai de fluage sous pression interne a été réalisé sur une sphère, constituée de 2 hémisphères collés par leurs brides équatoriales. Dix cycles à 4 bars relatifs, séparés par une remise à pression ambiante pendant 1 heure, ont été effectués à une température constante de + 70°C, pour une durée totale de 300 heures. L'augmentation résiduelle de volume a été de 0,03 %.

2.18 Contrôle de qualité

Le contrôle de qualité est assuré par un contrôle de réception, un contrôle de fabrication et le contrôle des pièces finies. Ce dernier est classique, ainsi que celui des fabrications par surveillance étroite des paramètres de coulée. On peut signaler cependant la coulée systématique d'un bloc témoin avec chaque pièce importante ; une expertise peut ainsi être effectuée sans endommager la pièce principale. Le contrôle réception est moins courant et doit être soigneusement étudié pour ne pas être illusoire. Dans notre cas, où le retrait est un paramètre très important, les mesures effectuées ont été déterminées après quelques tâtonnements et de nombreux essais.

Les caractéristiques importantes des constituants sont d'abord vérifiées, puis le matériau lui-même est éprouvé sur des pièces simples.

2.19 Equivalent Epoxy de la résine

C'est la masse de résine contenant 1 mole de fonction epoxy (= C — C =), soit environ 450 g.

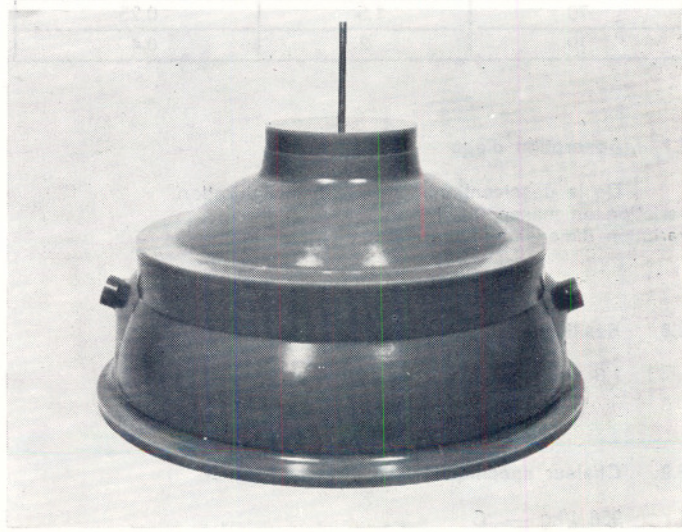
2.20 Taux de chlore de la résine

Le dosage effectué ne concerne pas la quantité totale de chlore, mais seulement le chlore hydrolysable, gênant pour la polymérisation.

2.21 Point de fusion du durcisseur

Cet essai est très sensible, la température restant très stable au cours de la mesure. L'absence d'impuretés est également vérifiée par dissolution dans l'acétone.

Fig. 3



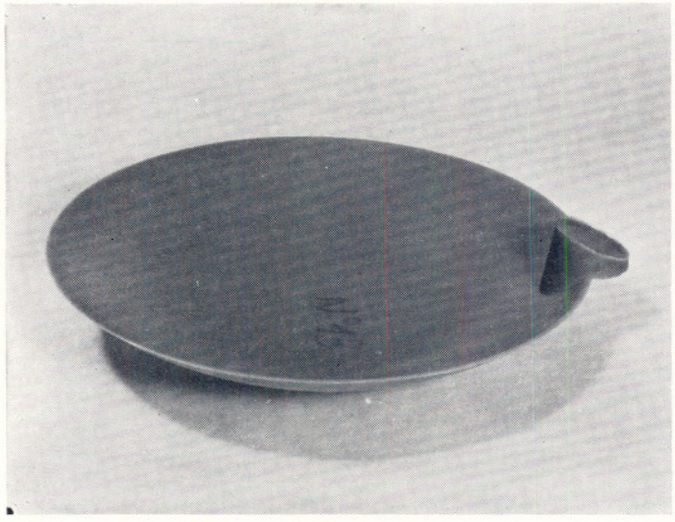


Fig. 4

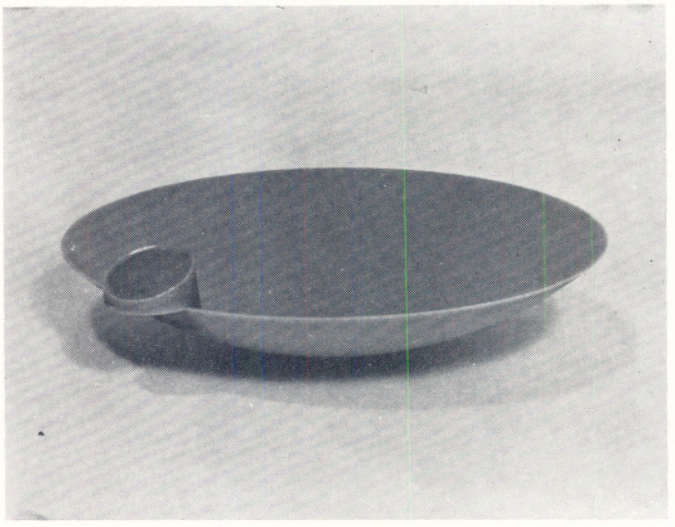


Fig. 5

2.22 Réactivité

C'est la mesure de la température interne d'une masse en cours de polymérisation. Cet essai rustique et simple donne de bons résultats comparatifs si l'on veille à maintenir constantes les conditions d'opération (masse en jeu, forme et nature du récipient, température initiale, etc.).

2.23 Granulométrie de la charge de silice

Cet essai est effectué parce qu'il est simple, mais l'importance de ce paramètre n'est pas très grande pour notre application. Par contre, il est utile de faire une déshydratation par grillage avant emploi. Si tous les contrôles effectués sont satisfaisants, on réalise quelques éprouvettes simples pour mesurer les caractéristiques mécaniques en traction, le coefficient de dilatation et le retrait. Sauf exception, cette opération confirme que le lot est acceptable. Le contrôle de réception, bien que réduit, est souvent effectué sur plusieurs lots pour choisir le plus favorable. Le volume de travail n'est alors pas négligeable. Heureusement, cette opération reste relativement rare, car les lots approvisionnés peuvent être de plusieurs tonnes de résine, avec un délai de péremption d'un an.

2.24 Réalisation de pièces minces

Après les hémisphères épaisses décrites ci-dessus, une série d'essais sur pièces minces a permi de réaliser des calottes sphériques, d'épaisseur 2 et 4 mm. Les tolérances obtenues sur l'épaisseur sont de $\pm$ 0,05 mm et sur le rayon sphérique de 240 mm, $\pm$ 0,1 mm. Les photos 4 et 5 montrent la pièce la plus mince.

Ainsi, l'utilisation d'une résine epoxy, avec un renforcement de silice pulvérulente, permet d'obtenir une précision géométrique inhabituelle dans le domaine des plastiques. Le prix à payer est une certaine rigueur dans le choix des constituants et le contrôle des paramètres de fabrication, mais le procédé est souple et peut s'adapter à des pièces très diverses.

INTERVENTIONS

M. SIRIEYS (Faculté des Sciences de Toulouse), insiste sur l'utilité du coefficient de Poisson, dès que l'on s'intéresse aux déformations, et signale qu'il a observé dans certains cas une variation de ce coefficient avec la sollicitation.

M. POMEY observe que l'adhérence silice—résine doit dépendre de la variété cristallographique de silice et demande si ce point a été étudié.

En fait, la charge pulvérulente du commerce donnait satisfaction et sa granulométrie a été observée, mais pas sa variété cristallographique.

M. FAYET (C.N.E.S.) demande l'importance des séries de chacune des pièces de grande précision.

Une centaine pour les hémisphères Ø 500 mm.

Quelques dizaines pour les calottes sphériques, préparant une série possible de plusieurs milliers.

M. FAVIER (SUD. AVIATION) demande de préciser la nature des moules et le cycle de polymérisation.

Les moules peuvent être en matériaux divers mais pour des pièces précises et des séries un peu importantes, il vaut mieux employer un acier (XC 38 par exemple) en prévoyant un traitement anti-corrosion.

Le mélange est coulé à 150°C dans le moule préchauffé à 120°C et polymérisé 24 heures à 140°C.

Le refroidissement s'effectue dans le moule avec démoulage à 40°C environ.