HAL
open science

Comportement mécanique longitudinal et transverse, micro-mécanismes de déformation et effet de la température sur la fibre Kevlar® 29

Judith Wollbrett-Blitz

To cite this version:

Judith Wollbrett-Blitz. Comportement mécanique longitudinal et transverse, micro-mécanismes de déformation et effet de la température sur la fibre Kevlar® 29. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2014. Français. NNT : 2014ENMP0062 . tel-01142223

HAL Id: tel-01142223

https://pastel.hal.science/tel-01142223

Submitted on 14 Apr 2015

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

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

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

MINES ParisTech

Ecole doctorale n°432 :
Sciences des Métiers de l'Ingénieur

Doctorat ParisTech

T H E S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'Ecole nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité « Sciences et Génie des Matériaux »
présentée et soutenue publiquement par

Judith WOLLBRETT-BLITZ

le 21 novembre 2014

Comportement mécanique longitudinal et transverse, micro-mécanismes de déformation et effet de la température sur la fibre Kevlar®29

Directeur de thèse : **Jacques RENARD**
Co-encadrement de la thèse : **Sébastien JOANNES, Alba MARCELLAN**
Partenaire industriel : **Rémi BRUANT, Michelin**

Jury

M. Philippe COLOMBAN, Directeur de recherche CNRS, MONARIS, UPMC	Président
M. Serge BOURBIGOT, Professeur, UMET, ENSCL	Rapporteur
M. Christophe BALEY, Professeur, LIMATB, Université de Bretagne Sud	Rapporteur
M. Peter DAVIES, Docteur-Ingénieur HDR, Ifremer	Examinateur
M. Damien DURVILLE, Chargé de recherche CNRS, MSSMat, Ecole Centrale de Paris	Examinateur
M. Sébastien JOANNES, Chargé de recherche, CdM, Mines ParisTech	Examinateur
Mme Alba MARCELLAN, Maître de conférences, SIMM, ESPCI ParisTech/UPMC	Examinateur
M. Jacques RENARD, Directeur de recherche, CdM, Mines ParisTech	Examinateur
M. Anthony BUNSELL, Directeur de recherche, CdM, Mines ParisTech	Invité
M. Jean-Louis HALARY, Professeur, SIMM, ESPCI ParisTech/UPMC	Invité

T H È S E

MINES ParisTech
Centre des Matériaux - UMR CNRS 7633
B.P. 87 - 91003 EVRY Cedex

Par où commencer ? Voilà le moment que j'attendais avec tant d'impatience... Et maintenant je me retrouve devant « la page blanche »...

Je commencerai alors par remercier tous les éminents scientifiques qui ont accepté avec générosité, intérêt et curiosité, de lire, rapporter, commenter et forcément critiquer (de façon constructive bien évidemment) mon travail de thèse. Je tiens à remercier les membres du jury, ceux-là même qui m'ont décerné mon titre de DOCTEUR tant désiré : **Philippe Colomban**, **Serge Bourbigot**, **Christophe Baley**, **Peter Davies**, **Damien Durville**, **Jean-Louis Halary** et **Anthony Bunsell**. On m'avait dit « Profite de ce moment » et ce fut le cas... grâce à eux et à leurs remarques !

Je n'oublie pas que cette thèse n'aurait pas été possible sans le directeur du centre des matériaux de Mines ParisTech, **Jacques Besson** et sans le directeur du laboratoire SIMM de l'ESPCI ParisTech, **Christian Fretigny** ainsi que le chef d'équipe, toujours présent et disponible, **Costantino Créton**. Je les remercie de m'avoir fait confiance.

Je voudrai souligner la complémentarité exemplaire de mes deux laboratoires d'accueil... Je remercie particulièrement **Jean-Louis Halary**, professeur émérite ESPCI ParisTech/UPMC, pour sa disponibilité, ses connaissances et ses bonnes idées. Je n'oublie pas non plus son enseignement particulier et génial ! Je me souviendrai longtemps du « Comment allons-nous faire quelque chose d'innovant avec cette fibre qui a 40 ans ? » d'**Anthony Bunsell** à mon arrivée. Et nous l'avons fait ... ensemble ! Je tiens à le remercier pour son investissement autant scientifique qu'humain, et pour m'avoir souvent rappelé les objectifs lorsque je m'égarais. Un grand merci à mes encadrants MICHELIN, **Rémi Bruant**, **Christophe Le Clerc** et **Marc Roméro de la Osa**. Je tiens à les remercier pour nos riches discussions, leur envie de comprendre TOUS mes résultats mais aussi pour m'avoir formée à l'industrie et à ses contraintes. Je les remercie de m'avoir accordé leur confiance et d'avoir instauré un climat de confiance depuis le début du stage.

J'en viens à mes directeurs de thèse hors-norme, **Alba Marcellan** et **Sébastien Joannès**. J'ai passé trois années merveilleuses et cela a été en grande partie grâce à eux. Je remercie Sébastien pour sa patience, sa pédagogie et son implication. Et, je remercie Alba pour tout... son dynamisme à toute épreuve, son humanité et son efficacité, mais aussi pour son intégrité et son exigence (et, ce n'est pas peu dire...). Je pense qu'on peut parler d'une parfaite compatibilité ! Je n'aurai pas pu trouver mieux.

Cette fibre d'une dizaine de microns a captivé plusieurs laboratoires externes et des nouvelles collaborations ont permis l'obtention de tous ces résultats intéressants. Merci à l'ex LADIR, le MONARIS, de m'avoir accueillie. Je remercie notamment **Philippe Colomban** qui s'est montré intéressé, curieux, disponible et qui répondait

à toutes mes questions « j'comprends pas... ». Je remercie le gang féminin super-efficace du LADIR, **Aline Percot**, **Céline Paris** et **Marine Wojcieszak** (ultra efficace la nuit aussi !) ainsi que les quelques hommes présents... **Guilhem Simon** et **Gwenaël Gouadec**. Une autre collaboration m'a appris beaucoup humainement, et je tiens à remercier l'ANSTO (Australian nuclear science and Technology organisation) pour tous les essais de Rayons-X et notamment Ben et Bob (**Ben Kent** et **Robert Aldus**) ! Une super équipe qui m'a accueillie les bras ouverts. Je remercie aussi le gouvernement Australien pour m'avoir laissée rentrer en Australie alors que mon VISA n'était pas aux normes. Je tiens à remercier particulièrement **Sylvie Giraud** du MMC de l'ESPCI ParisTech pour son temps, ses idées et son dynamisme alors que je désespérais de tous ces résultats « intraitables ».

Je tiens aussi à remercier METRAVIB pour m'avoir permis de réaliser des essais de DMA et sans pré-charge !

Ce travail n'aurait pas été aussi riche sans mon papa du laboratoire : **Yves Favry**. Quel homme ! Je le remercie pour m'avoir initiée à la mécanique expérimentale, pour avoir tout rendu possible et pour m'avoir fait découvrir la région. Nous avons partagé des moments géniaux jusqu'à la fin, alors que j'entendais : « Je pense partir avant la fin de ta thèse » !

Je tiens à remercier **David Martina** pour son temps passé sur le micro-tack et pour m'avoir initiée à l'électronique... Ça n'a pas toujours été facile mais finalement tout a fonctionné !

Je vais maintenant remercier ceux qui ont dû supporter mes questions et mes incompréhensions : **Djamel Missoum Benziane**, pour toutes nos discussions autour de « la loi viscoélasto-viscoplastique », **Maria Betbeder** pour ses heures consacrées à trouver un « trou » au MEB autour de belles discussions scientifiques ou non, **Lucien Laiarinandrasana** pour m'avoir éclairée alors que je ne savais pas où aller, **Henri-Alexandre Cayzac** pour tous ces bons moments de simulation, car j'arrivais de loin et grâce à lui, cela semblait plus facile, **Mohamed Hanafi** pour son expertise et son temps et enfin, **Odile Adam** pour son aide tout au long de ces trois années .

Une thèse, c'est scientifiquement très riche mais humainement exceptionnel. Je tiens à remercier tous les gens qui ont contribué à rendre ces années magiques.

A l'ESPCI ParisTech, je tiens à remercier mes co-bureaux : **Xavier Calliès** pour son écoute, ses discussions et ses gâteaux bien évidemment, **Jordan de Crevoisier** pour sa serviabilité et sa gentillesse, **Yannick Nziakou** pour sa joie de vivre et son sourire imperturbable, **Guillaume Fischer** pour sa rigueur et pour sa curiosité. Au-delà de mes co-bureaux, j'aimerai chaudement remercier **Thomas Vidil**. On l'a fait ensemble, quelle aventure alors ! Je le remercie pour tout, pour sa ténacité,

pour son intégrité et pour son caractère au top ! J'aimerais remercier mes acolytes incontournables : **Fanny Angot**, **Jun Mugnier**, **Réda Agnaou**, **Max Röttger**, **Nisita Wanakule** (et nos ukulélés), **Natacha Goutay**, **Bruno Bresson** et **Armand Hakopian**. Un grand merci à **Flore Lasaone** pour sa joie de vivre (et pour son café...). Merci à eux pour avoir rendu ces années inoubliables ! Et je remercie aussi mes co-laboratoires : **Séverine Rose, François Tanguy, Etienne Ducrot, Davide Colombo, Jennifer Macron, Laure Bluteau, Benjamin Chollet, Matteo Cicotti, Rémi Deleurance, Paul Elziere, Quentin Demassieux, Gilles Garnaud, Robert Gurney, Pascaline Hayoun, Dominique Hourdet, Nicolas Sanson, Freddy Martin, Pierre Landais, Eric Lintingre, Robin Masurel, Pierre Millereau, Ludovic Olanier, Yvette Tran, Marc Yonger** et **Corentin Tregouet**.

Je tiens maintenant à remercier ceux qui ont été là pour moi à Evry au début, au milieu ou à la fin de cette aventure. Je commencerai par mes co-bureaux (juste certains) : **Adrien Lebrun**, merci pour sa gentillesse, son intégrité et sa vivacité exceptionnelle (surtout pour nos voyages en Partner !), **Rim Ben Toumi** pour nos discussions et sa douceur, **Arnaud Beurotte** pour m'avoir accueillie les bras ouverts et pour sa bienveillance. J'aimerai remercier mon gang féminin d'exception : **Emmanuelle Shaker, Laure-Line Descurninges, Hélène Sapardanis, Maria Betbeder, Anne Laurent, Karine Vieillevigne** et **Nicole Fabregue** (ma maman du laboratoire !), **Julie Heurtel** et **Lynh-thy Mingault**. Je tiens à remercier les plus anciens : **Olivier Ther, Henri-Alexandre Cayzac, Emmanuel Dumoulin, Melchior Simon-Perret, Henri Tezenas Du Montcel, Flora Salgado, Justin Dirrenberger, Laurent Maze, Meriem Abikchi, Raphael Chosson, Damien Colas, Georges Kamgaing, Christophe Leguyader** et **Damien Giraud**. J'aimerai remercier mes super copains de promo : **Geoffrey Begue, Victor Bordereau, Victor de Rancourt, Victor Fabre, Raphaël Maestracci, Francesco Delloro, Mona Ben Achour, Samuel Jules, Mouhcine Kahziz, Jia Li, Arina Marchenko, Franck Tankoua, Aurélien Villani, Nada Bousselmi, Harry Pommier, Emma Piozin** et **Michael Wehbi**. Je voudrai aussi remercier les « jeunes » du centre : **François Rasselet, Fabien Cossa** (Cossi cossa ?), **Guillaume Marion, Clément Soret, Guillaume Burgaud, David Moreau, David Masson, Pierre-Alexis Poulet, Quentin Roirand, Quentin Blochet, Vincent Bortolussi, Maya Geagea, Thibault Gelpi, Daniel Marcos, Juline Caboche, Nicolas Gueninchault, Francois-Xavier Hoche** et **Hicham Zaid**.

Mes années au centre des matériaux n'auraient pas pu se réaliser sans sa structure et je tiens à remercier tous ceux qui y participent : **Jérome Crépin, Anne Piant, Konaly Sar, Sarojinee Bonneville, Yann Auriac, Véronique Matos, Véronique Diamantino, Grégory Sainte-Luce, Franck Bluzat, Gérard Brabant, Olivier Delhomme, Steve Duvinage, Catherine Rouil, Daniel Pachoutinski** et **Christophe Meurin**.

Mais inévitablement, je tiens aussi à remercier chaleureusement mes amis qui m'ont aidée dans des périodes compliquées et qui m'écoutaient déblatérer sur cette fibre « à mettre dans les pneus ». Je ne remercierai jamais assez mon gang des brunes : **Marlène, Mathilde, Aurélie** et **Kristina**. Merci pour tout ! Je tiens à remercier mes amis proches : **Boris, Constance, Hugo, Oriane, Pierre, Célia, Romain, Raphael, Charlotte, Camille, Anne-Laure, Marie-Charlotte, Nicolas D., Estelle, Diane, Valérie**. Merci à vous !

Une pensée spéciale pour **Jérémy**... <3

Je tiens à remercier ma famille qui a toujours cru en ma fibre scientifique : **Aurore, Laurent, Irma, Daniel, Eric, Stéphanie, Nathalie** et **Wilfrid**.

Je remercie infiniment mes plus grandes fans : **Ma maman** et ma sœur **Chloé** ! Je ne vous remercierai jamais assez ! Je vous aime à la folie et intensément !

Une pensée émue pour mon grand-père... qu'il aurait été fier !

Table des matières

Introduction **7**

1 Contexte Industriel et Etat de l'art **13**
1.1 Contexte industriel 16
1.1.1 Historique de la fibre para-aramide 16
1.1.2 Intérêts de la fibre de Kevlar® et limitations 17
1.1.3 Usages Industriels 18
1.2 État de l'art 22
1.2.1 La fibre de Kevlar® 22
1.2.1.1 Éléments de mise en œuvre 22
1.2.1.2 Une micro-structure complexe 25
1.2.2 Comportement mécanique de la fibre de Kevlar® 38
1.2.2.1 Comportement mécanique longitudinal 39
1.2.2.2 Comportement mécanique transverse 48
1.2.2.3 Effet de sollicitations biaxiales séquentielles 56
1.2.3 Effet des traitements thermiques sur la fibre de Kevlar® . . . 59
1.2.3.1 Morphologie à l'échelle de la fibre 62
1.2.3.2 Effet de la température à l'échelle moléculaire 63
1.2.3.3 Effet de la température sur la maille cristalline . . . 66
1.2.3.4 Effet de la température sur les caractéristiques mécaniques 69

2 Méthodes expérimentales et démarche **75**
2.1 La micro-spectroscopie Raman 78
2.1.1 Principe 78
2.1.1.1 Principe du Raman 78
2.1.1.2 La micro-extensomètrie Raman 81
2.1.2 Etude des micro-mécanismes de déformation 83
2.1.2.1 Montage Expérimental et Paramètres Expérimentaux 83
2.1.2.2 Méthode d'analyse 85
2.2 Diffraction de Rayons-X (DRX) 87
2.2.1 Méthode de la Diffraction des Rayons-X 87
2.2.2 Montage expérimental 88

2.3 Techniques de Microscopie et d'Imagerie 90
2.3.1 Microscope Électronique à Balayage (MEB) 90
2.3.2 Microscope optique 90
2.3.3 Mesure par nappe laser 91
2.4 Analyse thermique 92
2.4.1 Analyse enthalpique différentielle (DSC) 92
2.4.1.1 Principe 92
2.4.1.2 Conditions expérimentales 92
2.4.2 Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) 92
2.4.2.1 Principe 92
2.4.2.2 Conditions expérimentales 93
2.5 Caractérisation mécanique longitudinale 94
2.5.1 Montage expérimental 94
2.5.2 Conditions expérimentales 96
2.6 Caractérisation mécanique transverse 97
2.6.1 Montage expérimental 97
2.6.2 Procédure Expérimentale 98
2.7 Simulation numérique par Eléments Finis 100
2.7.1 Code de calcul Z-set 100
2.7.2 L'essai Brésilien numérique 100

3 Comportement longitudinal et transverse en sollicitation monotone. Vers une structure Cœur/Peau. 103
3.1 Fibre unitaire : Morphologie 106
3.2 Micro-structure à l'échelle cristalline 109
3.2.1 Paramètres cristallins et orientation 109
3.2.2 Taille apparente des cristallites 110
3.3 Micro-mécanismes de déformation à l'échelle vibrationnelle 113
3.3.1 Indexation du spectre Raman 113
3.3.2 Réponse des modes vibrationnels « locaux » ou « haute fréquence » 116
3.3.3 Réponse des modes vibrationnels « collectifs » ou « basse fréquence » 120
3.3.4 Résumé des micro-mécanismes de déformation 121
3.4 Analyse des mécanismes de déformation à l'échelle macroscopique . . 124
3.4.1 Traction Monotone en Température 124
3.4.2 Sollicitation Cyclique en Température 127
3.5 Projet d'article 129
3.5.1 Introduction 129
3.5.2 Experimental 131
3.5.2.1 Fibers and morphology characterization 131
3.5.2.2 Longitudinal Tensile Experiments 131
3.5.2.3 Single Fiber Transverse Compression Test (SFTCT) 131

3.5.2.4 Numerical experiment of the Single Fiber Transverse Compression Test 132
3.5.3 Results and discussion 133
3.5.3.1 Single fiber morphology 133
3.5.3.2 Longitudinal Experiments results 134
3.5.3.3 Transversal behavior : Force-displacement response of SFTCT 134
3.5.3.4 Transverse elastic limit 135
3.5.3.5 Analytical solution of transverse compression tests and comparison with FEM simulation 138
3.5.3.6 FEM of skin/core structure and stress field 141
3.5.4 Conclusions 143
3.5.5 Acknowledgements 143
3.6 Synthèse : Structure multiéchelle et multiaxiale de la fibre unitaire . . 144

4 Comportement en fatigue et sollicitation cyclique : évolution des caractéristiques mécaniques. 147
4.1 Traitement mécanique en sollicitation longitudinale 150
4.1.1 Effet de l'essai de fatigue sur la sollicitation cyclique 150
4.1.2 Étude de la sollicitation cyclique à basse fréquence 150
4.2 Dissipation longitudinale et mécanismes moléculaires 155
4.2.1 Effet de la charge maximale de sollicitation 155
4.2.2 Effet de l'amplitude de sollicitation 156
4.3 Morphologie et Micro-structure 159
4.3.1 État de la surface d'une fibre sollicitée 159
4.3.2 Etude microstructurale d'une fibre sollicitée 159
4.4 Effet d'une sollicitation mécanique sur les sollicitations mécaniques monotones 161
4.4.1 Effet sur une sollicitation monotone longitudinale 161
4.4.2 Effet sur une sollicitation monotone transverse 163
4.5 Conclusion 165

5 CHAPITRE CONFIDENTIEL 167

Conclusion générale et perspectives 211

Introduction

Contexte

Les fibres aramides sont des polyamides aromatiques souvent connues du grand public sous l'appellation de Kevlar® [1]. Ce matériau, associant une remarquable rigidité à une bonne tenue en température est utilisé sous forme de fibres continues ou courtes dans diverses applications comme dans les gilets pare-balles, airbags, renforcement des pneumatiques, etc.

Concevoir des moyens de mobilité plus sûrs et plus légers est un défi majeur des constructeurs et équipementiers automobiles. Aujourd'hui, le développement d'un nouveau véhicule doit concilier performance, économie d'énergie et protection de l'environnement. Dans ce contexte, l'intégration des matériaux dans le pneumatique a elle aussi été soumise aux mêmes exigences : les renforts traditionnels à forte densité comme les tréfilés d'acier sont peu à peu et en partie remplacés par des matériaux polymères hautes-performances plus légers et peu dissipatifs. Ainsi, la fibre aramide est intégrée à l'architecture du pneumatique sous la forme d'un fil torsadé. En service, la fibre subit des sollicitations multiaxiales répétées et des cycles thermiques importants à l'origine de modifications structurales et d'une évolution des propriétés mécaniques. Les performances mécaniques de la fibre aramide sont associées à sa structure multi-échelle complexe présentée en figure 1.

Objectifs et démarche

Cette étude s'articule autour de trois axes afin de répondre aux problématiques évoquées à l'échelle de la fibre unitaire, il s'agit alors de mieux comprendre :

- Les comportements mécaniques longitudinal et transverse en sollicitation monotone et en portant l'accent sur les mécanismes dissipatifs,
  Quelle est la contribution de la structure coeur/peau lors d'une sollicitation mécanique ? Quelle est la limite mécanique longitudinale et transverse d'utilisation de la fibre unitaire ?
- Partie Confidentielle

1. Les fibres aramides sont commercialisées sous le nom de Twaron® par Teijin®, Kevlar® par Dupont®, ...

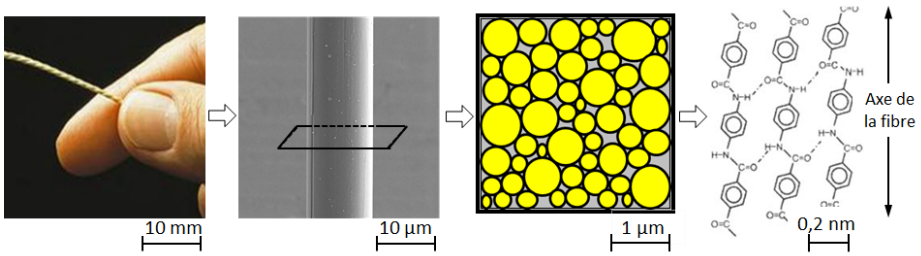


FIGURE 1 – Une structure multi-échelle : a) fil torsadé, b) fibre unitaire, c) modèle microstructural : analogie avec un composite unidirectionnel (jaune : liaisons covalentes intramoléculaires ≡ fibres, gris : liaisons intermoléculaires de faible énergie ≡ matrice) et d) structure moléculaire.

– L'étude du comportement cyclique ainsi que les évolutions micro-macro de la fibre unitaire.
  Quels sont les seuils d'utilisation pour conserver la capacité dissipative de la fibre ? Lors d'une sollicitation mécanique, quelles sont les modifications structurales induites ?

La démarche adoptée a mis en œuvre des techniques d'analyses pluridisciplinaires, allant de la caractérisation microstructurale ou morphologique (microscopie optique et électronique, DRX, Raman), analyses thermiques (ATG, DSC), mécanique (essais longitudinaux et transverses) jusqu'à la simulation par Eléments finis.

Énoncé du plan

Chapitre 1 : Contexte industriel et état de l'art
Le chapitre 1 expose des généralités et quelques pré-requis sur la fibre de Kevlar® nécessaires à la lecture du mémoire. De la structure moléculaire à la fibre telle qu'elle est utilisée, les principales étapes du procédé d'élaboration sont abordées. Les différentes théories structurales présentées dans la littérature sont comparées ; les modifications structurales et mécaniques induites par un traitement mécanique ou thermique sont présentées.

Chapitre 2 : Méthodes expérimentales et démarche
Les enjeux scientifiques évoqués nécessitent une grande diversité de techniques de par la complexité du matériau. Le chapitre 2 regroupe une présentation des techniques et la mise en œuvre des différentes méthodes utilisées pour les caractérisations structurale (spectroscopie Raman, DRX, MEB, ...), mécanique (essais mécaniques longitudinaux et transverses) et numérique (éléments finis). La démarche et le protocole associé à chaque technique sont décrits.

Chapitre 3 : Comportement longitudinal et transverse en sollicitation monotone. Vers une structure Cœur/Peau
Le chapitre 3 s'appuie sur une étude liant la caractérisation structurale, mécanique et numérique de la fibre unitaire pour accéder à des informations essentielles sur la structure. Les paramètres structuraux à différentes échelles sont établis et les mouvements structuraux induits par une sollicitation monotone sont analysés. Ce chapitre confirme l'existence d'une organisation cœur/peau et le rapport des rigidités entre le cœur et la peau est évalué. Une partie de ce chapitre est rédigée sous la forme d'une publication.

Chapitre 4 : Comportement en fatigue et sollicitation cyclique : évolution des caractéristiques mécaniques
Le chapitre 4 traite les capacités dissipatives de la fibre dans les deux directions de sollicitation longitudinale et transverse. Les capacités dissipatives longitudinales sont étudiées pour différentes conditions de sollicitation (nombre de cycles, fréquence, ...). L'effet d'une sollicitation mécanique longitudinale est étudiée sur les caractéristiques monotones longitudinale et transverse.

Chapitre 5 : Confidentiel

Chapitre 1

Contexte Industriel et Etat de l'art

La fibre aramide possède une architecture multi-échelle complexe. Le procédé de mise en forme, par filage, permet au matériau d'atteindre des degrés d'orientation très importants qui lui confèrent des propriétés remarquables. En conséquence, les applications des fibres aramides sont nombreuses. Le contexte industriel est présenté dans une première section.

La seconde section de ce chapitre est consacrée à l'état de l'art. Dans un premier temps, une description schématique de la structure multi-échelle est présentée et s'appuie sur les résultats de la littérature. Un schéma récapitulatif cherchera à illustrer de manière synthétique les interprétations ou résultats qui nous semblent les plus pertinents. Les deux sections suivantes sont consacrées à la compréhension des modifications structurales induites par des sollicitations mécaniques et thermiques, sollicitations subies par la fibre lors de son cycle de vie.

Sommaire

1.1 Contexte industriel 16
1.1.1 Historique de la fibre para-aramide 16
1.1.2 Intérêts de la fibre de Kevlar® et limitations 17
1.1.3 Usages Industriels 18
1.2 État de l'art 22
1.2.1 La fibre de Kevlar® 22
1.2.2 Comportement mécanique de la fibre de Kevlar® 38
1.2.3 Effet des traitements thermiques sur la fibre de Kevlar® . 59

1.1 Contexte industriel

Cette première partie met en lumière les atouts de la fibre si populaire de Kevlar®. Dès les années 1970, ce matériau a attisé la curiosité des structures publiques, militaire notamment, ou des plus grandes industries telles que les industries pneumatiques par exemple. Cette fibre devient concurrente de la plupart des fibres synthétiques sur le marché.

Dans un premier temps, l'histoire de cette découverte est rapportée afin d'introduire les différents types de fibres étudiés ainsi que le vocabulaire adapté. Puis, dans un second temps, les propriétés générales sont abordées. D'un point de vue industriel ; le Kevlar® présente en effet de nombreux avantages ; quelques applications sont mentionnées afin de mieux cerner le potentiel de ce matériau.

1.1.1 Historique de la fibre para-aramide

En 1961, l'ancêtre de la fibre para-aramide, la fibre méta-aramide, a été commercialisée sous le nom de Nomex®. Sa structure diffère de la fibre para-aramide (Kevlar®) car son organisation ne présente pas la même rigidité à cause de l'encombrement stérique des chaînes ce qui lui confère une moins bonne tenue mécanique.

La fibre para-aramide a été découverte en 1965 par la chimiste Stéphanie Kwolek (1923-2014, figure 1.1) aidée par Herbert Blades, et commercialisée en 1972 par la société « E.I. DuPont de Nemours and company » couramment appelée DuPont®. Cette fibre porte le nom de Kevlar®, elle est vendue sous forme de toron [1], caractérisé par un nombre de denier [2] ou tex [3].

FIGURE 1.1 – Stéphanie Kwolek, née le 31/07/1923, décédée le 18/06/2014, DuPont®.

1. Toron : Ensemble d'éléments unitaires textiles ou métalliques retordus pour former une corde.
2. Denier : Ancienne unité de titrage : masse (g) d'une longueur de 9000 m des fils ou fibres.
3. Tex : Unité de masse linéique employée dans le commerce des fibres textiles ($\mathrm{g\,km^{-1}}$).

En 1983, une autre fibre para-aramide est commercialisée par la société concurrente néerlandaise Akzo® (reprise depuis par l'industrie japonaise Teijin® en 2000) sous le nom de Twaron®.

Dans ces années-là, la recherche dans la firme DuPont® était orientée vers le renforcement des pneumatiques ; les qualités balistiques de ce matériau étaient encore inconnues. Le potentiel de cette fibre a été perçu par le NIJ : « National Institute of Justice » qui, grâce à une étude poussée, a montré la capacité du matériau à arrêter les projectiles en optimisant le nombres de couches de fibres de Kevlar® tissées [4]. Lester Shubin, en charge de cette étude au NIJ, annonça ce matériau comme adapté à la protection balistique de part sa légèreté, sa résistance aux chocs et ses caractéristiques anti-coupures. Le premier prototype était adapté aux principales menaces de l'époque : les balles du 38 Special et du 22 Long Rifle.

La fibre para-aramide se décline sous différents grades, les différents traitements thermiques confèrent des propriétés variées au matériau. Les types de Kevlar® existants sont référencés selon un nombre, appelé grade, tels que le Kevlar®29 ou le Kevlar®49. Le grade correspond à l'ordre croissant du module élastique. Cette variété de caractéristiques permet différents usages à ce matériau.

1.1.2 Intérêts de la fibre de Kevlar® et limitations

Le Kevlar® fait partie de la famille des aramides [5]. Le mot Kevlar® est défini par le dictionnaire Larousse comme « Fibre aramide, caractérisée par son grand module spécifique », cette définition met en avant les premières caractéristiques de ce matériau : sa rigidité et sa légèreté.

Cette fibre para-aramide est caractérisée par le bon compromis entre sa résistance [6] et sa rigidité [7] en traction avec un allongement à la rupture entre celui de la fibre de verre (3.5 %-4.5 %) et de la fibre de carbone (1.5 %-2.2 %). Lorsqu'il est utilisé sous forme de tissé, ce matériau présente une très bonne résistance aux chocs avec un excellent facteur d'amortissement des vibrations. Une des particularités du Kevlar® est sa capacité à développer en compression des bandes de glissement induites par la plasticité, figure 1.2 [Lafitte, 1981].

Un autre avantage non-négligeable de ce matériau est sa facilité de mise en œuvre via une voie de synthèse accessible industriellement par filage depuis une solution. La dilatation thermique est de l'ordre de (CET [8] : -4×10^{-6} /°) [Yang, 1993].

Dès 1973, l'« Army's Edgewood Arsenal », centre de recherche de l'Armée Américaine, a développé un gilet pare-balles contenant sept couches de Kevlar® pour un

4. Tissé : Action de fabriquer un tissu en entrelaçant deux séries de fils : la chaîne qui forme le support, et la trame qui passe entre les fils de la chaîne.

5. « Mot-Valise » provenant de la contraction anglaise d'*aromatic* et de *polyamide*

6. Résistance : Capacité d'un matériau à résister aux chargements élevés : contrainte et déformation à la rupture (σ_R et ε_R).

7. Rigidité : Résistance d'un matériau à une déformation élastique : Module d'Young (E_L) (Raideur : caractéristique d'une structure mécanique : $\mathrm{N\,m^{-1}}$).

8. Coefficient d'Expension Thermique définit par $CET = \frac{longueur}{longueur \times temprature}$ ($^\circ\mathrm{C}^{-1}$ ou K^{-1}).

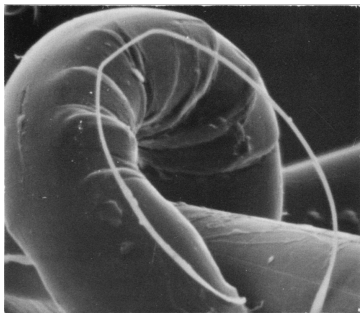


FIGURE 1.2 – Image MEB d'une fibre de Kevlar ayant développé des bandes de glissements induites par le cisaillement sans signe de rupture [Lafitte, 1981].

essai sur terrain. Malheureusement, ces chercheurs se sont rendus compte d'une perte importante des propriétés mécaniques lorsque le gilet était imbibé d'eau ou lorsqu'il avait subi des rayonnements Ultra-Violets. La sensibilité à la température est, quant à elle, évoquée dans le guide technique fourni par DuPont® sur le Kevlar® [9]. Les figures 1.3 et 1.4 montrent l'effet néfaste de la température et des UV. Afin d'éviter l'effet des UV, plusieurs techniques d'encapsulation existent (tresser d'autres fibres ou recouvrir d'un matériau extrudé). Ce matériau est généralement placé au sein des structures et non à la surface afin d'éviter ces dégradations.

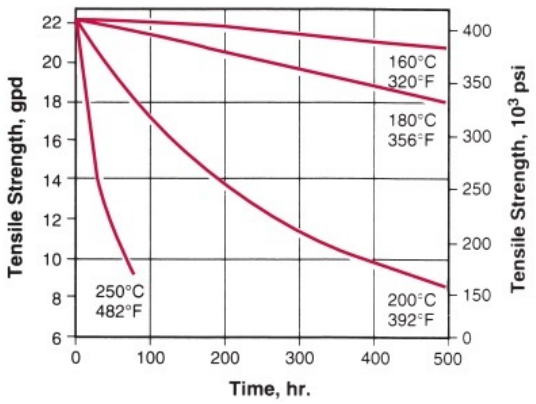


FIGURE 1.3 – Effet de la température et du temps d'exposition sur la contrainte à rupture, faisceau de fibres de Kevlar®29, guide technique Dupont®.

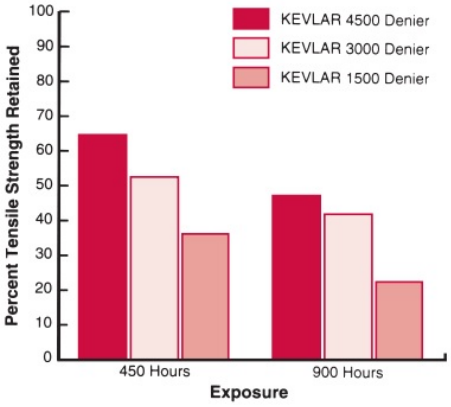


FIGURE 1.4 – Effet de l'exposition aux Ultra-Violet et du temps d'exposition sur la contrainte à rupture, faisceau de fibres de Kevlar®29, différents titrages, guide technique Dupont®.

Parmi les fibres organiques synthétiques, la fibre para-aramide Kevlar®29 (E_L vaut 85 GPa et σ_R, 3.6 GPa) présente des propriétés mécaniques proche de celles

9. Température maximum d'utilisation prolongée de la fibre de Kevlar® à l'air : 149 °C-177 °C

de la fibre de polyéthylène haut-module, UHMWPE « Ultra High Molecular Weight PolyEthylene », nom commercial : Dyneema®, produite par Dutch State Mines ($E_L = 90\,\text{GPa}$, $\sigma_R = 2.7\,\text{GPa}$) et parmi les plus élevées après la fibre de polybenzoxal, PBO ou (poly(p-phénylène-2,6-benzobisoxazole)), nom commercial : Zylon®, produite par la firme Toyobo® ($E_L = 270\,\text{GPa}$, $\sigma_R = 5.8\,\text{GPa}$).

1.1.3 Usages Industriels

La fibre para-aramide présente des avantages par rapport aux deux fibres citées ci-dessus. L'usage de la fibre de polyéthylène est limité par sa température de fusion plus basse (PE : $T_f = 150\,°\text{C}$, PPTA : $T_f = 500\,°\text{C}$, PBO : $T_f = 650\,°\text{C}$) et par sa sensibilité à l'humidité de par la présence de liaisons H (fibre PBO : faible sensibilité à l'humidité). La fibre PBO présente une meilleure résistance aux flammes de par sa structure très conjuguée sans groupements flexibles et sans liaisons H [Bourbigot and Flambard, 2002] d'où sa meilleure résistance à l'oxydation. Une des limites à l'utilisation de la fibre PBO est son prix (PPTA : 40 euros/kg, PBO : 122 euros/kg).

Etant cinq fois plus résistante que l'acier, cette fibre trouve ses premières applications dans le domaine de la protection militaire. En 1975, les gilets pare-balles en structure acier ont été remplacés par des gilets pare balles majoritairement composé de Kevlar, une plaque d'acier au niveau du coeur reste nécessaire même aujourd'hui afin de limiter les traumatismes. Ce gilet a été commercialisé sous le nom de K-15 (car il comportait 15 couches de Kevlar®) par ABA® (« American Body Armor® ») en 1975. Puis, en 1976, Richard Davis, fondateur de « Second Chance Body Armor ® » commercialisa le « Model Y », encore plus léger.

Le principe du gilet pare-balles est exposé sur la figure 1.5, lors de l'impact, la balle produit une onde de choc dans le matériau engendrant une forte déformation du textile tissé.

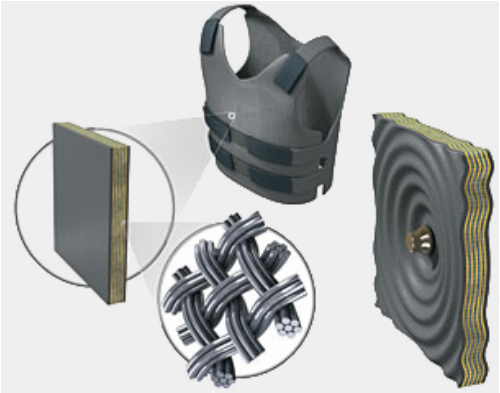


FIGURE 1.5 – Principe du gilet pare-balles, source : www.fibrenamics.com.

Actuellement, la fibre de Kevlar® est utilisée dans des domaines variés. Un aperçu des applications est donné ci dessous pour les fibres de Kevlar® les plus commercialisées : les grades 29 et 49.

Kevlar® 29

La fibre de Kevlar®29 est utilisée par exemple dans le renforcement des pneumatiques (course automobile, poids lourds, vélo, ...). Le renforcement est généralement situé sous la bande de roulement pour garantir une meilleure tenue de route et donc une direction précise dans des conditions extrêmes telles que la grande vitesse ou la masse importante (cf. figure 1.6). Une grande partie de la production de Kevlar®29 est consacrée aux câblages (cf. figure 1.7), les dernières générations de fibres optiques (cf. figure 1.6) utilisent aussi ce matériau dans les fils de délestage en sous-couche de polyuréthane de part la relativement faible permittivité diélectrique du matériau [10]. Généralement, le renforcement des matériaux de protection vu précédemment tels que les gilets pare-balles ou les casques de protection est composé de Kevlar®29.

FIGURE 1.6 – Applications de fibres de Kevlar®29, gauche : pneu de vélo (www.equinoxefr.org) et droite : Fibre optique (Sommercable®).

FIGURE 1.7 – Passerelle d'Aberfeldy, Ecosse, suspensions constituées de faisceaux de fibres de Kevlar®29, Sarah Ellis/Hutchinson Library.

Kevlar® 49

Les caractéristiques mécaniques étant différentes d'un grade à l'autre, les applications sont donc variées. Les fibres de Kevlar® 49 sont utilisées pour le renforcement des coques de bateaux ou de canoës de compétition, comme présenté en figure 1.8. Le tissé est utilisé au niveau du ponton pour assurer son maintien malgré les chocs et éviter la propagation de l'onde de choc dans la direction normale. Le tissé apparaît aussi au niveau de la coque pour absorber les chocs en cas d'accident. Dans le domaine nautique, cette fibre est utilisée pour les voiles (cf. figure 1.9), et plus

10. Permittivité diélectrique : Capacité d'un matériau à stocker un champ électrique.

précisément pour les génois à recouvrement [11]. Dans cette structure, les fibres de Kevlar®49 sont tissées au sein d'une membrane « Exxeltech carbone ». La coupe triradiale des fibres permet l'alignement de leur direction avec l'effort soumis. La membrane reprends les efforts et augmente la stabilité de forme avec un gain de poids. D'autres applications existent mais elles ne seront pas développées ici.

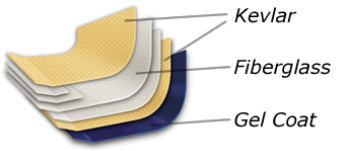


FIGURE 1.8 – Structure d'un canoë de compétition, Pinkandy®.

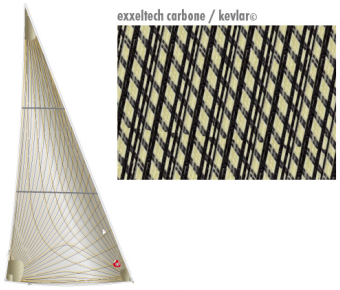


FIGURE 1.9 – Génois à recouvrement, fibres de Kevlar®49 tissées au sein d'une membrane « Exxeltech carbone ».

11. Génois : Grand foc (voile triangulaire) qui occupe la totalité du triangle avant et recouvre la grand-voile sur l'arrière.

1.2 État de l'art

Afin de comprendre au mieux les caractéristiques physico-chimiques de la fibre unitaire de Kevlar®, il est dans un premier temps nécessaire d'établir sa structure multiéchelle, notamment induite par les conditions de mise en œuvre. Néanmoins, compte tenu de la grande diversité des techniques et méthodes proposées par les auteurs, certaines interprétations diffèrent et aboutissent à des modèles microstructuraux divergents qui sont exposés. Dans un second temps, cette étude bibliographique met l'accent sur le comportement mécanique du Kevlar® ainsi que les mécanismes de micro-déformations qui y sont associés. De nombreux auteurs ont étudié le comportement longitudinal, alors que le comportement mécanique transverse, de par la difficulté de mise en place des essais et d'analyse, reste aujourd'hui très peu documenté. Seulement deux études, à notre connaissance, démontrent l'influence réciproque des sollicitations mécaniques dans les deux directions, longitudinale et radiale. Enfin, dans une dernière partie, les effets induits par l'environnement sont étudiés tels que la température ou la nature oxydante du milieu. A plus ou moins long terme, l'environnement peut altérer la structure de la fibre tout en modifiant ses caractéristiques mécaniques. Cette compréhension est essentielle pour beaucoup d'applications industrielles, par exemple lorsque le pneu atteint le sol ou lorsque le canoë est exposé à des conditions extrêmes.

1.2.1 La fibre de Kevlar®

Dans cette première partie de l'état de l'art, la structure multiéchelle est étudiée, de la macrostructure à la nanostructure. Les différentes techniques de caractérisation utilisées ainsi que le lien entre tous les travaux sont évoqués afin de mettre en lumière les résultats aujourd'hui admis mais également les hypothèses divergentes.

1.2.1.1 Éléments de mise en œuvre

Le composé Kevlar® est obtenu par la réaction de polycondensation entre le p-phénylène diamine (PPD) et le chlorure de téréphtaloyle (TCl) (figure 1.10). Cette réaction est directe : la réaction inverse n'a pas lieu. Les deux composés, mis en quantités stœchiométriques, réagissent dans leur totalité, ce qui confère une synthèse à fort rendement. Les deux composés initiaux de structure -para, monomère présenté en figure 1.11, s'organisent dans une structure en zig-zag résultant de l'encombrement stérique, contrairement aux motifs -méta. Le composé -méta, appelé Nomex®, a une masse volumique légèrement plus faible (1.38 g/cm^3) que le Kevlar® (1.44 g/cm^3), l'empilement est donc moins compact dans le Nomex®. La structure zig-zag confère au Kevlar® une grande résistance dans le sens longitudinal, tableau 1.1.

En présence d'acide sulfurique (H_2SO_4 concentré), le polymère (12-20 % en concentration) est lyotrope, c'est à dire qu'il forme spontanément des cristaux li-

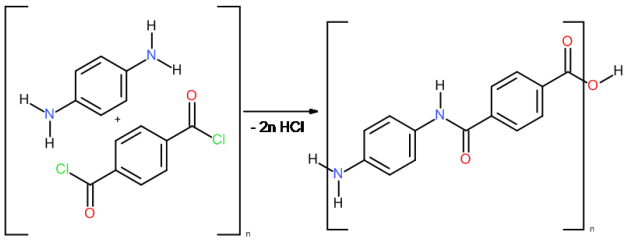


FIGURE 1.10 – Réaction de polycondensation entre le PPD et le TCl, produit : unité de répétition de longueur 12.9 Å.

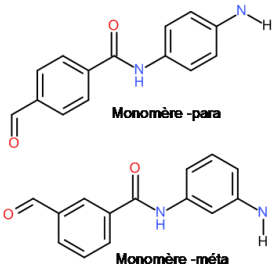


FIGURE 1.11 – Monomères -para et -méta.

quides. La voie de synthèse utilisée a été développée par Blades [Blades, 1973] et porte le nom de « Dry-jet wet spinning » traduit par « filage à voie humide en jet sec », cf. figure 1.12. Le polymère s'oriente lorsqu'il est soumis à une extrusion sous forte pression dans une filière, cette orientation est conservée après un court passage à l'air. Un trempage dans un bain de coagulation composé d'eau à 8 °C permet de figer la structure orientée en contrecarrant au mieux les processus de relaxation moléculaire [Meraldi and Ribiere, 1996]. La fibre est ensuite lavée dans un bain à 60 °C, neutralisée avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH), séchée et finalement bobinée. La fibre para-aramide ainsi produite est dite bas-module (Kevlar® 29, Twaron® et Technora®). La version haut module (Kevlar® 49 et Twaron® HM) est produite par étirement à chaud (400 °C) d'une fibre bas-module [Pinzelli, 1995]. De la fibre de Kevlar®29 à la fibre de Kevlar®149, les propriétés varient, quelques exemples sont donnés dans le tableau 1.1. Le Kevlar®29 est considéré comme le Kevlar® standard, le 49 comme Haut Module et le 149 comme Très Haut Module.

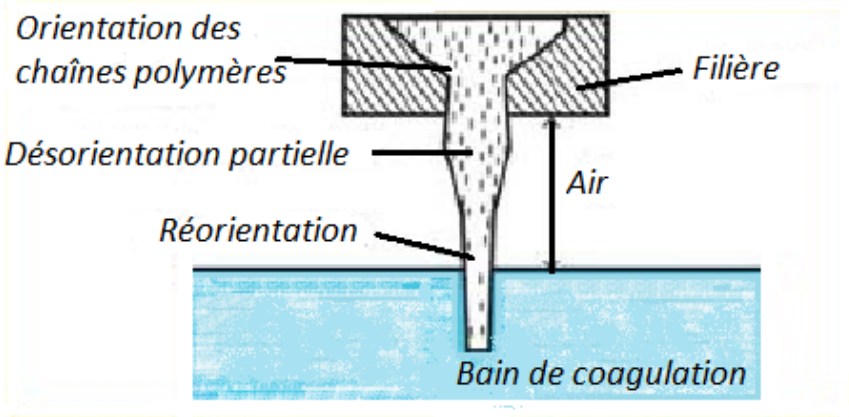


FIGURE 1.12 – Schéma du passage de la solution à travers une filière [Yang, 1993].

Lorsque la fibre sort de la filière en température, elle se refroidit rapidement et les auteurs s'accordent pour reconnaître que le processus de refroidissement confère

	Densité (g/cm^2)	Module longitudinal (GPa)	Contrainte à rupture (GPa)	Déformation à rupture (%)
Kevlar® 29	1.44	83	3.6	4.0
Kevlar® 49	1.44	131	3.6-4.1	2.8
Kevlar® 149	1.47	186	3.8	2.0

TABLE 1.1 – Caractéristiques des fibres de Kevlar®29, 49 et 149 [Yang, 1993].

des structures différentes à l'extrême surface et au cœur de la fibre. Konopasek et Hearle [Konopasek and Hearle, 1977] ont montré le rôle de la mise en œuvre dans la fabrication d'une couche à l'extrême surface. La présence de différences cœur/peau sera discutée dans la section 1.2.1.2.

Certains auteurs ont étudié la présence de résidus à la suite du processus de séchage. Penn et Larsen [Penn and Larsen, 1979] puis Morgan et Pruneda [Morgan et al., 1983] ont montré que le procédé de refroidissement plus lent en cœur favorise la présence de bouts de chaînes et d'impuretés dans le cœur de la fibre (Na_2SO_4 par exemple). Selon ces auteurs, la pression osmotique causée par ces impuretés sur l'environnement proche serait la cause de la présence de micro-vides sphériques (la porosité sera discutée à la section 1.2.1.2).

Cette mise en œuvre confère à ce polymère une forte anisotropie et une structure fibrillaire dans l'axe de la fibre [Ran et al., 2001b]. Par exemple, le module longitudinal d'une fibre de Kevlar®29 serait dix [Allen, 1987] à trente fois [Singletary et al., 2000a][Singletary et al., 2000b] plus élevé que le module transverse.

1.2.1.2 Une micro-structure complexe

La fibre de Kevlar® 29 contient 68 % de cristallinité selon Hindeleh et Abdo [Hindeleh and Abdo, 1989] et plus de 85 % selon Panar et Avakian [Panar et al., 1983]. Cette différence provient des hypothèses émises par les auteurs : domaines cistallins ou zones amorphes orientés. Compte tenu de la difficulté d'analyse, le taux de cristallinité ne sera alors pas discuté dans cette étude.

Maille cristalline

Des études de diffraction de rayons X ont permis à Rao et Waddon [Rao et al., 2001a] et Kotera et Nakai [Kotera et al., 2007] par exemple, d'expliquer la structure cristalline du Kevlar®. Le type de maille est décrit comme monoclinique (pseudo-orthorhombique en considérant $\gamma = 90\,°$), les angles [Northolt, 1974] et les paramètres de maille [Northolt and Van Aartsen, 1973] sont définis tels que :

- $\alpha = \beta = 90\,°$
- $\gamma \approx 90\,°$
- $a = 7.9\,\text{Å}$

– $b = 5.2$ Å
– $c = 12.9$ Å (aligné sur l'axe de la chaîne)

Quelle que soit la technique utilisée, le type de maille et les dimensions de la maille unitaire sont équivalents mais deux types de maille sont décrits [Northolt, 1974][Gardner et al., 1984][Haraguchi et al., 1979]. La technique de DRX a permis l'étude de ces deux conformations dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 1.2. Northolt, lors de ses études sur faisceau de fibres en 1974, a montré une maille composée de deux motifs de répétition, la structure est présentée en figure 1.13 et appelée conformation I. Dans cette structure, les chaînes sont mobiles autour de leurs axes et permettent un angle entre le plan (bc) et le groupement amide de 6 °, conformation validée par Todokoro [Hasegawa et al., 1973]. L'autre conformation [Haraguchi et al., 1979], étudiée par Haraguchi sur des films provenant de précipité en solution, peut être considérée comme une conformation I modifiée alors appelée conformation II. Cet autre type de maille a la même conformation de chaîne mais les chaînes subissent un mouvement de $[\frac{1}{2},\frac{1}{2}]$ à $[\frac{1}{2},0]$ dans le plan transverse : le plan (ab), figure 1.14. La différence majeure entre ces deux conformations se visualise au niveau du rapprochement des feuillets tenus entre eux par des liaisons -H, dans le plan (ab) [Rutledge et al., 1991].

	Conformation I [Northolt, 1974]	Conformation II [Haraguchi et al., 1979]
a (Å)	7.9	8
b (Å)	5.2	5.1
c (Å)	12.9	12.9
α,β,γ (degrés)	90, 90, 90	90, 90, 90
Groupe de symétrie	Pn	Pa
Placement des chaînes	[0,0] ;$[\frac{1}{2},\frac{1}{2}]$	[0,0] ;$[\frac{1}{2},0]$

Table 1.2 – Paramètres cristallographiques obtenus par Northolt [Northolt, 1974] et Haragushi [Haraguchi et al., 1979] concernant les deux polymorphes se trouvant au sein du Kevlar®

Liu et al. [Liu et al., 1996] ont utilisé la diffraction d'électrons d'un MET pour étudier le PPTA obtenu par la technique de CTFMP [12]. Les résultats obtenus ont été traités en utilisant les différents types de symétries afin de trouver la conformation la plus adaptée au matériau. Les paramètres cristallographiques sont proches de ceux obtenus par Haraguchi (conformation II) malgré un placement des chaînes différent : $[\frac{1}{4},\frac{1}{4}]$;$[\frac{3}{4},\frac{3}{4}]$ au lieu de [0,0] ;$[\frac{1}{2},0]$. Cette étude a permis de conclure quant à l'effet de la mise en œuvre sur l'espacement entre chaînes. On obtiendra, par exemple, différents paramètres cristallins si la synthèse a été faite via des techniques classiques de mise en forme de fibres ou bien via la technique

12. CTFMP : « Confined Thin Film Melt Polymerization », technique de polymérisation de couches minces par voie fondue.

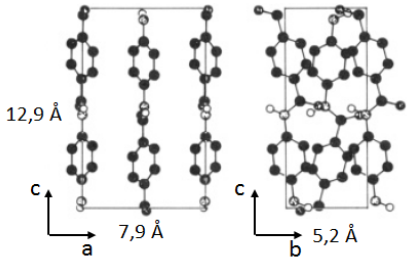


FIGURE 1.13 – Conformation I de la maille selon Northolt [Northolt, 1974].

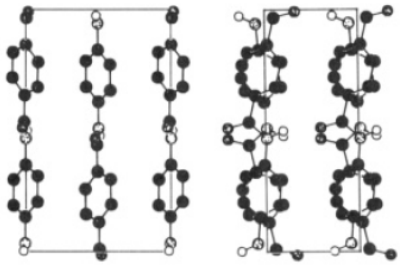


FIGURE 1.14 – Conformation II de la maille selon Haraguchi [Haraguchi et al., 1979].

CTFMP. La technique de mise en œuvre joue un rôle crucial dans l'organisation cœur/peau mais aussi dans l'organisation cristalline par l'espacement entre feuillets.

Plus récemment, Gardner [Gardner et al., 2004] a étudié la diffraction de neutrons au sein de fibres de Kevlar®. Des fibres ont été sélectivement deutérées afin de séparer les différentes zones de protons, le cycle est deutéré par contraste afin de masquer leur signal. Les clichés de diffraction obtenus des fibres deutérées et non-deutérées sont présentés en figure 1.15, les réflexions méridiennes (axe vertical sur la figure de diffraction) semblent plus intenses pour la fibre deutérée, ce qui écarte la conformation proposée par Northolt de par la forte contribution des liaisons dans les plans transverses. Des spectres de diffraction ont été simulés pour les deux modèles (figure 1.16), le modèle le plus proche des résultats expérimentaux semble être proposé par Liu et donc plus proche de la conformation II.

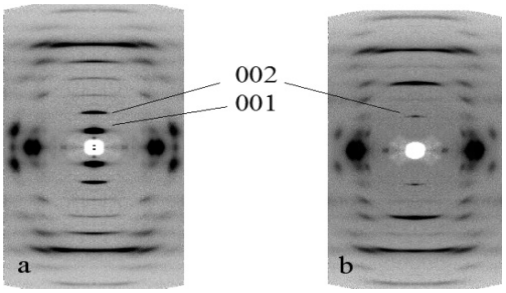


FIGURE 1.15 – Figures de diffraction de neutrons de fibres (a) deutérées (b) non-deutérées de PPTA [Gardner et al., 2004].

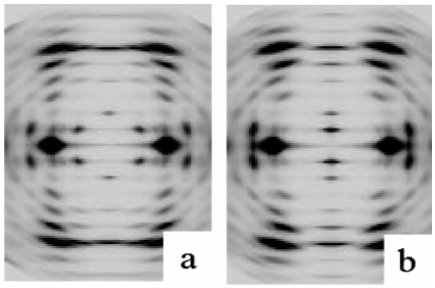


FIGURE 1.16 – Figures de diffraction simulée de neutrons de fibres deutérées utilisant le modèle de Northolt (a) et le modèle de Liu (b) [Gardner et al., 2004].

Architecture à l'échelle de la fibre

Par une mise en oeuvre maintenant classique de filage à voie humide en jet sec, l'aramide s'organise en éléments macrostructuraux allant de molécules de 2 monomères (longueur d'un monomère ou unité de répétition : 12.9 Å) à des molécules d'un grand nombre de monomères [Sawyer et al., 1993]. Ces molécules s'arrangent parallèlement grâce à des liaisons transverses secondaires : -H ou Van der Waals, figure 1.17, et forment des fibrilles orientées de 5 ° par rapport à l'axe de la fibre. Ces fibrilles mesurent 10 nm d'épaisseur et de 30 à 50 nm de longueur [Panar et al., 1983][Li et al., 1993] et définissent le caractère anisotrope de la fibre. Elles sont regroupées au sein de feuillets empilés formant une structure dense. Grâce à l'étude au Microscope Electronique en Transmission (MET) de fibres dégradées par de l'acide nitrique, des domaines longitudinaux de taille caractéristique de 600 nm ont été caractérisés. Au sein de ces domaines, des défauts d'une périodicité de 35 nm apparaissent, associés à l'espacement entre domaines (figure 1.19). Des fibrilles « liantes » représentées sont proposées par Panar et al. et pourraient être, selon eux, la contribution du matériau non-orienté caractérisé lors de leurs essais de Diffraction de Rayons X (DRX).

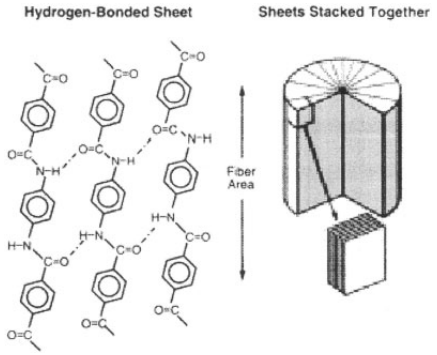


FIGURE 1.17 – Organisation structurale des fibres de Kevlar® de l'échelle moléculaire à l'échelle de la fibre [Downing and Newell, 2004].

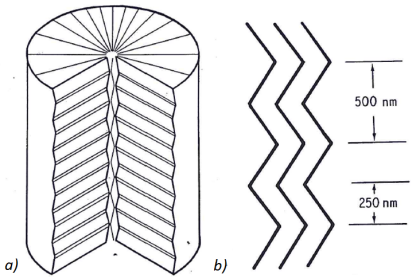


FIGURE 1.18 – a) Modèle structural en « feuillets plissés » [Dobb et al., 1977] et b) Représentation des feuillets plissés [Panar et al., 1983].

En combinant la diffusion de rayons-X aux petits angles à la microscopie électronique en champ sombre, Panar et al. [Panar et al., 1983] en ont déduit une structure en « pleated sheets » traduits comme « feuillets plissés », figure 1.18 a). Ces feuillets font entre 250 et 300 nm de hauteur chacun et sont inclinés de 170 ° les uns par rapport aux autres, comme les auteurs l'ont schématisé en figure 1.18 b). Ces derniers, en étudiant la dégradation des fibres par l'acide chlorhydrique, ont aussi remarqué une périodicité de 500 nm qu'ils expliquent par la dégradation préférentielle des zones plissées causée par les contraintes aux pliures.

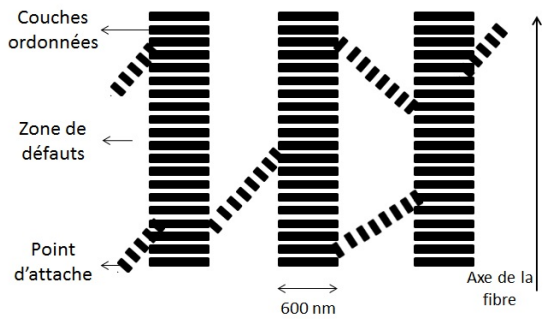


FIGURE 1.19 – Structure fibrillaire proposée par Panar et al. [Panar et al., 1983].

Ces études ont permis d'acquérir une meilleure connaissance de la structure globale de la fibre mais la composition des différentes phases sera étudiée avec l'apparition de techniques plus avancées.

Structure Cœur/peau

L'hypothèse d'une structure hétérogène fut posée dans les travaux de Yabuki et Ito en 1976 [Yabuki et al., 1976] avec un modèle précurseur de la micro-structure en coupe, figure 1.20. Dans ce modèle, la fibre est quasiment isotrope en cœur et devient anisotrope en s'éloignant du cœur. Cette interprétation est confirmée par le modèle de Panar et al. [Panar et al., 1983] représenté en figure 1.21 déterminé grâce au couplage du Microscope Electronique à Balayage (MEB) et de la microscopie optique. L'étude de la structure radiale a permis à Dobb et Johnson en 1977 [Dobb et al., 1977] de déduire les principaux paramètres structuraux de la fibre de Kevlar® :

- différents taux de cristallinité,
- différentes orientations cristallines,
- un même ordre cristallin.

Des études [Dobb and Robson, 1990] sur l'effet de la morphologie liée au processus d'élaboration sur les propriétés mécaniques ont été menées en comparant le comportement mécanique et la micro-structure de différentes fibres unitaires para-aramides. En combinant des clichés de MET et des essais de traction longitudinale sur fibre unitaire, un fort effet cœur/peau est mis en avant : une augmentation de l'épaisseur de la peau induit une chute du module longitudinal (E_L), mais augmente la résistance à la rupture (σ_R). L'épaisseur de la peau a été évaluée entre 0.3 et 1 µm [Dobb and Robson, 1990][Morgan et al., 1983]. Les paramètres cristallins diffèrent aussi du cœur à la surface. Plus le grade est élevé et plus la différence d'orientation cristalline entre le cœur et la peau est faible ; ces résultats ont été confirmés par Young et Lu [Young et al., 1992]. Riekel et al. [Riekel et al., 1999] ont montré un gradient croissant du degré d'orientation du cœur vers la peau plus marqué pour la fibre de Kevlar®29 que pour les plus hauts grades qui ont subi

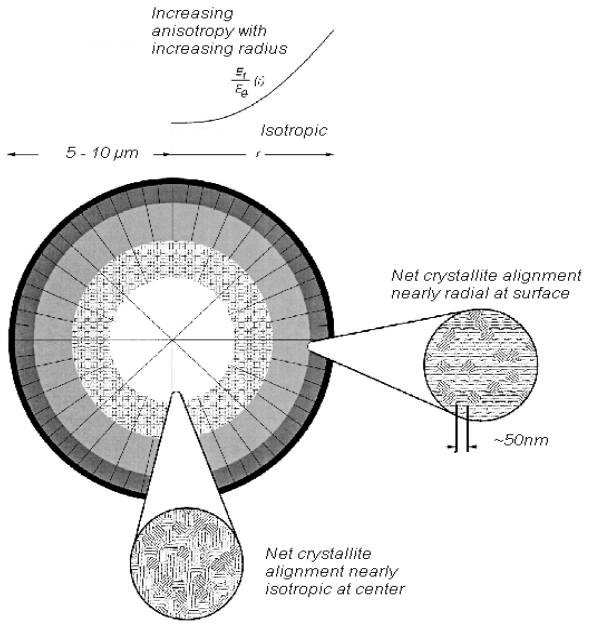


FIGURE 1.20 – Modèle de la coupe d'une fibre de Kevlar® [Yabuki et al., 1976].

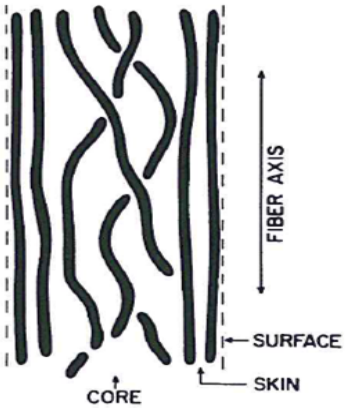


FIGURE 1.21 – Structure cœur/peau schématisée de la fibre unitaire de Kevlar® selon Panar [Panar et al., 1983].

un traitement thermomécanique. Une figure de diffraction du cœur et de la partie extérieure d'une fibre de Kevlar®149 est présentée en figure 1.22.

Cette particularité montre une structure hétérogène accompagnée d'un gradient de dynamique moléculaire : des protons « libres » situés majoritairement en surface, dépendant de la température et de la sollicitation, ainsi que des protons « contraints » situés plus vers le cœur accessibles que lors de l'élimination de la peau [Cain et al., 1991][Schadt et al., 1993a][Schadt et al., 1993b].

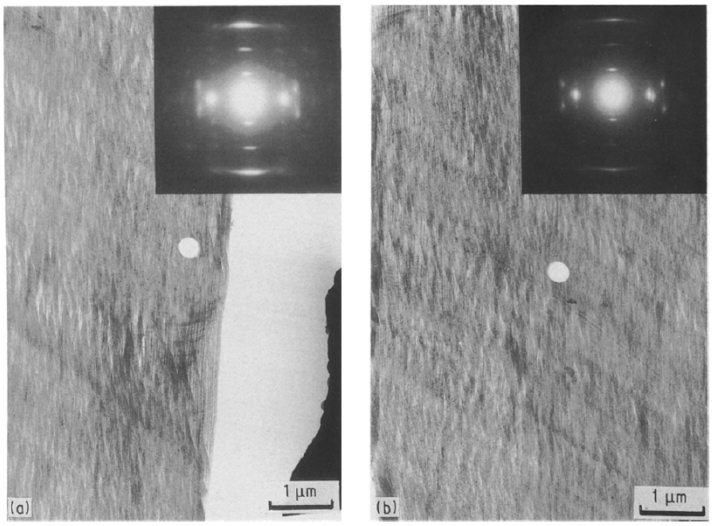


FIGURE 1.22 – Images obtenues par MET et figure de diffraction d'une zone selectionnée d'une fibre de Kevlar®149 (a) Zone située vers l'extérieur et (b) Zone située vers le cœur [Young et al., 1992].

Les travaux de Warner en 1983 [Warner, 1983], via la mesure de la biréfringence sur la coupe d'une fibre de Kevlar®, ont quantifié le gradient croissant de l'orientation allant du cœur vers l'extérieur (biréfringence allant de 0.435 en surface à 0.461 en cœur), figure 1.23. Cette différence d'orientation au sein de la fibre ne semble pas affecter le module longitudinal, le module tangent longitudinal mesuré correspond au module théorique calculé à partir du module des cristallites pour une chaîne moléculaire [Tashiro et al., 1977].

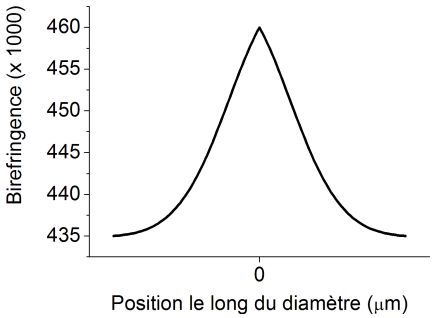


FIGURE 1.23 – Variations radiales de biréfringence sur un faisceau de fibres de Kevlar® (biréfringence vs. Position le long de l'axe c) [Warner, 1983].

Afin de mieux comprendre l'organisation de la fibre, certains auteurs ont étudié les différentes phases du matériau. Par exemple, Rao et al. [Rao et al., 2001b] [Rao et al., 2001a] et Ran et al. [Ran et al., 2001a][Ran et al., 2001b] dont les figures

de diffraction des résultats de DRX aux grands angles sur des faisceaux de fibres de Kevlar® sont représentées en figure 1.24. Les clichés obtenus ainsi que les scans méridiens sont très similaires. Malgré ces points communs, ces équipes développent deux interprétations différentes.

Rao et Waddon [Rao et al., 2001a][Rao et al., 2001b], en 2001, ont tiré de leurs résultats la présence d'une seule phase cristalline imparfaite. La phase amorphe détectée serait due à la présence de chaînes « non-linéaires » et donc de distorsion cristalline variant en fonction du grade (figure 1.25), la structure suggérée est présentée à la figure 1.26. Dans le cas de fibres à plus hauts grades, la cristallinité augmenterait par une diminution de distorsion cristalline. Cette théorie est supportée par Pauw et Vigild [Pauw et al., 2010a] qui ont, en émettant l'hypothèse de l'absence de phase amorphe, caractérisé une monophase cristalline imparfaite comportant moins de 5 % de vides.

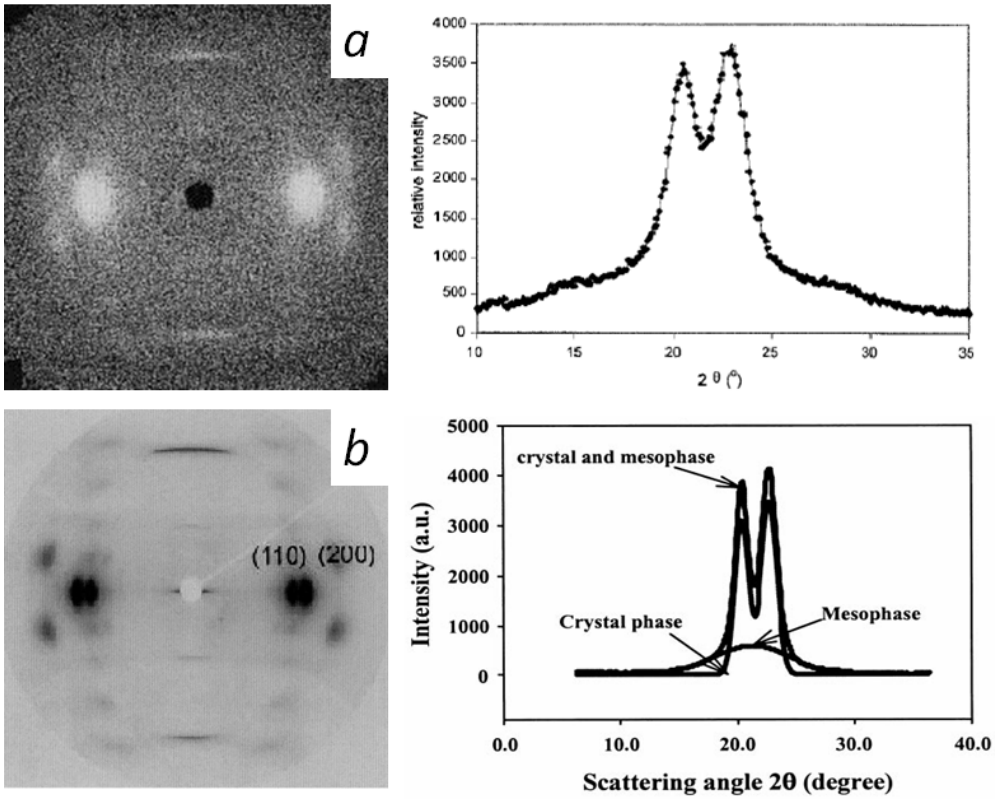


FIGURE 1.24 – Figure de diffraction 2D obtenue par WAXD de fibres de Kevlar®29 [Rao et al., 2001a] (a) et Kevlar®49 [Ran et al., 2001a] (b). Scans de diffraction par WAXD respectifs.

Quant à Ran et Zong [Ran et al., 2001b][Ran et al., 2001a], ils déduisent de leurs observations une micro-structure différente composée de plusieurs phases. Les halos

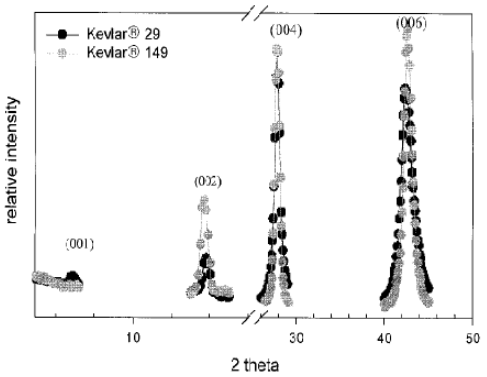


FIGURE 1.25 – Comparaison des profiles WAXD dans le plan médian des fibres Kevlar®29 et 149 [Rao et al., 2001b].

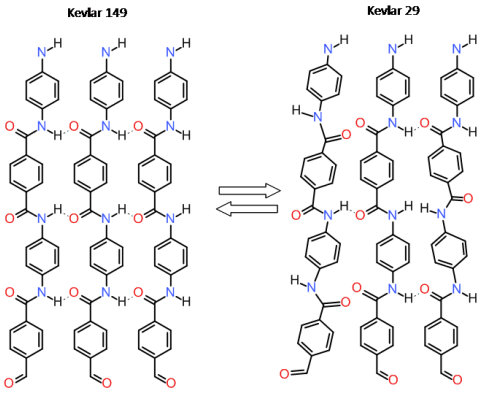


FIGURE 1.26 – Structure de la monophase suggérée des fibres de Kevlar®29 et 149 [Rao et al., 2001b].

représentent les différentes phases qu'ils ont pu quantifier en volume au sein de fibres de Kevlar®49 : 30 % de phase amorphe (associée à la peau), 20 % d'une mesophase métastable de localisation encore mal connue et 50 % de phase cristalline (associée au cœur) grâce à une méthode de déconvolution des pics présentée en figure 1.27.

Ainsi, à partir de résultats bruts similaires, les interprétations divergent quant aux différentes phases contenues dans le matériau.

Une technique récente de DRX aux petits angles permettant l'étude d'une surface de $500 \times 500\,\mathrm{nm}^2$ a été developpé dans les années 2000 par Davies, Burghammer et Riekel [Davies et al., 2005a][Davies et al., 2005b][Davies et al., 2006]. La morphologie de la fibre unitaire peut ainsi être étudiée sans découpe de la fibre, ce qui réduit les risques d'endommagement dû à la préparation de l'échantillon. Les études expérimentales combinées à des modèles de simulation s'appuyant sur la méthode Monte-Carlo ont été menées par Roth et al. [Roth et al., 2003a], le modèle le plus adapté et les paramètres obtenus ont conduit à une structure triphasique, ces résultats expérimentaux vont dans le sens de l'hypothèse d'une fibre à plusieurs phases présentées par Ran et Zong [Ran et al., 2001b][Ran et al., 2001a]. Les phases sont ici décrites comme un cœur de diamètre 1.6 µm comprenant des fibrilles désordonnées, une peau majoritairement amorphe d'épaisseur 1 µm et une mésophase représentant 40 % du volume global (ce qui est plus élevé que les 20 % de Ran et al., cette différence peut provenir de la technique de dépouillement ou de la nature de la fibre), une meilleure organisation vers l'extérieur de la fibre est mise en évidence. Des résultats très similaires furent obtenus sans l'utilisation de modèle grâce à une étude in-situ [Davies et al., 2008]. Dans la région extérieure, la structure est étirée et orientée dans l'axe de la fibre alors que dans le cœur et la phase intermédiaire, la structure comporte des régions cristallines mal-orientées les unes par rapport aux autres.

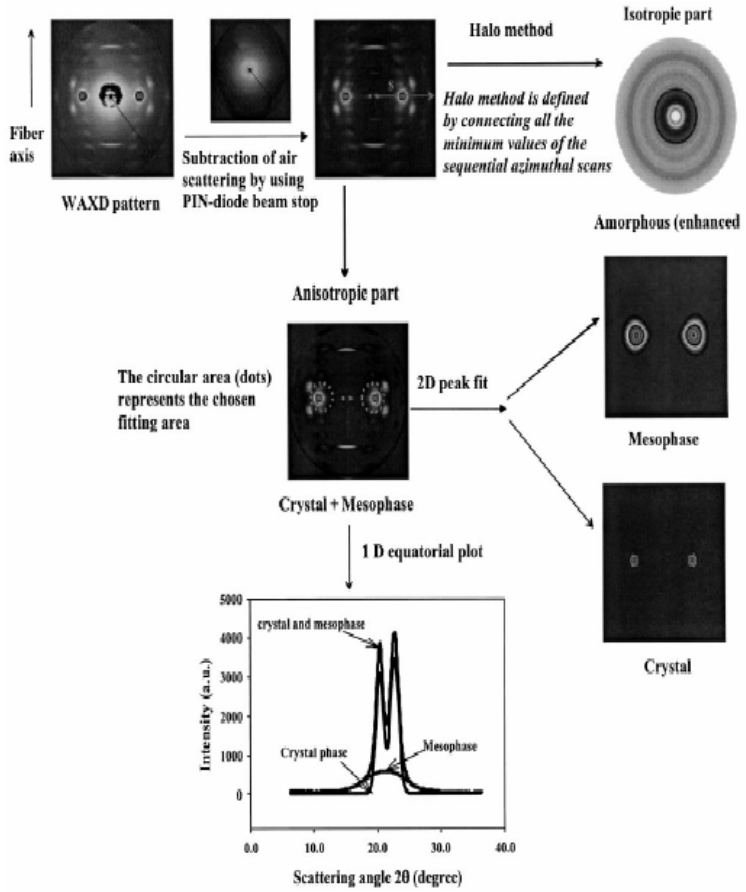


FIGURE 1.27 – Méthode de déconvolution des trois phases : cristalline, amorphe et la mésophase depuis un cliché de diffraction 2D obtenu en WAXD [Ran et al., 2001b].

Au moyen de l'IFM (« Interfacial Force Microscopy »), Graham et Mc Cague [Graham et al., 2000] ont cherché à évaluer un rapport des modules longitudinaux en compression du cœur et de la peau (tel qu'en figure 1.28) d'une fibre de Kevlar®49. Le module en compression de la peau serait cinq fois plus faible que celui du cœur.

Peu d'études ont été menées quant à la zone de transition entre la partie extérieure et le cœur de la fibre. Quelques auteurs [Morgan et al., 1983] considèrent la présence d'impuretés, d'autres de molécules d'eau piégées [Knoff, 1993] ou encore de microvides formés lors de la mise en œuvre [Dobb and Robson, 1990]. La taille de ces microvides (ou porosités) a été estimée à une dizaine de nanomètre par certains auteurs [Lee et al., 1995][Konopasek and Hearle, 1977] et autour de 15 nm de diamètre par Dobb et al., figures 1.29 et 1.30. La création des vides proviendrait du retrait des impuretés, la concentration en vides serait alors plus importante vers

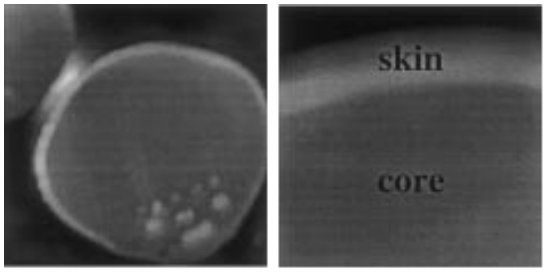


FIGURE 1.28 – (a) Image IFM 12×12 (b) Image IFM 12×12 du bord d'une fibre microtomée de Kevlar®49. Le module radial du cœur et de la peau ont été évalués respectivement à 60.8 GPa et à 13.4 GPa [Graham et al., 2000].

l'extérieur de la fibre [Dobb and Dobson, 1987], cette augmentation de porosité est interprétée en terme d'un gradient de porosité.

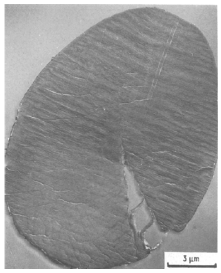


FIGURE 1.29 – Image obtenue par un MET d'une coupe transverse d'une fibre de Kevlar®149 montrant la présence d'un défaut rempli d'air [Dobb et al., 1992].

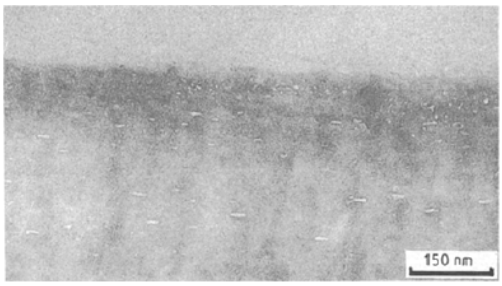


FIGURE 1.30 – Image obtenue par un MET d'une coupe longitudinale d'une fibre de Kevlar®149 préalablement irradiée d'ultraviolet. Une couche entière de 15 nm a été détruite afin de mettre en évidence la présence de vides [Dobb et al., 1992].

Li et Allard [Li et al., 1983] ont étudié la micro-structure de la fibre de Kevlar®49 par bombardement d'ions secondaires de la partie extérieure de la fibre, permettant alors l'étude du cœur. Celui-ci est composé de couches très compactes perpendiculaires à l'axe de la fibre qui semblent être composées de « rod shaped » cristallites (diamètre = 50 nm), certaines cristallites pouvant même traverser plusieurs couches ainsi que les plans de défauts décrits par Morgan et Pruneda [Morgan et al., 1983]. Cette théorie de « rod shaped » [13] cristallites est en accord avec les travaux de Northolt [Northolt and Van Aartsen, 1973] qui ont montré

13. « Rod shaped » : en forme de baguette.

des chaînes de type « rigid rod » [14] (aucune rotation possible). Cette forme de cristallites allongée et anisotrope confère au matériau un alignement préférentiel dans une direction. Cette structure est la plus commune en ce qui concerne les polymères synthétisés par cristaux liquides.

Les études de Panar et al. [Panar et al., 1983] et de Morgan et Pruneda [Morgan et al., 1983] la même année ont permis d'établir une organisation quant aux bouts de chaînes. En utilisant la DRX aux grands angles, Panar et al. ont calculé une taille apparente de cristallite (TAC) dans la famille de plans (00l) (axe longitudinal) de 80 nm. Cette longueur ne reflète pas la périodicité longitudinale obtenue dans ce même papier (35 nm). Les auteurs expliquent la non-concordance de la TAC et de la périodicité longitudinale par une distribution aléatoire des bouts de chaînes, aucun plan transverse ne regrouperait les bouts de chaînes, d'où la structure présentée en figure 1.31.

Grâce à une étude au MEB du faciès de rupture d'une fibre attaquée à l'acide chlorhydrique, Morgan et Pruneda [Morgan et al., 1983] ont remarqué une structure différente entre le cœur et la peau. En étudiant la topographie du cœur et en y découvrant des périodicités de 200-250 nm, ils sont arrivés à la conclusion de la concentration de bouts de chaînes dans un plan transverse entre feuillets, structure représentée en figure 1.32. La concentration de bouts de chaîne au sein d'une coupe au niveau d'un plan de défaut est représentée en figure 1.33 [15].

Lors de l'étude topographique, la taille des cristallites est déterminée et leur forme est supposée, les cristallites sont associées à des cylindres de 60 nm d'épaisseur, le modèle de l'organisation est schématisé en figure 1.34.

En conclusion, les différentes études s'accordent sur les points suivants. La structure de la peau est très orientée et peu cristalline, elle est composée de domaines orientés avec des bouts de chaînes distribués aléatoirement. En cœur, la structure est caractérisée par la présence de domaines cristallins avec une plus grande concentration de bouts de chaînes, la structure globale est alors moins orientée en cœur. La peau est aussi décrite comme un matériau « réticulé » [16] qui servirait alors de barrière lors de traitements chimiques [Jiang et al., 1995] ou de traitements thermiques [Downing and Newell, 2004].

Le schéma récapitulatif en figure 1.35 propose une description de la fibre d'après les informations présentées dans la littérature.

14. « Rigid rod » : baguette rigide.

15. La concentration des bouts de chaînes dans un même plan de défauts a été publié en mars 1983 [Morgan et al., 1983] -article cité 123 fois dans la littérature- dans le même journal que la conclusion antagoniste declarant des bouts de chaînes distribués aléatoirement publié en avril 1983 [Panar et al., 1983] -article cité 166 fois dans la littérature-.

16. Un matériau « réticulé » est définit ici comme un matériau comportant des domaines reliés entre eux.

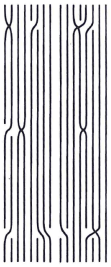


FIGURE 1.31 – Modèle de l'organisation des bouts de chaînes selon Panar et al. [Panar et al., 1983].

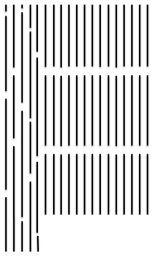


FIGURE 1.32 – Modèle de l'organisation des bouts de chaînes dans la structure cœur/peau selon Morgan et Pruneda [Morgan et al., 1983].

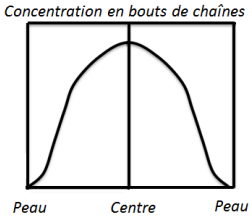


FIGURE 1.33 – Distribution des bouts de chaîne dans la direction transverse dans un plan de défauts [Morgan et al., 1983].

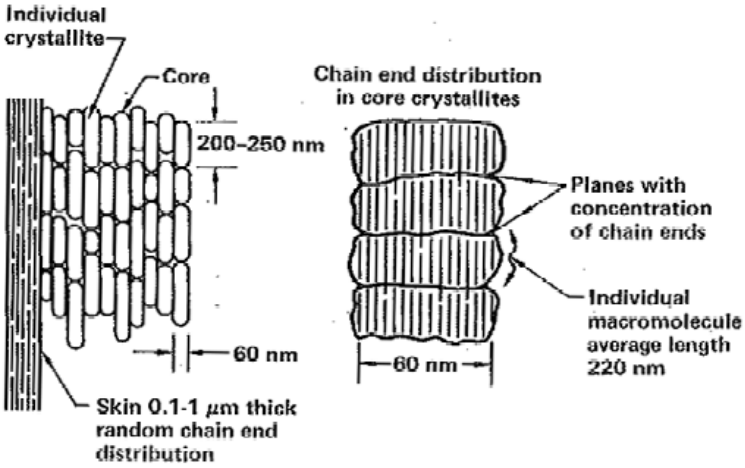


FIGURE 1.34 – Modèle de l'organisation interne de la fibre [Morgan et al., 1983].

1.2.2 Comportement mécanique de la fibre de Kevlar®

Comme étudié dans le chapitre 1.2.1, la fibre para-aramide présente une forte anisotropie et les propriétés mécaniques dans les différentes directions sont donc traitées séparément. Beaucoup d'études traitent de la réponse mécanique du filament ou du toron, beaucoup moins d'études portent sur la fibre unitaire. Une première partie contient l'étude du comportement longitudinal ainsi que l'étude des micro-mécanismes de déformation. Une seconde partie présente l'essai de compression transverse avec son analyse théorique et les hypothèses émises pour le dépouillement analytique, puis les essais expérimentaux provenant de la littérature sont reportés. Enfin, dans une dernière partie, une étude biaxiale est présentée.

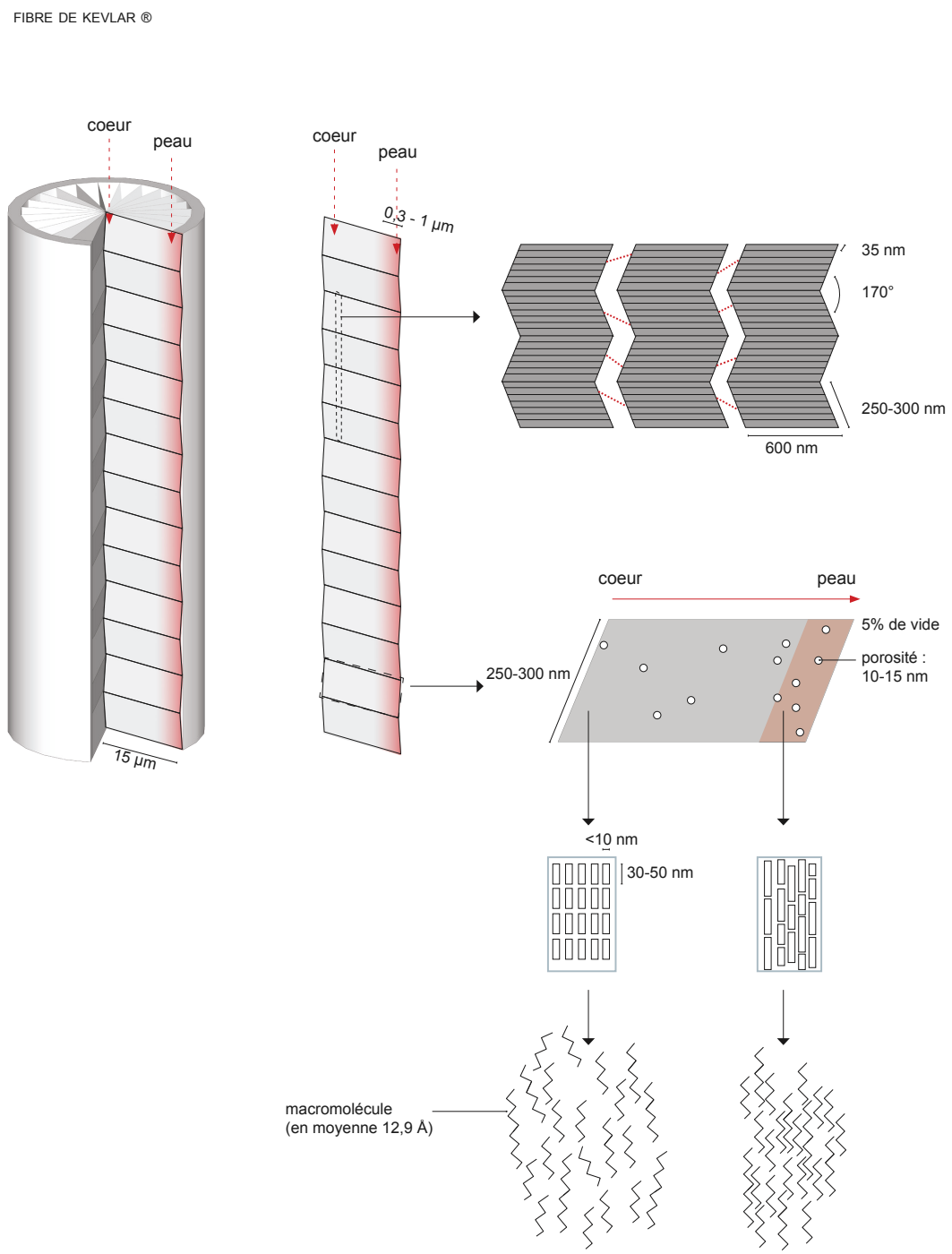


FIGURE 1.35 – Schéma récapitulatif de la structure de la fibre de Kevlar®.

1.2.2.1 Comportement mécanique longitudinal

Les chaînes para-aramides n'étant pas parfaitement orientées par rapport à l'axe de la fibre, elles peuvent se réorienter davantage et ainsi, comme le montrent Kotera et Nakai [Kotera et al., 2007], le module tangent lors d'un essai de traction peut augmenter de plus de 10 % en fonction des chargements mécaniques. Cette rigidification est discutée plus tardivement dans cette section. En traction monotone, différents grades de Kevlar® conduisent à des modules tangents avant rupture équivalents, le gradient d'orientation au sein de la fibre a tendance à disparaître [Riekel et al., 1999].

Laffitte, lors de sa thèse [Lafitte, 1981], a étudié l'effet de la sollicitation cyclique à différents niveaux de charge maximale et amplitude sur une fibre de Kevlar®29. En considérant une charge maximale pouvant atteindre 83 % de la charge à rupture σ_R, Laffitte rend compte d'une augmentation du module plus importante lorsque la charge appliquée est plus élevée indépendamment de l'amplitude. Lors du cyclage, le module tangent mesuré en pied de courbe augmente lors des dix premiers cycles puis se stabilise autour de 140 % du module tangent initial.

Laffitte et Bunsell [Lafitte and Bunsell, 1982], après avoir montré l'effet des charges maximale et minimale appliquées sur le temps de vie de la fibre lors d'une sollicitation cyclique, ont cherché à comparer le temps de vie d'une fibre qu'elle soit sollicitée en fatigue ou en fluage et à associer ces tendances à des phénomènes de rupture. Par exemple, cycler une fibre de Kevlar®29 entre 0 et 25 g ($\approx$ 50 % σ_R) pendant 107 cycles engendre une rupture systématique alors qu'un essai de fluage à 25 g pendant une durée équivalente d'essai n'engendre que 75 % de rupture. Ils ont donc développé une hypothèse quant aux mécanismes de déformation. Un mécanisme d'endommagement par fluage serait prédominant à des temps courts alors qu'aux temps longs, les mécanismes de fatigue deviennent prédominants, d'où la phase d'accélération se traduisant par la rupture de pente des courbes de Wöhler en figure 1.36.

Des essais sur corde par Guimaraes et Burguoyne ont montré que la pré-tension joue un rôle crucial dans la déformation de la fibre lors d'un essai de fluage car elle induit l'orientation des chaînes [Guimaraes and Burgoyne, 1992]. Pour atteindre la rupture lors d'un essai de fluage, il faut appliquer 73 % σ_R à la corde pendant 100 ou 150 jours. Il serait néanmoins difficile de revenir au comportement de la fibre unitaire à partir des résultats sur corde. Une loi sur le fluage a été déterminée par Giannopoulos et Burgoyne [Giannopoulos and Burgoyne, 2012] permettant de calculer le temps de vie (t_r en heure) en fonction de la charge appliquée (P en % de la force à rupture), cette expression est donnée par l'équation 1.1.

$$\log(t_r) = 15.86 - 0.17 \times P \tag{1.1}$$

Les essais de fluage et de fatigue ont plus récemment été étudiés par Rao et Farris [Rao and Farris, 2008a] sur des faisceaux de fibres de Kevlar®49. Lors d'un essai de fatigue sur faisceaux, ils parlent eux aussi d'un stade d'accélération, présent

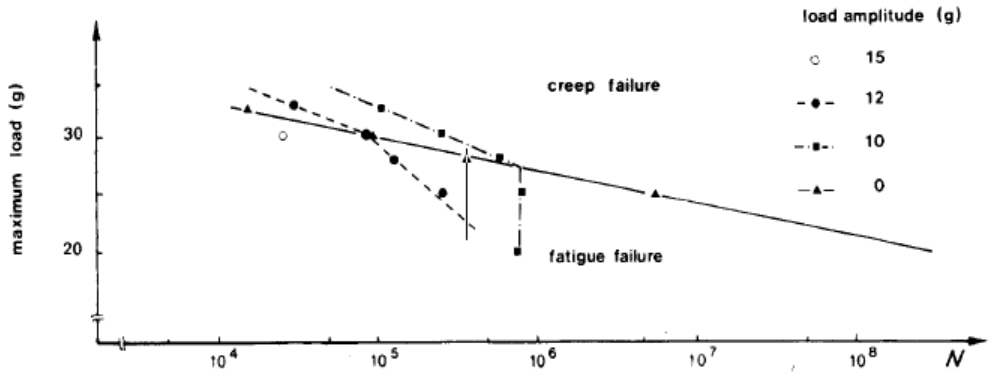


FIGURE 1.36 – Courbes de Wöhler, effet de l'amplitude et de la charge maximale appliquée en fatigue ou en fluage sur la durée de vie d'une fibre unitaire de Kevlar®29 ; ligne continue : fluage, lignes pointillées : fatigue [Lafitte and Bunsell, 1982].

à différents nombres de cycles selon la contrainte appliquée dû à la rupture des fibres les plus fragiles. Lors d'un essai de fluage présenté en figure 1.37, ils ont montré que si le faisceau contient moins de fibres, le fluage tertiaire est plus court, l'hypothèse la plus probable est un effet similaire à la rupture en fatigue : quel que soit le type de sollicitation, le faisceau de fibres rompt toujours à une déformation critique autour de 3.2 % et la déformation à rupture est fortement liée à la force à rupture. Ils supposent alors que le fluage tertiaire n'apparaîtrait pas dans le cas d'un essai de fluage de fibre unitaire. Cette interprétation s'accorde avec les observations de Laffitte [Lafitte and Bunsell, 1982] qui associent la phase d'accélération à un processus de rupture en fatigue sur la fibre unitaire. Le fluage secondaire, pendant lequel la déformation varie linéairement avec le temps de maintien, est associé aux modifications structurales de la fibre unitaire.

Lors d'essais de fluage, l'orientation des cristallites est vérifiée par l'augmentation du module longitudinal à la suite d'un essai de fluage à plus de 60 % σ_R [Ericksen, 1985], plus le module tangent longitudinal est élevé et plus la déformation résiduelle est importante. En revanche, un maintien à 40 % σ_R pendant 90 jours à l'air n'affecte pas les propriétés mécaniques de mèches de Kevlar®29.

Burgoyne et Alwis [Burgoyne and Alwis, 2008] ont étudié la relaxation d'un faisceau de fibres de Kevlar® à la suite d'un essai de fatigue à différents niveaux de charge, le coefficient de relaxation λ[17] mesuré est dépendant de la contrainte appliquée lors de la fatigue. Si cette dernière est inférieure à 50 % σ_R, λ varie, alors qu'au delà de 50 % σ_R, λ est stable. La contrainte seuil d'un essai de fatigue sur faisceau de fibres est évaluée à 50 % σ_R. Ces auteurs ont aussi montré [Alwis and Burgoyne, 2008] que les énergies d'activation du matériau étaient

17. Coefficient de relaxation λ : $\frac{\sigma_t}{\sigma_0}$, contrainte mesurée à un temps t sur la contrainte appliquée initialement (GPa).

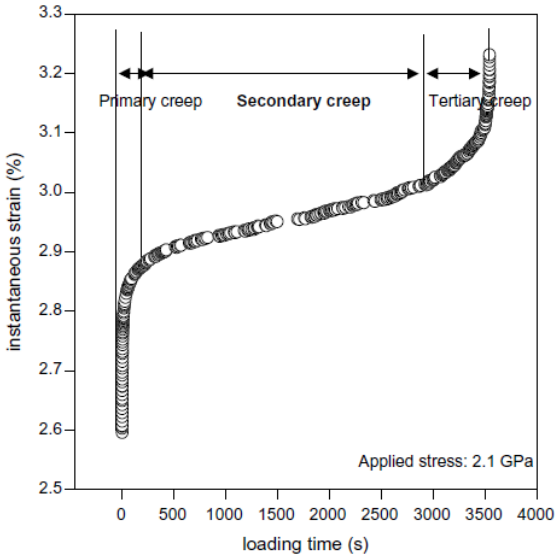


FIGURE 1.37 – Courbe représentative d'un essai de fluage à la rupture sur faisceau de fibres de Kevlar®29 [Rao and Farris, 2008a].

proches que le faisceau de fibres soit sollicité en fluage à 50 % ou à 70 % σ_R, les auteurs en déduisent donc des modifications structurales similaires.

Topologie de rupture

Avant de s'intéresser aux micro-mécanismes de déformation, on s'intéressera aux morphologies de rupture suite à différentes sollicitations mécaniques. Laffitte et Bunsell [Lafitte and Bunsell, 1982] ont montré que la rupture causée par différents types de sollicitations (fatigue, traction monotone ou fluage) amène des faciès de rupture similaires et la surface de la fibre sur la longueur de jauge est affectée de la même manière. Tout en restant indépendant du type d'essai, Yang [Yang, 1993] a mis en avant trois différents types de fracture décrits ci dessous. Les faciès de rupture de ces modes lors d'essais de traction de fibres unitaires de Kevlar®49 [Hodson et al., 1983] sont représentés en figure 1.38. Une statistique de rupture au sein de faisceaux de fibres a été menée [Languerand et al., 2009] mais seulement deux types de rupture sont visibles, les fibres présentant une rupture prématurée ne sont pas visibles. Les différences de comportement selon la vitesse de déformation ne sont pas dues à un changement de mécanisme de déformation intrinsèque de la fibre unitaire mais plutôt aux effets de structure du faisceau (disparité des résistances à rupture, mauvais alignement des fibres ou encore la friction entre fibres). Les modes de rupture sont décrits ci-dessous :

- Image a) : Rupture par propagation transverse de la zone de peau et de cœur au même niveau perpendiculairement à l'axe de la fibre (associée à une rupture localisée : « pointed break »), 20 % : souvent lors d'essais dynamiques.
- Image b) : Rupture par propagation biaxiale de la zone de cœur et de peau engendrant une fibrillation (accompagnée du glissement des chaînes et d'une modification du diamètre sur la longueur d'endommagement : « fractured break »), 80 % : souvent lors d'un essai quasi-statique.
- Image c) : Rupture en deux temps : Propagation transversale d'un défaut dans une zone locale de peau puis sa propagation longitudinale dans la zone de peau : « Excoriation » [18] hélicoïdale de la peau (associée à la présence de défauts engendrant une rupture prématurée et au cisaillement engendré par l'espacement irrégulier des fibrilles au sein de la fibre [Dobb et al., 1977], pas de modification du diamètre : « kink and break »), 0 %.

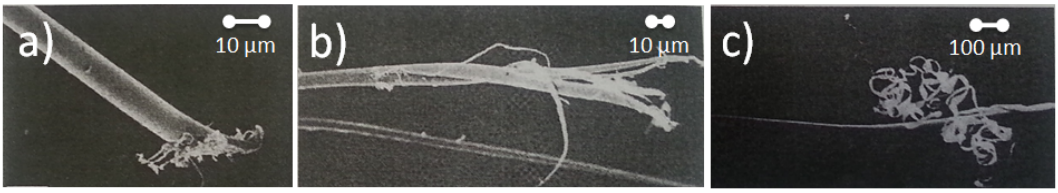


FIGURE 1.38 – Modes de rupture d'une fibre de Kevlar®49 lors d'un essai de traction monotone ; a) : Rupture par propagation transversale, « pointed break » , b) : Rupture par propagation biaxiale, « fractured break » , c) : Rupture par « excoriation », « kink and break » [Hodson et al., 1983][Yang, 1993].

En considérant le modèle présenté en figure 1.32 et en étudiant les faciès de rupture, Morgan et Pruneda [Morgan et al., 1983] ont montré que la propagation des fissures s'effectuait transversalement à travers les zones de défauts dans le cœur ; puis la fissure se propage dans la peau par la rupture de liaisons transverses qui demandent moins d'énergie que les liaisons covalentes pour se rompre (figure 1.39). On pourra faire l'analogie avec la « rupture intergranulaire » des métaux, c'est à dire lorsque la rupture s'établit aux « joints de grain ».

Lors de la rupture d'une fibre de Kevlar®49 en traction, les chaînes moléculaires qui rompent avant la rupture catastrophique sont en trop faible quantité pour être détectées par résonance paramagnétique d'électrons (e.p.r.) [Brown et al., 1984], ces ruptures représentent moins de 5 % de la quantité totale de rupture. La rupture lors d'un essai de fluage a une énergie d'activation de $0.35\,\mathrm{MJ\,mol^{-1}}$ ce qui correspond à la rupture des liaisons les moins rigides du squelette carboné : les liaisons C−N [Wu et al., 1988].

Konopasek et Hearle [Konopasek and Hearle, 1977] par des caractérisations MEB de fibres unitaires, puis Lee et al. [Lee et al., 1995], par une caractérisation

18. Excoriation : Écorchure superficielle.

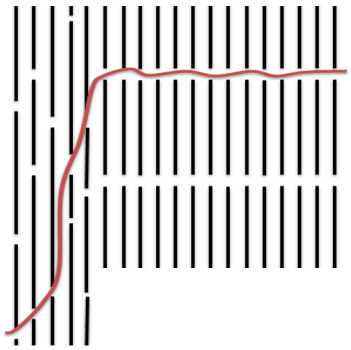


FIGURE 1.39 – Propagation d'une fissure dans les zones de défauts selon Morgan et Pruneda [Morgan et al., 1983].

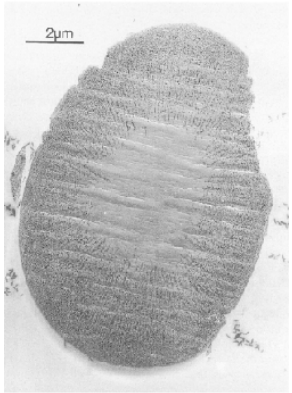


FIGURE 1.40 – Image MET prise en champ clair montrant la distribution des microvides plus importante vers l'exterieur dans la fibre de Kevlar®981 [Dobb et al., 1992].

SAXS d'un composite Kevlar®49/Epoxy, ont proposé des mécanismes quant à la propagation des fissures. Ces études s'accordent sur la présence de concentration de contraintes en cisaillement au niveau des microvides ($\approx 10\,\text{nm}$) engendrant leur coalescence. Dobb et Robson [Dobb et al., 1992] ont aussi évalué une grande contribution de la présence de cavités dans le processus de rupture. En obtenant des images MET de la structure hétérogène de la fibre para-aramide (figure 1.40), les auteurs ont vu apparaître des cavités influant sur les propriétés mécaniques (figure 1.29). Grâce au suivi de la concentration en radicaux lors d'une sollicitation, Brown et al. [Brown et al., 1984] ont mis en évidence deux processus qui, couplés, engendrent la rupture : le glissement des chaînes et la rupture des chaînes traversantes des zones concentrées en bouts de chaînes.

Micro-mécanismes de déformation

Très tôt, Dobb et al. [Dobb et al., 1979] ont fait un parallèle entre la microstructure et les propriétés mécaniques. Ainsi, les modules longitudinaux élevés ($\approx$ 100 GPa) sont liés à :

- Une configuration étendue des molécules avec un angle d'inclinaison faible,
- Des groupements phenyl reliés en -para le long des chaînes principales,
- La planéité des groupements amides permettant la formation de feuillets rigides reliés entre eux par des liaisons -H,
- L'ordre cristallin et l'orientation cristalline élevée.

Pour mieux comprendre les mécanismes fondamentaux pilotant les propriétés mécaniques, quelques auteurs ont utilisé la DRX [Northolt, 1974][Dobb et al., 1979], la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)[Schaefer et al., 1995] et plus récemment, la technique de spectroscopie Raman [Young et al., 1992][Marcellan et al., 2004] [Andrews and Young, 1993] [Andrews et al., 1993].

Schaefer et Schadt [Schaefer et al., 1995] ont montré, grâce à de la RMN du proton, que 25 % des protons sont favorables au réarrangement à température ambiante sous une déformation de 55 % de la déformation à rupture (ce qui correspond à la contrainte mesurée lors des essais en sollicitation [Burgoyne and Alwis, 2008]). Dobb accompagné de Robson [Dobb and Robson, 1990] a montré l'effet de la microstructure sur les propriétés mécaniques. Alliant MEB, MET, DRX et essais de traction monotone sur des fibres unitaires de Kevlar® de différents grades, ils ont démontré qu'une zone de peau (zone la plus poreuse de la fibre) plus épaisse confère au matériau une meilleure résistance mais un module longitudinal tangent plus faible.

Ils ont aussi montré que la taille apparente latérale des cristallites évoluait de 4.5 nm pour le Kevlar®29 à 9.1 nm pour le 149, le module est donc couplé à la taille des cristallites, phénomène aussi observé par Hindeleh et al. [Hindeleh et al., 1984].

En 1992, Dobb, Robson et Park [Dobb et al., 1992] ont étudié l'effet des microvides sur la résistance mécanique en traitant la fibre par du sulfure d'argent, agent de contraste capable de remplir les microvides majoritairement situés en peau. Ils ont ainsi montré que plus il y avait de micro-vides en surface (et donc plus la peau est épaisse), plus la résistance est élevée, sans aucune influence cependant sur le module longitudinal.

Young et Lu [Young et al., 1992] ont mis en place des essais de microscopie Raman afin d'étudier l'orientation moléculaire et son influence sur certains paramètres mécaniques. Cette technique est utile pour mesurer la déformation moléculaire dans les fibres aramides car les déplacements des bandes vibrationelles sont reliés à la déformation des liaisons. En utilisant différents grades de fibres para-aramides, ils ont mis en évidence que, plus le module élastique longitudinal est grand, moins le matériau se déforme pour atteindre le même déplacement des modes de vibrations obtenus par la microscopie Raman. Sachant que le déplacement des modes est lié

à l'étirement des chaînes, plus le module est élevé (l'étirement des chaînes est alors limité) et moins les réarrangements sont possibles. Si l'on considère deux fibres de modules très différents (67 GPa et 161 GPa), les décalages d'une même bande sont équivalents mais le déplacement macroscopique est moins important lorsque la fibre a un plus haut module, figure 1.41. Le déplacement des modes est directement lié au module de la fibre alors que la force à rupture est principalement contrôlée par l'orientation moléculaire. Ainsi, σ_R peut être réduite par la présence d'une portion de fibre très orientée.

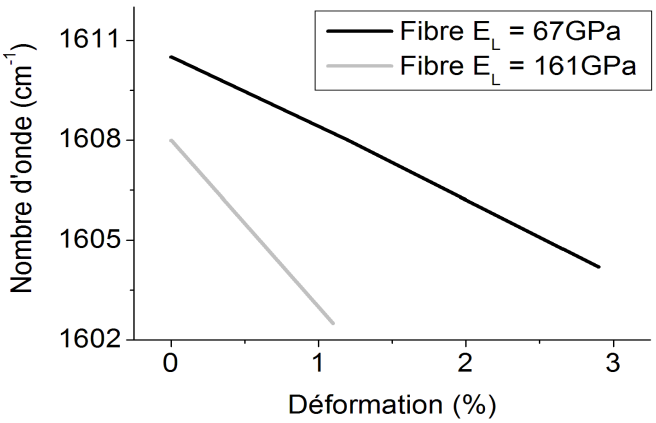


FIGURE 1.41 – Dépendance de la position du pic à 1610 cm^{-1} pour une fibre d'un module de 67 GPa et 161 GPa [Young et al., 1992].

Rao et Farris [Rao and Farris, 2008b][Rao and Farris, 2008a], dans un article présenté dans la section 1.2.1.2, ont montré par WAXD que la fibre de Kevlar® contient des défauts et des molécules d'eau. Une fois évaporées, elles permettent un réarrangement des chaînes grâce à un degré de liberté plus important engendrant une meilleure orientation globale. Ainsi Rao et al. [Rao et al., 2001b] rapportent que le module des fibres est fortement lié à l'orientation des cristallites mais aussi à la perfection cristalline. Comme le montre la figure 1.42, meilleure est la perfection cristalline (plus le paramètre de paracristallinité [19] est faible, directement lié à la mesure de TAC) ou plus l'orientation est bonne (Angle d'orientation ϕ_{200} faible), plus le module est élevé. La relation entre le module longitudinal et la structure cristalline des fibres a été mise en évidence par Rao et al. [Rao et al., 2001b] mais l'étude de Northolt et Van Aarsten [Northolt and Van Aartsen, 1977] avait déjà montré la corrélation entre le module et l'angle d'orientation grâce aux modèles de mécanique moléculaire.

19. La notion de paracristallinité prend en considération que la dimension des mailles cristallines et que la distribution de la densité électronique varient d'une maille à l'autre, il permet alors de calculer la taille réelle des cristallites[Derombise, 2009].

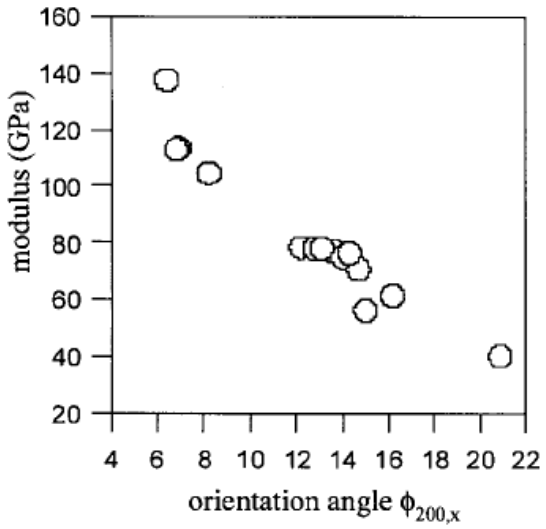


FIGURE 1.42 – Variation du module longitudinal selon les paramètres cristallins : (gauche) Angle d'orientation et (droite) Paramètre para-cristallin en fonction du module longitudinal [Rao et al., 2001b].

Northolt et Van Aartsen [Northolt and Van Aartsen, 1973] ont montré, grâce à des expériences de DRX, que la cristallinité évolue fortement lorsque la fibre est sollicitée jusqu'à atteindre un stade où la phase la moins dense, appelée amorphe, n'est plus visible. Plus le cœur et la peau ont des structures similaires, plus le degré d'orientation cristalline est grand (petit 2θ) et plus le module de la fibre unitaire est élevé [Young et al., 1992]. Lors d'un essai de traction monotone, la fibre de Kevlar® se rigidifie, le module tangent à l'origine est différent du module obtenu à plus forte contrainte [Burgoyne and Alwis, 2008], la figure 1.43 montre cet effet sur un faisceau de fibre de Kevlar®49 [Chambers, 1986] avant l'adoucissement dû à la rupture de certaines fibres contenues dans le toron, la figure 1.44 présente cette même tendance sur une fibre unitaire de Kevlar®49 [Kotera et al., 2007]. Cette tendance apparaît autour de 40 % de la contrainte à rupture [Burgoyne and Alwis, 2008].

L'augmentation de l'orientation lors d'une sollicitation s'accompagne de l'étirement des chaînes et de leur rotation [Chailleux and Davies, 2003]. L'angle d'orientation diminue, et lorsqu'on augmente la température (au-delà de la T_g), une distorsion cristalline apparaît due à la présence de bouts de chaînes et donc de chaînes « non-linéaires » [Rao et al., 2001a][Rao et al., 2001b]. L'orientation semble augmenter lorsqu'un faisceau de fibres de Kevlar®49 est sollicité dans le sens longitudinal jusqu'à une déformation de 4 %, mais au-delà, l'orientation diminue du fait du désalignement des fibres rompues [Ran et al., 2001b][Ran et al., 2001a]. Jusqu'à 3 % de déformation, le pourcentage de mésophase augmente alors que le pourcentage d'amorphe chute. Jusqu'à 2 % de déformation, la longueur des fibrilles diminue, puis au-delà de 2 % la longueur des fibrilles augmente.

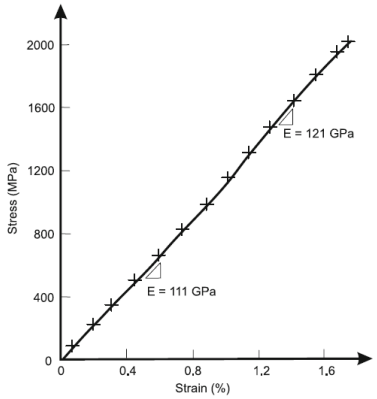


FIGURE 1.43 – Courbe Contrainte-Déformation du faisceau de fibres de Kevlar®49 [Chambers, 1986].

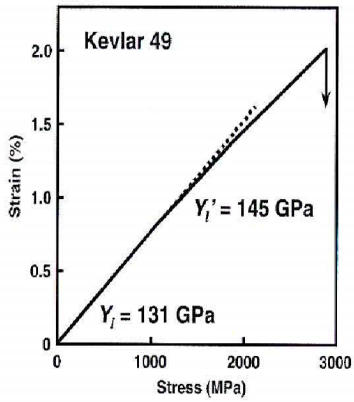


FIGURE 1.44 – Courbe Déformation-Contrainte d'une fibre de Kevlar®49 [Kotera et al., 2007].

D'autres auteurs [Schaefer et al., 1995] après une étude sur faisceaux de fibres par DRX et par RMN, ont montré l'influence de la tension longitudinale sur des mouvements moléculaires tels que des « fast flipping » ou « ring flipping », phénomène permettant aux cycles d'être interchangeables par rotation et donc de ne pas avoir le même encombrement stérique malgré des formes équivalentes. Ces observations viennent enrichir l'image de réorganisation par des changements d'orientation des chaînes.

Lorsqu'une déformation mécanique est appliquée, la biréfringence augmente [Yang et al., 1987], les auteurs associent cette augmentation à l'évolution de la structure à l'échelle macroscopique ($300 - 600\,\text{nm} \equiv$ ordre de grandeur de la taille d'une fibrille). A faibles déformations, même si le module tangent est équivalent, les espèces macroscopiques tels que les « feuillets plissés » ou les fibrilles sont sollicitées. A plus grandes déformations, les cristallites se réorientent amenant la rupture de la fibre.

Northolt, en combinant les résultats de différentes études [Northolt, 1980] [Northolt and Van Der Hout, 1985][Northolt et al., 1995], a proposé un mécanisme de déformation piloté par deux phénomènes majoritaires :

- L'élongation des cristallites : phénomène réversible gouvernant la montée en charge,
- La rotation des cristallites : phénomène partiellement réversible dirigée par les liaisons de faibles énergies entre chaînes adjacentes. Phénomène apparaissant lors du fluage et gouvernant les mécanismes à grands niveaux de déformation [Ericksen, 1985].

La composante réversible de la rotation des cristallites est expliquée par Ericksen [Ericksen, 1985] comme une « élasticité retardée » (traduction de « delayed elas-

ticity »), selon laquelle les liaisons de faibles énergies passent d'une position initiale stable à une autre position stable. Quant à la déformation irréversible, elle serait attribuée à une réduction de la cohésion transverse c'est à dire, du nombre de sites de formation des liaisons -H.

1.2.2.2 Comportement mécanique transverse

D'un point de vue mécanique, il est difficile de quantifier l'anisotropie d'une fibre de manière expérimentale du fait des faibles dimensions transversales. L'essai de compression transverse est une alternative à un essai de traction impossible à réaliser. En exerçant une compression radiale sur la fibre et en faisant en première approche l'hypothèse d'une symétrie de comportement en traction/compression, il est possible d'obtenir certaines caractéristiques mécaniques transverses. L'exploitation de cet essai multi-axial est complexe et nécessite des méthodes de dépouillement analytique ou numériques appropriées. Cet essai est défini comme multi-axial car la compression transverse induit une traction dans le plan équatorial.

Théorie d'un essai de compression transverse

Les essais de compression transverse de cylindre ou fibre sont souvent appelés Essais Brésiliens ou SFTCT dans la littérature anglophone pour « Single Fibre Transverse Compression Test ». Cet essai consiste à placer un cylindre plein entre deux plaques planes et de le compresser diamétralement comme présenté en figure 1.45. Les premières études théoriques de l'Essai Brésilien ont porté sur la mécanique des roches dans les années 1960 [Fairhurst, 1964] et la prise en considération des conditions de contact s'est avérée nécessaire afin de reproduire au mieux les essais expérimentaux [Hudson et al., 1972][Wijk, 1978]. L'étude analytique couplée à une étude expérimentale [Chen et al., 1998] a montré l'influence de l'isotropie transverse sur les champs de contrainte dans le cœur de la barre cylindrique.

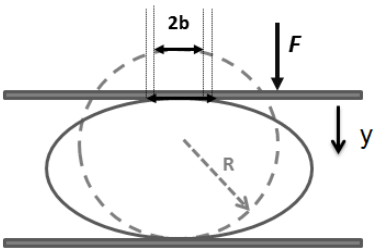


FIGURE 1.45 – Schéma représentant l'évolution de la surface de contact lors d'un essai de compression transverse avant et pendant le contact vertical [Lavrov and Vervoort, 2002].

Les différentes solutions analytiques étudiées ici considèrent le cas d'un comportement élastique linéaire isotrope puis isotrope transverse, soit avec un effort distribué au niveau des deux contacts, soit avec un effort concentré sur une face et des forces distribuées sur l'autre face.

CAS 1 Comme présenté en figure 1.46, une barre cylindrique de paramètres géométriques R et L, respectivement le rayon du cylindre et la longueur de compression, est déformée sous l'effet d'une force P normalisée par l'unité de longueur L et notée F, les surfaces d'appui se déforment pour α petit et la charge est appliquée sur une surface 2RLα. Les expressions des distributions des contraintes σ_{xx}, σ_{yy} et σ_{xy} en fonction de la coordonnée radiale r (distance par rapport au centre du cylindre, sans dimension) et α sont respectivement données par les équations 1.2, 1.3 et 1.4 où σ est donné en coordonnée cartésienne [Jaeger and Cook, 1969]. Le champ σ_{yy} représente la contrainte de compression et σ_{xx} la contrainte de traction résultant.

Dans le cas d'un matériau élastique linéaire et à la condition que la surface de contact n'excède pas 20 % du rayon du cylindre, l'hypothèse de Peltier [Peltier, 1954] [20] et plus tardivement reconsidérée par Kamst [Kamst et al., 1999] peut être utilisée. Au cœur de la fibre (pour $r = 0$), la contrainte σ_{xx} est maximale, cette hypothèse conduit à l'équation 1.5 de la force appliquée F [Marcellan, 2003]. Du fait de la charge concentrée, la déformation verticale devient infinie lorsque r s'approche de R. Sauf au voisinage du centre, cette déformation est donc fortement influencée par la répartition des pressions aux deux points de contact. Peltier limite ses approximations dans la partie centrale de la section, i.e. pour abs(y)$<\frac{R}{4}$.

En notant ε_{yy} la déformation verticale, ν le coefficient de Poisson, D le diamètre initial. Peltier propose une approximation de la valeur du module d'Young, E (équation 1.6).

$$\sigma_{xx} = -\frac{2F}{\pi}\left(\frac{(1-r)^2\sin 2\alpha}{1-2r^2\cos 2\alpha + r^4} - \tan^{-1}\left[\frac{1+r^2}{1-r^2}\tan\alpha\right]\right) \tag{1.2}$$

$$\sigma_{yy} = \frac{2F}{\pi}\left(\frac{(1-r)^2\sin 2\alpha}{1-2r^2\cos 2\alpha + r^4} - \tan^{-1}\left[\frac{1+r^2}{1-r^2}\tan\alpha\right]\right) \tag{1.3}$$

$$\sigma_{xy} = 0 \tag{1.4}$$

$$\sigma_{xx} = -\frac{2p}{DL\pi} > 0 \textit{ au centre de section} \tag{1.5}$$

20. Hypothèse de Peltier : Tant que la surface de contact n'excède pas 20 % du rayon du cylindre, la contrainte au centre de la fibre n'est pas significativement affectée.

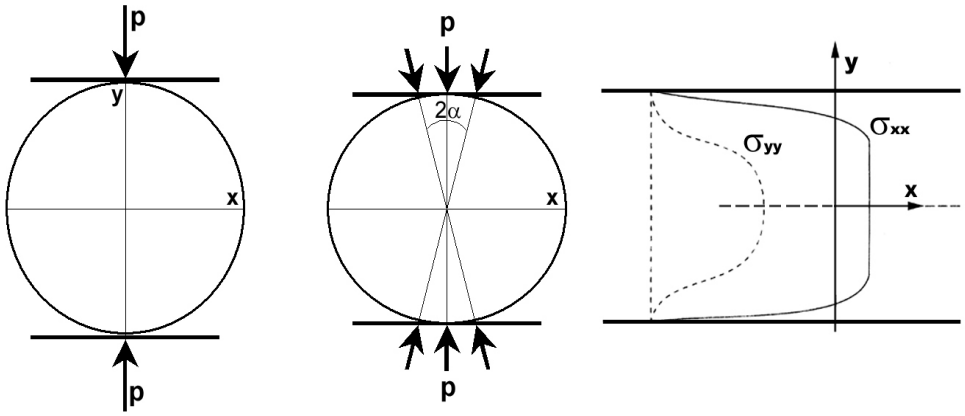


FIGURE 1.46 – Vue schématique d'une barre circulaire de rayon R, compressée entre deux surfaces parallèles ; allure du profil de contrainte [Marcellan, 2003].

$$E = -\frac{2F \times (3+\nu)}{\varepsilon_{yy}\pi D} \; avec \; abs(y) < \frac{R}{4} \tag{1.6}$$

CAS 2 et 3 Les deux cas présentés ici réutilisent le calcul analytique développé par Mc Ewen [Mc Ewen, 1949] [21]. Les conditions d'équilibre sont énoncées aux équations 1.7 et 1.8, 1.9, l'équation de compatibilité conduit à la relation 1.10, l'axe z étant l'axe de la fibre. Ces équations sont valables aussi bien pour un matériau isotrope que isotrope transverse.

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} = 0 \tag{1.7}$$

$$\frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} = 0 \tag{1.8}$$

$$\frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} = 0 \tag{1.9}$$

$$\nabla^2(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) = 0 \tag{1.10}$$

L'étude théorique présentée par Mc Ewen propose une solution analytique pour la zone de contact entre deux solides semi-infinis isotropes pour tous points proches

21. En considérant un coefficient de friction nul, les expressions des contraintes sont les solutions classiques du contact de Hertz.

de la zone de contact. L'expression de Mc Ewen est en accord avec la solution générale de Hertz tout en l'étendant par la prise en considération d'efforts de friction tangentiels. Hadley et al. [Hadley et al., 1965] et Pinnock et al. [Pinnock et al., 1966] étendent l'approche de Mc Ewen au cas isotrope transverse en considérant également que l'un des matériau en contact (plateaux) est indéformable.

Le passage au cylindre (solide fini) est proposé dans le cas isotrope par Timoshenko et Goodier [Timoshenko and Goodier, 1951] qui considèrent un effort diamétral concentré. Le couplage de ces différents résultats permet à Phoenix et Skelton [Phoenix and Skelton, 1974] puis Jawad et Ward [Jawad and Ward, 1978] d'obtenir l'expression analytique du champ de contrainte pour toute la section d'un cylindre élastique isotrope transverse. Les tableaux 1.3 et 1.4 référencent respectivement l'expression de ces contraintes selon les axes x et y. La majeure différence de ces deux approches est la considération de deux types de contact qui affectent le résultat global. Phoenix considère des forces distribuées pour les deux appuis alors que Jawad considère une ligne de contact (génératrice) d'un coté et un effort distribué sur l'autre face.

La largeur 2b de la zone de contact est donnée par l'équation 1.11 dans le cas isotrope transverse où S_{11},S_{13} et S_{33} sont les éléments de la matrice de souplesse du matériau considéré. L'axe x est désigné par l'indice 11 et l'axe z par l'indice 33.

	σ_{xx}
Mc Ewen	$\frac{-2F}{\pi b^2} \times \left(2\sqrt{b^2+y^2} - 2y - \frac{b^2}{\sqrt{b^2+y^2}}\right)$
Jawad	$\sigma_{xx,\text{McEWEN}} + \frac{F}{\pi R}$
Phoenix	$\sigma_{xx,\text{McEWEN}} + \frac{F}{\pi R} - \frac{2F}{\pi b^2} \times \left(2\left(2R-y\right) - \frac{b^2+2(2R-y)^2}{\sqrt{b^2+(2R-y)^2}}\right)$

Table 1.3 – Expressions des contraintes dans la direction x (axe transverse) selon Mc Ewen [Mc Ewen, 1949], Jawad [Jawad and Ward, 1978] et Phoenix [Phoenix and Skelton, 1974].

$$b = \sqrt{\frac{4FR}{\pi} \times \left(S_{11} - \frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right)} \tag{1.11}$$

Ces expressions au champ de contrainte sont utilisées afin d'établir une relation entre la force appliquée et le déplacement, grandeurs mesurées expérimentalement. L'effort est calculé via l'expression 1.12 et le déplacement via la déformation, les deux étapes nécessaires sont en équations 1.13 et 1.14.

$$F = -\int_{-b}^{b} \sigma_{yy}\,\mathrm{d}x \tag{1.12}$$

	σ_{yy}
Mc Ewen	$\frac{-2F}{\pi} \times \left(\frac{1}{\sqrt{b^2+y^2}}\right)$
Jawad	$\sigma_{yy,\text{McEWEN}} + \frac{2F}{\pi(2R-y)} + \frac{F}{\pi R}$
Phoenix	$\sigma_{yy,\text{McEWEN}} + \frac{2F}{\pi\sqrt{b^2+(2R-y)^2}} + \frac{F}{\pi R}$

TABLE 1.4 – Expressions des contraintes dans la direction y (axe longitudinal) selon Mc Ewen [Mc Ewen, 1949], Jawad [Jawad and Ward, 1978] et Phoenix [Phoenix and Skelton, 1974].

$$\varepsilon_{yy} = \left(S_{11} - \frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right) \times \sigma_{yy} + \left(S_{12} - \frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right) \times \sigma_{xx} \tag{1.13}$$

$$U = -\int_0^{2R} \varepsilon_{yy}\,\mathrm{d}y \tag{1.14}$$

En combinant les relations précédentes, le déplacement est alors obtenu en équations 1.15, 1.16 [22] et 1.17 [23]. Afin de pouvoir comparer les résultats, l'expression de la contrainte selon Mc Ewen est associé au résultat de Timoshenko et Goodier, ce qui correspond au travail de Cheng et al. [Cheng et al., 2004].

$$\begin{aligned} U_{\text{CHENG}} \;=\; & -\frac{4F}{\pi}\left(\left(S_{11} - \frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right) \times \operatorname{arcsinh}\left(\frac{R}{b}\right) - \frac{1}{2}\left(S_{11} + S_{12} - 2\frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right)\right) \\ & + \frac{4F}{\pi} \times \left(S_{12} - \frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right) \times \left(\sqrt{b^2+R^2} - R\right) \end{aligned} \tag{1.15}$$

$$\begin{aligned} U_{\text{PHOENIX}} \;=\; & \frac{4F}{\pi}\left(\left(S_{11} - \frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right) \times \left(\operatorname{arcsinh}\left(\frac{2R}{b}\right) + 0.69\right) - \frac{1}{2}\left(S_{11} + S_{12} - 2\frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right)\right) \\ & + \frac{4F}{\pi} \times \left(S_{12} - \frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right) \times \left(\frac{2R}{b}\right) \times \left(\sqrt{1 + \left(\frac{2R}{b}\right)^2} - \frac{2R}{b}\right) \end{aligned} \tag{1.16}$$

22. Il est important de noter qu'au niveau de l'équation (15) dans le papier de Phoenix, une erreur de typographie apparaît : le terme $\frac{2R}{b}\sqrt{1+\left(\frac{2R}{b}\right)^2} - \frac{2R}{b}$ est en fait $\frac{2R}{b}\left(\sqrt{1+\left(\frac{2R}{b}\right)^2} - \frac{2R}{b}\right)$.

23. Il est important de noter qu'avant la simplification faite en équation (13) dans le papier de Jawad, une erreur de typographie apparaît : le terme $+\frac{R}{R^2} + b^2$ est en fait $+R \times \sqrt{(R^2+b^2)}$, ce qui permet donc la simplification suivante.

$$U_{\text{JAWAD}} = -\frac{4F}{\pi}\left(\left(S_{11}-\frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right)\times\left(\text{arcsinh}\left(\frac{R}{b}\right)+0.69\right)-\frac{1}{2}\left(S_{11}+S_{12}-2\frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right)\right) + \frac{4F}{\pi}\times\left(S_{12}-\frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right)\times\left(\frac{R}{b}\right)\times\left(\sqrt{1+\left(\frac{R}{b}\right)^2}-\frac{R}{b}\right) \quad (1.17)$$

En considérant que R $\gg$ b, une simplification des équations 1.15 et 1.17 est possible conduisant aux expressions 1.18 et 1.19.

$$U_{\text{CHENG}} = -\frac{4F}{\pi}\left(\left(S_{11}-\frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right)\times\text{arcsinh}\left(\frac{R}{b}\right)-\frac{1}{2}\left(S_{11}+S_{12}-2\frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right)\right) \quad (1.18)$$

$$U_{\text{JAWAD}} = -\frac{4F}{\pi}\left(\left(S_{11}-\frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right)\times\left(\text{arcsinh}\left(\frac{R}{b}\right)+0.69\right)-\frac{1}{2}\left(S_{11}+S_{12}-2\frac{S_{13}^2}{S_{33}}\right)\right) \quad (1.19)$$

Afin de comparer ces résultats au premier cas, l'équation 1.6 est transformée afin d'obtenir le déplacement en fonction de l'effort (équation 1.20).

$$U_{\text{ISOTROPE}} = -\frac{2F}{\pi}\left(3\times S_{11}-S_{12}\right) \quad (1.20)$$

Essais mécaniques de compression transverse : investigations expérimentales

Phoenix et Skelton [Phoenix and Skelton, 1974] ont été les précurseurs de la compression sur fibre unitaire. En étudiant différentes fibres organiques, ils ont montré la non-linéarité de la réponse en force-déplacement. En se servant d'hypothèses telles que l'homogénéité de la fibre ou l'isotropie transverse, ils ont été les premiers à évaluer un module transverse en compression. En combinant des essais mécaniques de compression et du WAXD sur fibre unitaire de Kevlar®49 [Socci et al., 1996], Socci et Thomas ont montré que lorsque la fibre est compressée, la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur augmente considérablement, ce qui révèle une désorientation moléculaire avec l'augmentation de la déformation.

La limite d'élasticité transverse des fibres de Kevlar®29 n'a encore jamais été mesurée à notre connaissance. Une valeur critique de contrainte a été annoncée et correspond à la perte de superposition des modèles analytiques avec les essais expérimentaux. Par exemple, grâce à un essai de compression transverse par le « pipette test » [24], Jones et al. [Jones et al., 1997] ont estimé une valeur critique de contrainte appliquée à 26 MPa, Kawabata et al. [Kawabata, 1990] à 56 MPa. Une étude plus récente [Lim et al., 2010] portant sur des fibres très anisotropes A265, fibre copolymère aramide-benzimidazole (diamètre $\approx$ 10 µm), dont les propriétés longitudinales

24. « Pipette test » : Test de compression d'une fibre unitaire entre une pipette en verre et un plateau en verre, le poids est appliquée sur la face supérieure de la pipette.

sont proches de celles du Kevlar® [25], a montré que l'analyse théorique de Cheng et al. [Cheng et al., 2004] permettait de retrouver le comportement mécanique transverse expérimental dans le domaine élastique.

Des essais de compression transverse d'une fibre unitaire de Kevlar®29 [Singletary et al., 2000a][Singletary et al., 2000b] ont montré une raideur transverse indépendante du diamètre de la fibre. Les trois différentes phases d'un essai de compression ont été étudiées (figure 1.47) et s'organisent de la manière suivante, les contraintes dans l'axe transverse sont extraites grâce à un calcul par éléments finis :

1. Un domaine élastique jusqu'à 6−8 % de déformation avec un module transverse de 2 GPa à 2.5 GPa ;
2. Une phase de déformation irréversible jusqu'à 20 % ou 40 % de déformation s'accompagnant d'un module transverse plus faible : 0.2 GPa à 0.5 GPa ;
3. Et enfin une phase de fibrillation avec un module tangent quasi-nul.

Seules quelques études donnent un module tangent transverse de la fibre de Kevlar®29 obtenu par une étude analytique. Singletary [Singletary et al., 2000b], Jones [Jones et al., 1997] et Kawabata [Kawabata, 1990] aboutissent à des valeurs proches, respectivement 2.4 GPa, 2.5 GPa et 2.6 GPa ; ils ont tous trois utilisé le dépouillement analytique de Jawad et Ward [Jawad and Ward, 1978]. Par contre, Phoenix et Skelton [Phoenix and Skelton, 1974] obtiennent une valeur de 0.77 GPa en ayant utilisé d'autres hypothèses analytiques préalablement décrites.

La sollicitation transverse est fortement influencée par les propriétés latérales des fibres orientées telles que le Kevlar®, le Nomex® ou le nylon. Ces fibres réagissent en compression longitudinale par la formation de « kink bands » (littéralement bandes de plissement) ; orientées à 54 ° [Huh et al., 2003] par rapport à l'axe de la fibre dues au flambage des chaînes, des macromolécules ou des fibrilles [Deteresa et al., 1992][Lee and Santhosh, 1993]. Un modèle 2D a montré que la densité ou le module longitudinal n'influencent pas la formation de ces bandes et/ou leur largeur et que d'autres facteurs comme le module transverse influent sur l'angle de ces bandes [Edmunds and Wadee, 2005]. Ces bandes de cisaillement causent une perte des propriétés mécaniques dans le cas de fibres très orientées [Baley, 2004].

La corrélation entre des essais numériques par éléments finis (domaine élastoplastique) et les essais expérimentaux traités analytiquement par la formule développée par Jawad et Ward [Jawad and Ward, 1978] a été réalisée par Kotani et al. pour différents types de fibres [Kotani et al., 1994]. Ces auteurs ont montré que dans certaines fibres polymères comme le Vectran® [26] ou la fibre PET [27], la déformation résiduelle est un marqueur de transformations irreversibles. Il est très difficile de reproduire l'essai expérimental en utilisant un matériau homogène équivalent dans le calcul par éléments finis. Pour que les simulations numériques ap-

25. fibre A265 : $E_{\mathrm{L}} = 130\,\mathrm{GPa}$, $\varepsilon_{\mathrm{R}} = 4\,\%$, $\sigma_{\mathrm{R}} = 5\,\mathrm{GPa}$.
26. Fibre de Vectran® : Fibre de polyester à cristaux liquides.
27. Fibre PET : Fibre de polyethylène téréphtalate.

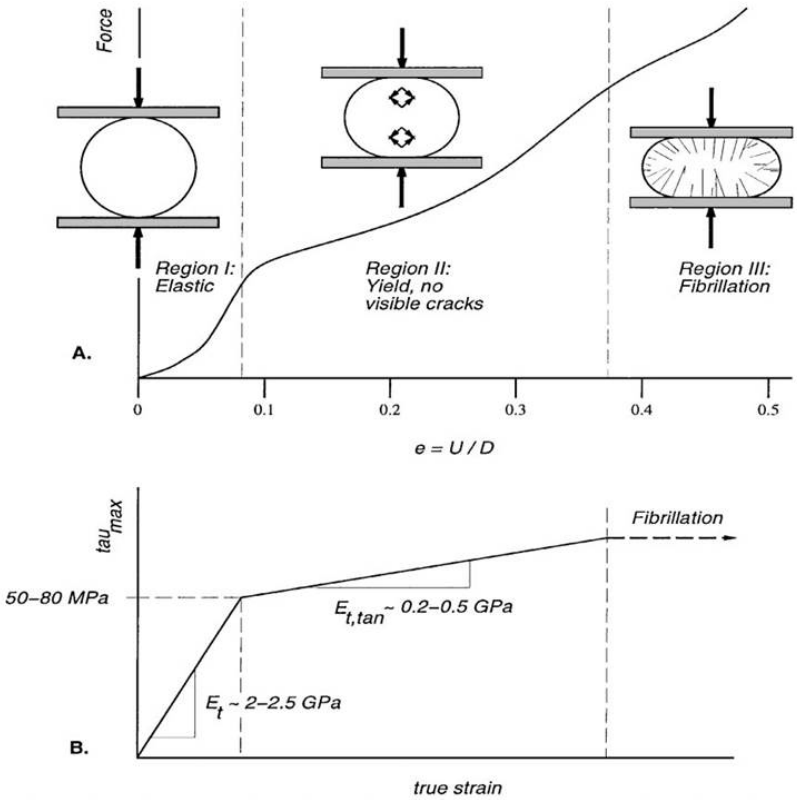


FIGURE 1.47 – Modèle de la compression transverse d'une fibre de Kevlar® 29 (a) Progression des mécanismes de déformation, U le déplacement de la traverse, D le diamètre initial ; (b) Propriétés mécaniques transverses correspondantes, tau max contrainte maximum en cisaillement mesurée en éléments finis, « true strain » $\frac{U}{D}$ [Singletary et al., 2000a].

prochent correctement les données expérimentales, il est important de considérer l'apport de l'échelle microscopique dans un calcul sur structure comme Tavallali et Vervoort [Tavallali and Vervoort, 2010] l'ont fait dans une étude sur les roches en incluant les tailles des éléments micro-structuraux (taille de grains, porosité, ...).

L'essai de charge/décharge en compression transverse n'est pas encore pleinement expliqué. Une équipe a mené des essais de cyclage charge/décharge sur une fibre de Kevlar® KM2 (figure 1.48) et les auteurs n'expliquent notamment pas les phénomènes structuraux associés à l'énergie dissipée et à la grande déformation résiduelle observée. Ces auteurs n'ont par ailleurs pas constaté d'effet de la vitesse de déformation sur la réponse mécanique transverse, la composante visqueuse est ici, écartée (figure 1.49).

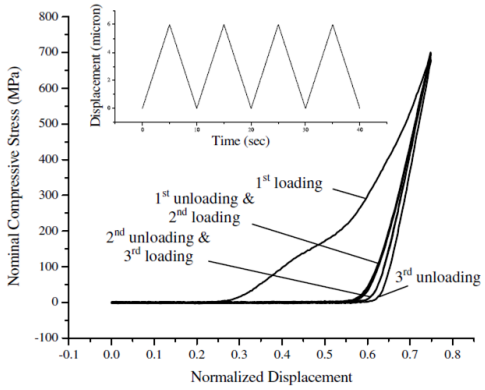


FIGURE 1.48 – Courbe Contrainte-Déplacement d'un essai de trois charge-décharge successifs transverse sur une fibre de Kevlar® KM2 [Cheng et al., 2004].

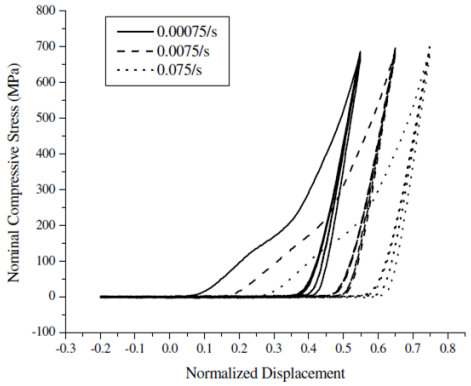


FIGURE 1.49 – Effet de la vitesse de déformation sur le comportement transverse d'une fibre de Kevlar® KM2 [Cheng et al., 2004].

1.2.2.3 Effet de sollicitations biaxiales séquentielles

Afin d'étudier au mieux les caractéristiques mécaniques mêlant les deux directions, cette partie est divisée de la manière suivante : l'étude de la flexion dans un premier temps puis deux travaux présentant des sollicitations successives transverse et longitudinale.

Les premières équipes à avoir publié sur la fatigue en torsion de fibres unitaires [Hearle and Wong, 1977] ont montré que la force à rupture était diminuée lorsque la fibre était endommagée par la flexion. Le lien entre la ténacité et les propriétés en torsion ont été étudiées sur faisceau par Knoff et al. [Knoff, 1987]. En 2010, Pauw et Vigild [Pauw et al., 2010b] ont combiné des essais de traction biaxiale, en utilisant l'essai décrit en figure 1.50, à du SAXS *in situ* afin de suivre la microstructure de la face en compression et de la face en traction selon l'angle de la boucle. A une hauteur de boucle de 7.70 mm, la face en traction a une structure composée d'espacements ou porosités de 562 nm alors que dans la face en compression, cette périodicité tombe à 366 nm. Le centre de la fibre ne présente pas de variation quelle que soit la hauteur de boucle. Lorsque la hauteur de boucle est réduite à 2.93 mm, les espacements dans la face de traction sont plus grands (jusqu'à 900 nm) et les espacements dans la phase de compression sont plus faibles (jusqu'à 167 nm). Ces phénomènes sont expliqués par des segmentations de macrofibrilles en fibrilles dans la face en compression axiale dues aux contraintes locales, réduisant la distance caractéristique. En ce qui concerne la face en tension, des plans de glissement entre les paquets de fibrilles seraient crées, ce qui permettrait à plusieurs paquets de fibrilles de devenir un unique paquet de fibrilles et ainsi augmenter la distance caractéris-

tique. Les phénomènes structuraux engendrés par la tension et par la compression sont ainsi très différents.

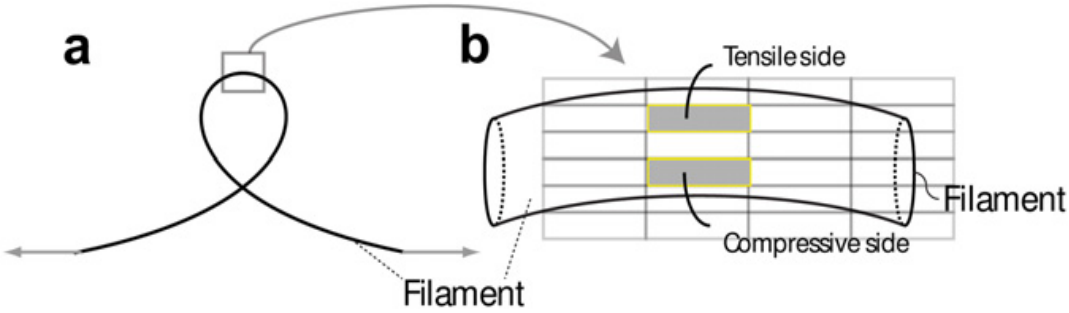


FIGURE 1.50 – (a) L'expérience de la boucle élastique (b) Vue du dessus où la taille du faisceau est représentée par un carreau plus sombre [Pauw et al., 2010b].

A notre connaissance, seulement deux études à l'heure actuelle ont successivement couplé des essais longitudinaux et transverses sur fibres afin d'étudier l'effet de la compression sur les caractéristiques mécaniques longitudinales et réciproquement. Lim et Zheng [Lim et al., 2011] ont couplé les essais de compression transverse et de traction monotone sur fibre unitaire de Kevlar®129 extraite d'un tissé. La contrainte à rupture en traction monotone chute de 11 % lorsque la fibre a été auparavant compressée à 80 % de son diamètre initial. Le faciès de rupture est aussi dépendant de l'essai de compression, la rupture se fera au niveau du défaut le plus important.

L'essai inverse a été mené par Cheng et al. [Cheng et al., 2004], la fibre a été sollicitée dans la direction longitudinale jusqu'à 37 % σ_R puis elle a subi des cycles de compression transverse. A faible déplacement ($\frac{U}{D} < 0.2$), aucune différence avec la fibre non-traitée n'est notable. A plus grande déformation, la fibre pré-sollicitée se rigidifie entrainant une énergie dissipée plus importante au premier cycle. Ces auteurs concluent sur l'intérêt de la pré-sollicitation afin d'augmenter la résistance transverse en cas d'impacts. Cet effet pourrait ne pas être visible à l'échelle du toron, cas de la fibre PA-66 [El-Ghezal Jeguirim et al., 2012].

La structure de la fibre est modifiée lorsque celle-ci est sollicitée que ce soit lors de sollicitation longitudinale [Li et al., 2012], de compression transverse à plus de 25 % de déformation [Lim et al., 2011][Singletary, 2000][Singletary et al., 2000a] [Singletary et al., 2000b] ou bien même insérée comme renfort dans une matrice [Graham et al., 2000]. Dans tous ces cas, les structures moléculaires de la peau et du cœur deviennent difficilement différentiables.

1.2.3 Effet des traitements thermiques sur la fibre de Kevlar®

Les transitions thermiques de la fibre ont été étudiées par DMA (« Dynamic Mechanical Analysis » [Rao et al., 2001b][Rao et al., 2001a], un pic apparaît autour de 200 ° qui serait dû aux relaxations β (mouvements très locaux) et un autre autour de 350 °C qui représenterai la relaxation α (mouvements globaux) associée à la température de transition vitreuse : T_g. Les transitions thermiques majeures mises en évidence dans une autre étude [Hindeleh and Abdo, 1989] sont la T_g entre 310 °C et 340 °C et la température de fusion (T_f) vers 540 °C, les transitions sont représentées en figure 1.51.

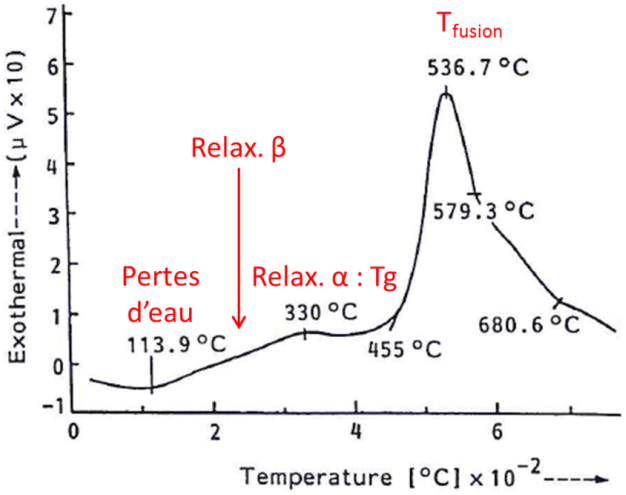


FIGURE 1.51 – Profil d'analyse thermodifférentielle d'une montée en température de fibres de Kevlar®29 [Hindeleh and Abdo, 1989].

Deux processus sont considérés dans cette étude bibliographique : la phase de dégradation, attribuée à des modifications du réseau à faibles températures et la phase de décomposition, assimilée à la destruction du réseau débutant vers 430 °C sous air [Yang, 1993]. La phase de décomposition a été relativement plus étudiée dans la littérature que la phase de dégradation.

Dans le cas d'une fibre polymère, l'effet des traitements thermiques est aussi couplé à des conditions d'humidité. En préambule, on reportera la littérature relative aux effets hydrothermiques.

Rôle de l'humidité couplé aux traitements thermiques

La fibre de Kevlar® est très sensible à l'humidité, deux types de molécules d'eau sont détectables [Garza et al., 1981] : 6 % de molécules faiblement

liées ($E_{liaison} = 25\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$) et 30 % de molécules d'eau plus fortement liées ($E_{liaison} = 167\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$) qui ne sont libérées qu'au-delà de 350 °C après quelques heures.

Knoff [Knoff, 1993] a émis l'hypothèse de molécules d'eau piégées et libérées lors d'une montée en température. Cette théorie est confirmée par Rao et Farris [Rao and Farris, 2008b] grâce à un essai de « Iso-Strain Force-Temperature Test » (IFTT) qui consiste à étudier la désorption et l'évaporation de l'eau au sein d'une fibre de Kevlar® par des montées en température, plusieurs cycles de montées en température sont nécessaires pour l'élimination complète de l'eau. L'effet de l'humidité sur un toron de Kevlar® a été étudié et aucun effet de l'humidité relative (jusqu'à 50 %) sur la structure n'est détectable [Mead et al., 1982]. A température ambiante et au-delà de 50 % H.R., la fibre devient sensible à l'humidité [Allred and Roylance, 1983], une défibrillation en surface apparaît lorsque le matériau est soumis à une atmosphère humide. Certaines fibres très anisotropes et multi-couches perdent leur partie extérieure lorsqu'un traitement thermique est effectué [Bourmaud et al., 2010] et la tenue est associée à la gestion des interfaces [Lefeuvre et al., 2014].

La prise d'humidité a été également étudiée par Shubha et Parimala [Shubha et al., 1993] dans les fibres de Kevlar®49. Ils ont montré que les molécules d'eau pénètrent grâce au remplissage des microvides. Cette corrélation n'est pas vérifiée si l'on considère le Kevlar®149, plus fourni en microvides [Dobb and Robson, 1990] et pourtant moins propice à l'absorption d'humidité [Shubha et al., 1993]. Ces auteurs ont donc étudié séparément le processus de prise d'humidité et la saturation en humidité du matériau. Une des conclusions majeures atteste de la différence entre les fibres orientées (étirées auparavant) et les fibres non-orientées, elles ont la même diffusivité mais les fibres non-orientées ont une masse à saturation deux fois plus élevée que des fibres orientées. Si l'on considère une même fibre para-aramide humide ou sèche [Connor and Chadwick, 1996], la structure chimique observée par RMN est la même, la prise d'humidité à hauteur de 5 % n'aurait donc pas d'effet sur la structure chimique (figure 1.52). Les microvides influencent la rétention d'eau, une compétition s'installe entre les liaisons -H et la phase amorphe induisant alors une perte des propriétés [Baley et al., 2005].

La saturation en eau dépend plus du préconditionnement que du taux d'humidité à laquelle elle est exposée selon des essais d'EDS (« Energy dispersive X-Ray spectroscopy ») [Arrieta et al., 2011a]. Le taux de molécules d'eau joue un rôle important dans la structure et donc dans la cohésion des domaines [Allred and Roylance, 1983]. L'hétérogénéité de la structure induite par l'humidité permet une meilleure diffusion de l'eau entraînant des défauts non-négligeables à l'origine de craquelures au sein de la fibre [Mooney and MacElroy, 2007]. A 100 % d'humidité relative (H.R.) et à des températures inférieures à 200 °C, une rugosité apparaît et est reliée à une modification de la porosité [Lee et al., 1985]. Récemment, une étude à l'échelle de la fibre unitaire a montré que le temps d'exposition à une température avec 100 % d'H.R. n'affecte pas les dimensions de la fibre telles que le diamètre jus-

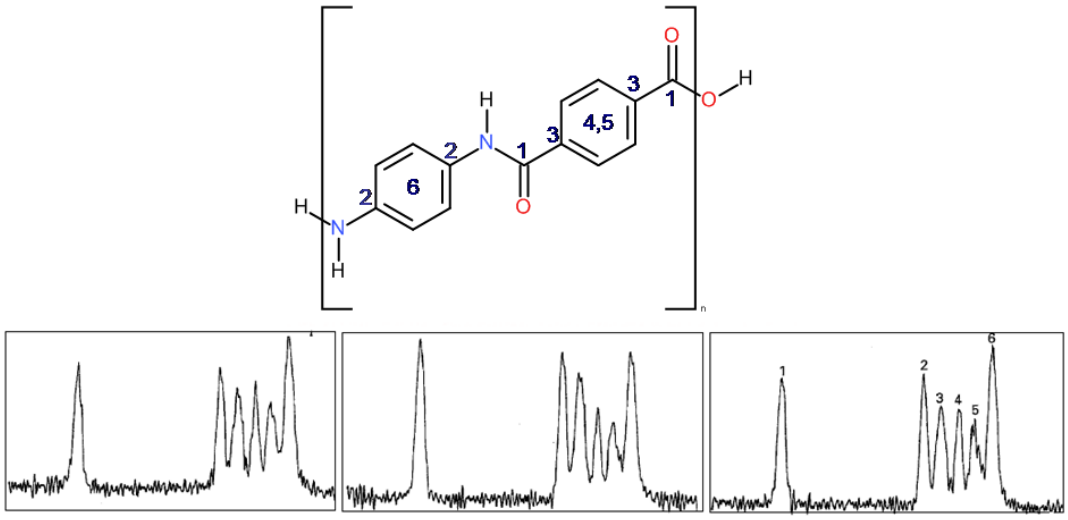


FIGURE 1.52 – Spectres MAS-RMN de carbone 13 d'une fibre para-aramide (a) sèche (b) 2.7 % d'eau absorbée (c) 5.7 % d'eau absorbée [Connor and Chadwick, 1996].

qu'à 80 °C [Derombise et al., 2011]. Même après 12 semaines à 90 °C, la surface ne semble pas être affectée macroscopiquement [Li et al., 2012].

Toutes les études qui suivent traitent de la température, elles sont menées pour la plupart à des taux d'humidité fixes relativement faibles (50 % H.R.).

1.2.3.1 Morphologie à l'échelle de la fibre

Une étude [Rebouillat et al., 1995a][Rebouillat et al., 1995b] utilisant l'IGC (« Inverse Gas Chromatography ») a montré que lorsqu'un faisceau de fibre subit une montée en température jusqu'à 130 °C, une rupture de pente de l'enthalpie apparaît autour de 95 °C et une augmentation de ΔH de 69 kJ mol^{-1} à 98 kJ mol^{-1} est visible. Lors d'une deuxième montée en température, cet effet disparaît et ΔH vaut 69 kJ mol^{-1}, l'hypothèse la plus probable et vérifiée par des essais WAXD, est la modification morphologique de la fibre via l'augmentation irréversible de la taille des cristallites qui semble générer l'apparition de micropores en surface. Des essais de spectroscopie InfraRouge (IR) combinés à l'ATG et à la DSC (acronyme de l'anglais « Differential Scanning Calorimetry ») [Downing and Newell, 2004] ont permis d'expliquer les phénomènes simultanés lors de la montée en température : une réticulation physique (associée à la création de liaisons entre macromolécules, par exemple, cycles benzéniques reliés [Sweeny, 1992]), processus exothermique, accompagnée de la destruction de liaisons de faibles énergies dans la peau et la destruction de liaisons -H au sein du cœur, phénomène endothermique. Ces événements peuvent avoir lieu simultanément et la transition la plus importante masque les effets de la transition la moins importante [Liu et al., 2011]. L'analyse DSC montre des pics exothermiques, ce qui conforte la perte de masse négligeable vu en ATG. Il est tout

de même possible que le phénomène endothermique ne soit pas détectable ou bien qu'il soit négligeable même si une formation de radicaux libres est détectée par IR [Bourbigot et al., 2001]. Les auteurs proposent la théorie suivante : dans la peau, phénomènes de réticulation avec un processus de formation de liaisons inter-chaînes ; au cœur, ruptures de liaisons -H accompagnées de la déstructuration de la structure très orientée en feuillets se passent au niveau du cœur. Le processus exothermique est alors associé à des réaction d'oxydation [Bourbigot and Flambard, 2002].

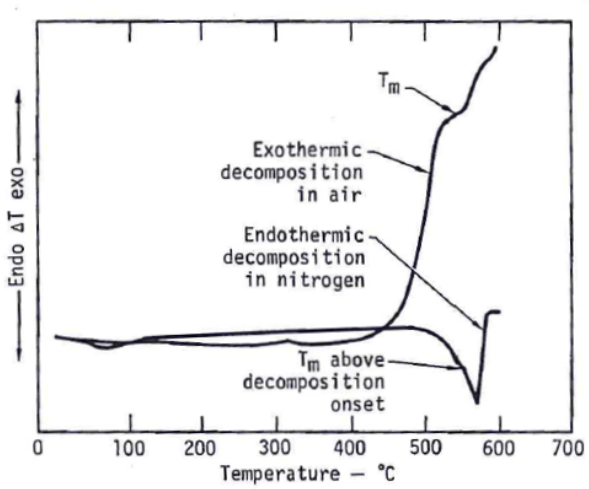


FIGURE 1.53 – Montée en température suivie par Calorimetrie Différentielle à Balayage de Kevlar®49 sous air et sous azote [Penn and Larsen, 1979].

La fibre de Kevlar® est connue pour sa bonne résistance en température mais cette résistance semble différente selon l'atmosphère environnante. Les températures du début de décomposition ou à 50 % de décomposition (50 % de la masse initiale restante) sont différentes selon l'atmosphère. Sous flux d'azote, la décomposition d'un faisceau de fibres de Kevlar®29 est initiée à 480 °C alors que dans une atmosphère oxydante la décomposition débute vers 450 °C [Liu and Yu, 2005]. Comme présentée en figure 1.53, la montée en température suivie par DSC montre des processus de décomposition différents : décomposition exothermique sous air et endothermique sous azote [Penn and Larsen, 1979]. Liu et al. [Liu and Yu, 2005] ont mené une étude similaire en utilisant l'Analyse Thermo-Gravimetrique (ATG), ils ont mis en évidence des formes de courbes de perte de poids équivalentes accompagnées d'énergies d'activation très proches ce qui leur fait dire que la cinétique de dégradation est équivalente malgré un écart de 40 °C dans les transitions thermiques.

Que la fibre présente une structure cœur/peau [Dobb et al., 1977] ou une seule phase [Arrieta et al., 2011a], les auteurs s'accordent sur le fait que les processus d'oxydation ont lieu principalement en surface et ne s'amorcent qu'au-delà

de 150 °C dans une atmosphère oxydante [Yang, 1993], on parle alors de thermo-oxydation [Mead et al., 1982].

La fibre est dégradée de façon macroscopique, un processus de transformations macroscopiques a été établi par Iyer et Vijayan [Iyer and Vijayan, 2000], figure 1.54 :

1. Ouverture le long de la surface (« longitudinal openings on the surface ») ,
2. Ouvertures localisées de noeuds (« localised openings resembling nodes »),
3. Defibrillation de la peau (« ribbonlike peel offs »),
4. « Ulcération » d'extra-matériau (« extraneaous material on the surface »),
5. Calcination de cet extra-matériau, coloration noire (« black discoloration »).

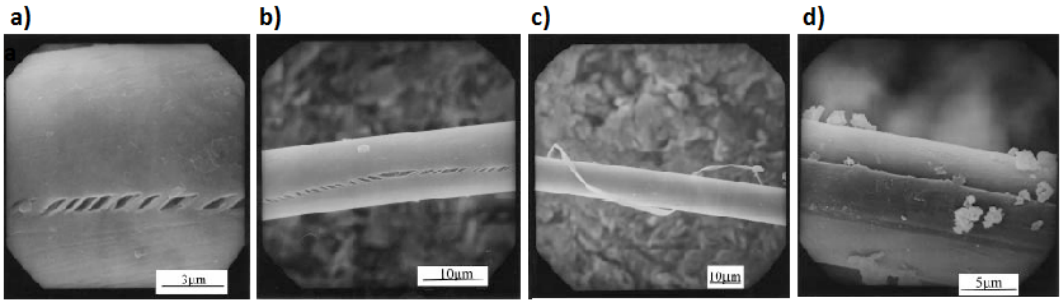


FIGURE 1.54 – Processus de transformation macroscopique du Kevlar® en température (a) Ouverture le long de la surface (b) Ouverture localisé d'un noeud (c) Fibrillation de la peau (d) « Ulcération » d'extra-matériau à la surface [Iyer and Vijayan, 2000].

1.2.3.2 Effet de la température à l'échelle moléculaire

En combinant l'effet de la lumière et de l'oxygène présent dans l'air, Arrieta et al. [Arrieta et al., 2011b][Arrieta et al., 2011a] ont proposé un processus de photo-oxydation dont la rupture oxydative de chaînes est présentée en figure 1.55.

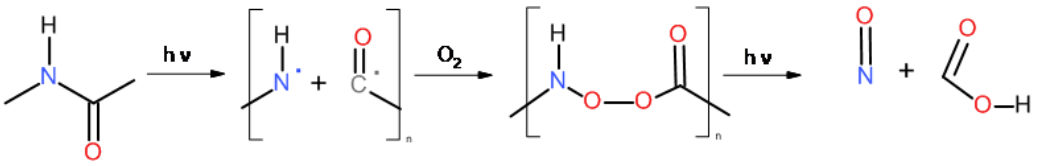


FIGURE 1.55 – Mécanisme du vieillissement photochimique du Kevlar® selon Arrieta et al. [Arrieta et al., 2011a].

Un mécanisme d'hydrolyse engendre aussi des ruptures de chaînes comme présenté en figure 1.56. Une des études les plus citée est celle de Morgan et

al. [Morgan et al., 1984] dans laquelle apparaît une relation liant la résistance mécanique au temps d'exposition à une certaine température et humidité relative. Ces clivages entraînent une diminution de la contrainte à rupture.

Afin de déterminer la localisation de ces ruptures de chaînes, différentes approches ont été développées. La rugosité observée en surface suite à un traitement thermique [Yue et al., 2000] serait à l'origine du clivage de chaînes et donc de la perte des propriétés mécaniques. La dégradation est facilitée par la présence de rugosité et de pores en surface [Hsieh et al., 1991]. Li et al. [Li et al., 2013] vont plus loin et montrent que l'hydrolyse se passerait préférentiellement dans les zones non-cristallines car aucune différence n'apparaît en SAXS entre la fibre non-traitée et la fibre traitée dans un bain d'eau à des températures entre 60 °C et 90 °C. Les zones touchées sont donc les zones interfibrillaires et la peau, l'hydrolyse serait le premier processus de clivage avant d'atteindre, à plus hautes températures, le clivage homolytique. Celui-ci devient prédominant avec la formation de radicaux libres [Schulten et al., 1987]. La rupture des chaînes entraîne une plus grande concentration de bouts de chaînes qui seront sensibles à la propagation des craquelures engendrant la rupture [Morgan et al., 1983].

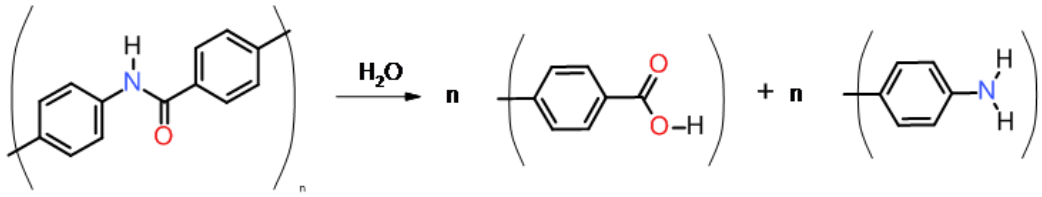


FIGURE 1.56 – Mécanisme de l'hydrolyse du Kevlar® [Derombise et al., 2010].

La décomposition en température est légèrement différente en présence d'impuretés. En chauffant, ces molécules d'impuretés deviennent mobiles laissant des radicaux libres disponibles permettant la réorganisation de certains cycles. La figure 1.57 représente un mécanisme proposé par Sweeny [Sweeny, 1992].

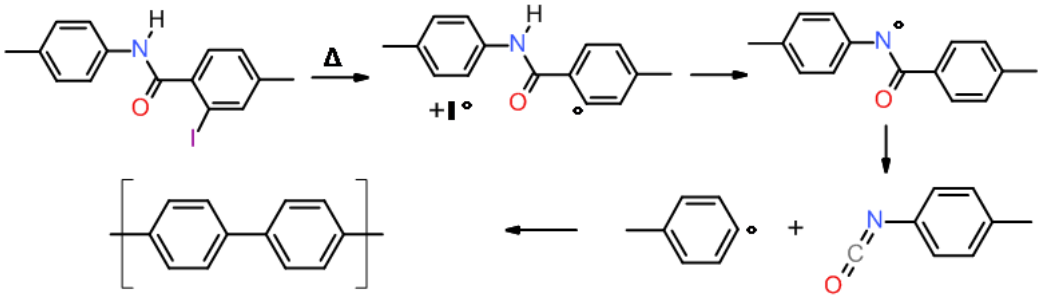


FIGURE 1.57 – Mécanisme proposé de décomposition en température du Kevlar® en présence d'impuretés [Sweeny, 1992].

1.2.3.3 Effet de la température sur la maille cristalline

Les effets de la température ne sont pas instantanés selon Iyer et Vijayan [Iyer and Vijayan, 1999][Iyer et al., 1999], plus le temps d'exposition à 500 °C ou 550 °C d'une fibre de Kevlar®49 est long, plus les intensités de diffraction sont faibles et donc plus faible est la cristallinité résiduelle, mais il faudrait 60 min à 500 °C ou 40 min à 550 °C pour la décomposition totale. Les valeurs de 2θ sont similaires pour une exposition à 500 °C ou 550 °C, la dimension de la maille serait donc inchangée même si l'affaiblissement des liaisons transverses reste visible. Si la fibre de Kevlar®49 subit des pics de 10 secondes à moins de 400 °C, aucune altération de la structure est observée par DRX. A 400 °C, des transformations sont visibles [Iyer and Vijayan, 2000], les liaisons transverses sont détruites et l'augmentation de la taille des cristallites amène à une augmentation du module tangent longitudinal si le temps d'exposition est inférieur à 60 secondes.

Les paramètres cristallins sont sensibles à la température et les dimensions de la maille cristalline évoluent comme le montre la figure 1.58. Lors d'une montée en température, la taille apparente des cristaux augmente jusqu'à 400 °C puis décroît. Hindeleh et Abdo [Hindeleh and Abdo, 1989][Hindeleh et al., 1984] ont reporté la même conclusion et ont relié l'augmentation du module tangent longitudinal à l'augmentation du taux de cristallinité. La figure 1.58 montre aussi que, au delà de la température de transition vitreuse ($\approx$ 350 °C), la taille apparente des cristallites de l'axe c décroît ainsi que la cristallinité équatoriale. Au contraire, les dimensions des axes a et b sont sensibles à toutes les températures : les longueur de a et de b augmente avec la température. Ces modifications sont représentées à la figure 1.59. Selon Davies et Burghammer [Davies and Burghammer, 2009], le volume de la maille élémentaire croît linéairement avec la température de −170 °C à 80 °C (figure 1.60).

Le tableau 1.5 représente les différents coefficients d'expansion thermique pour l'axe c (axe de la fibre), l'axe a et l'axe b (respectivement l'axe entre et au sein des feuillets liés par les liaisons -H). La sensibilité à la température est différente selon l'axe, le coefficient d'expansion est plus élevé pour l'axe a que pour l'axe b à cause des liaisons de faibles énergies, plus sensibles à la température. La température n'a pas d'effet notoire sur l'axe c avant d'atteindre 100 °C où une contraction est visible. Les coefficients d'expansion thermiques étant positifs dans les directions transverses, le volume de vide a tendance à augmenter [Lacks and Rutledge, 1994].

Un traitement à 500 °C de la fibre de Kevlar®29 impacte la structure cristalline par le grossissement des cristallites de 40 % mais il influe aussi sur les propriétés mécaniques en causant une chute de 98 % de la charge à rupture [Rao et al., 2001b][Rao et al., 2001a].

1.2.3.4 Effet de la température sur les caractéristiques mécaniques

Peu d'études ont considéré le retrait à chaud. Dans les travaux de Rojstaczer et al. [Rojstaczer et al., 1985], le retrait longitudinal a été étudié par dilatomètrie et la variation du coefficient est non-linéaire avec la température. En figure 1.61, les

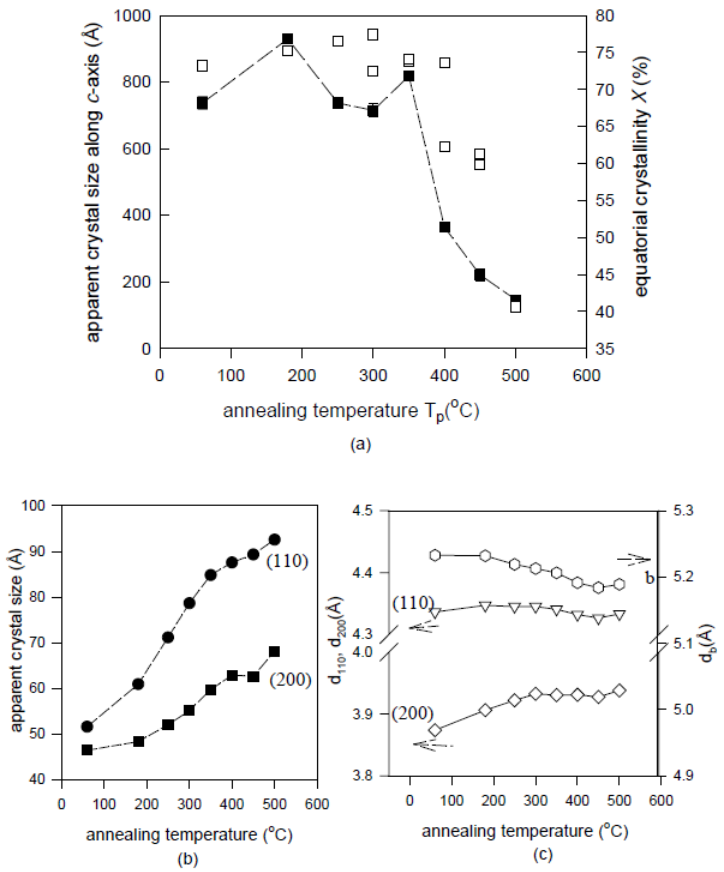


FIGURE 1.58 – Évolution de la structure cristalline du Kevlar®29 en température (a) Symboles pleins : Evolution de la longueur de l'axe c ; Symboles creux : Evolution de la cristallinité équatoriale X. (b) Taille des cristallites. (c) Paramètres transverses de la cellule [Rao et al., 2001a].

$10^{-5}\,K^{-1}$	Ii et. al	Lacks et. al	Iyer et. al	Davies et. al
α_a	8.3	7.9	8.02	8.89
α_b	4.7	2.9	1.18	2.94
α_c	-0.3	-0.6	-0.1	0

TABLE 1.5 – Coefficients d'expansion de la maille cristalline dans les différentes directions obtenus par Ii [Ii et al., 1986] et Lacks [Lacks and Rutledge, 1994] pour une montée en température jusqu'à 500 K. Les résultats obtenus par Iyer [Iyer et al., 2003] et par Davies [Davies and Burghammer, 2009] concerne un refroidissement jusqu'à $-150\,°C$.

coefficients thermiques d'expansion longitudinale sont représentés en fonction de la température d'essai. En considérant un coefficient à $-4 \times 10^{-6}\,°C^{-1}$, le retrait lon-

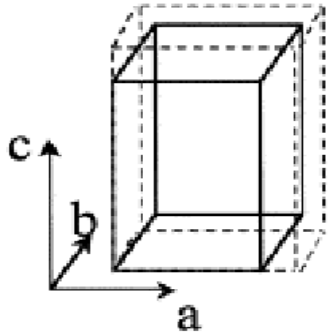


FIGURE 1.59 – Évolution de la maille cristalline du Kevlar®29. Ligne solide : à température ambiante et ligne pointillée : à 350 °C [Rao et al., 2001a].

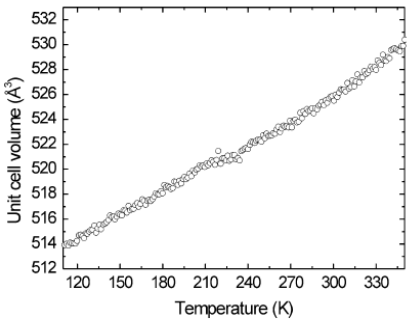


FIGURE 1.60 – Évolution du volume de la maille cristalline du Kevlar®49 de −170 °C à 80 °C [Davies and Burghammer, 2009].

gitudinal d'un essai à 100 °C vaut 0.03 % (ce qui correspond à 1 % de la déformation à rupture en considérant une déformation à rupture de 4 % [Yang, 1993]).

Dès 80 °C, le temps de vie en fluage diminue drastiquement à une même contrainte appliquée pour une fibre en température comme le montre la figure 1.62.

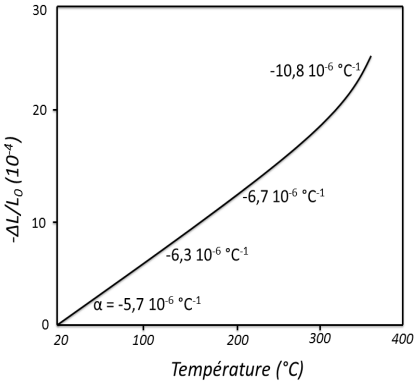


FIGURE 1.61 – « Dilatation » axiale de fibres de Kevlar®49 en fonction de la température avec les coefficients thermiques d'expansion [Rojstaczer et al., 1985].

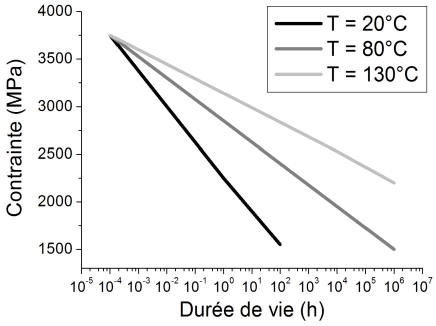


FIGURE 1.62 – Evolution de la contrainte appliquée en fonction de la durée de vie lors d'un essai de fluage à l'ambiante, à 80 °C et à 130 °C d'après [Wagner et al., 1986] [Wu et al., 1988].

A des températures élevées et/ou à un niveau de charge différent, le module d'Young augmente mais la contrainte à rupture reste stable [Wu et al., 1990]. Hearle et Wong [Hearle and Wong, 1977] ont montré une durée de vie en fatigue plus

faible lorsque la fibre de Kevlar®49 a été en contact avec de l'eau. Mead et Mead [Mead et al., 1982] ont montré que jusqu'à 50 % d'humidité relative et 170 °C, la structure n'est pas modifiée ; et pourtant la force à rupture s'affaiblit avec le temps d'exposition et la température, cf. figure 1.63 et cela, même à 170 °C et 50 % d'H.R..

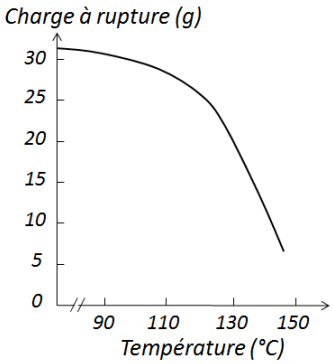


FIGURE 1.63 – Charge à rupture d'un faisceau de fibres de Kevlar®29 exposé à 100 % d'humidité relative pour différentes températures d'exposition [Mead et al., 1982].

Laffitte [Lafitte, 1981] a mené des essais de fluage à 50 % σ_R à différentes températures, et a montré que lorsque la température était inférieure à 100 °C, il n'y avait pas d'effet sur les caractéristiques mécaniques longitudinales comme le module d'Young ou la contrainte à rupture, puis apparaît une transition entre 100 °C et 150 °C marquée par la perte des propriétés. Une deuxième transition apparaît autour de la T_g, à 300 °C, le module est réduit de 25 % et à 400 °C, le module est réduit de moitié. L'évolution du module et de la contrainte à rupture sont représentées en fonction de la température dans la figure 1.64. Les propriétés mécaniques sont alors altérées dès 100 °C.

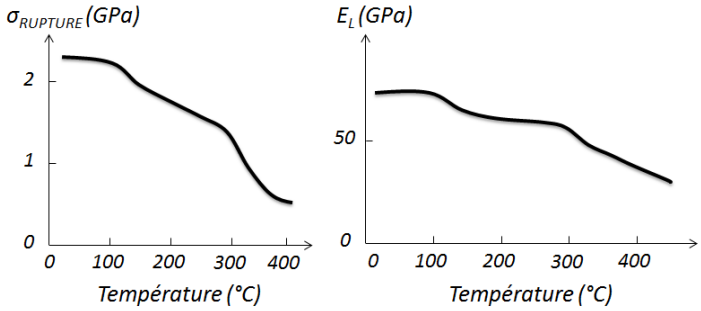


FIGURE 1.64 – Evolution de la contrainte à rupture (gauche) et du module (droite) en fonction de la température d'exposition, test 5 minutes après la mise en place, sous air [Lafitte and Bunsell, 1985].

L'effet du maintien en isotherme a été étudié par Yue et al. [Yue et al., 2000]. Pour une même température (100 °C, 200 °C ou 300 °C) sous oxygène ou sous azote, le temps de maintien n'influe pas sur les caractéristiques mécaniques longitudinales. Les auteurs associent ce phénomène à un effet d'oxydation ou de nitration ayant différentes conséquences et modifiant les caractéristiques mécaniques selon la température de traitement.

Lors d'un traitement thermique à des températures plus élevées (> 400 °C sous azote), les deux facteurs critiques sont la température maximum et le temps de maintien mais la rampe ne modifie pas les propriétés en traction [Sweeney et al., 2002], c'est à dire que plus le temps de maintien est long et/ou plus la température est élevée, plus les propriétés mécaniques en traction sont altérées.

Couplage de la tension au traitement thermique sur les propriétés mécaniques

Le couplage de la tension et de la température sur faisceaux de fibres a montré l'influence de la tension lors du traitement thermique [Rao et al., 2001a] [Rao et al., 2001b]. Sans tension, la fibre exposée à 180 °C ou à 350 °C ne modifie que très peu son module mais divise la contrainte à rupture par 2 et la déformation à rupture d'un tiers. Si on ajoute le paramètre tension à 180 °C ou 230 °C, le module tangent longitudinal est amélioré alors que la contrainte et la déformation à rupture chutent. Les effets de la température et de la pré-tension ont souvent été étudiés sé-

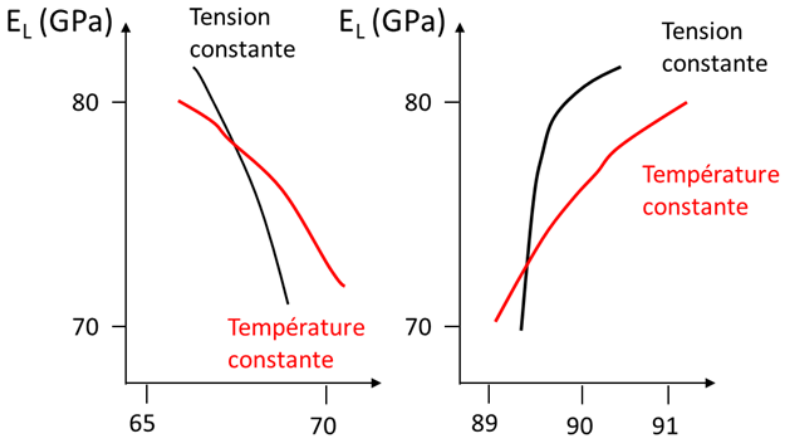


FIGURE 1.65 – Evolution du module d'Young en fonction de la taille apparente des cristallites (gauche) et du degré d'orientation (droite) d'une fibre de PPTA avec soit la tension fixe (courbe noire) ou la température fixe (courbe rouge) [Wu et al., 1990].

parément dans la littérature. L'effet couplé de la tension et de la thermique peut être positif (traitement thermomécanique pour l'amélioration des propriétés mécaniques) ou bien néfaste (destruction du réseau). Une étude [Wu et al., 1990] a relié ces deux

paramètres en considérant l'échelle de la maille cristalline. Il a été montré que la température a pour effet d'augmenter la perfection cristalline et de baisser le degré d'orientation, la tension a les effets inverses. Sur la figure 1.65, les auteurs présentent respectivement le lien entre le module d'Young et la taille apparente des cristallites ou le degré d'orientation mesuré. Les deux courbes représentent le couplage tension fixée-température variable (lignes noires) et tension variable-température fixée (lignes rouges). Comme ces figures le montrent, la contribution de la variation de la tension dans le traitement thermo-mécanique fait varier fortement l'orientation et les paramètres cristallins alors que la contribution de la variation de la température semble moins forte sur ces paramètres dans cette gamme de température supérieure à T_g(380 °C à 480 °C). Cela s'explique par les modifications de la structure lors de la montée en température et de la stabilité des réorganisations telles que la réticulation.

En dépit des nombreux résultats de ces différentes études, la compréhension des micromécanismes de déformation et du rôle de chacune des entités micro-structurales sur les propriétés macroscopiques ainsi que l'effet du traitement thermique sur la micro-structure complexe ne sont pas univoques.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales et démarche

Les différentes techniques d'analyse mises en œuvre dans cette étude sont présentées dans ce chapitre. Y sont décrits, les montages expérimentaux ainsi que les développements apportés, les conditions d'essais et les méthodologies des traitements de données.

Tout d'abord, l'organisation multiéchelle de la fibre de Kevlar® a nécessité des techniques de caractérisation variées. L'échelle atomique ainsi que les micromécanismes de déformation ont été étudiés par la micro-spectroscopie Raman, les domaines cristallins par la Diffraction des Rayons-X et enfin l'échelle macroscopique par différentes techniques de microscopie, MEB par exemple. Les modifications structurales induites par les traitements thermiques ont elles aussi été étudiées par ces même techniques, les transitions sont analysées par Analyse Thermogravimétrique (ATG) et par Calorimètrie Différentielle à Balayage (DSC).

La microstructure de la fibre de Kevlar® conduit à un comportement mécanique fortement anisotrope. La sollicitation longitudinale a été étudiée grâce à un montage pré-existant. Les essais rendus possibles par ce montage sont variés : traction monotone, sollicitations cycliques à basse fréquence, fatigue ou fluage. Pour cette étude, l'analyse des propriétés mécaniques transverses a été réalisée grâce à un montage de compression transverse de fibre unitaire. Initialement dédié à l'étude des adhésifs, ce montage a nécessité des adaptations afin de réaliser la caractérisation mécanique transverse du monofilament, rarement abordée dans la littérature de par la difficulté que cet essai représente. Les développements apportés ont permis de proposer une procédure expérimentale robuste pour analyser le comportement transverse.

Enfin, les différentes mesures expérimentales ont alimenté des calculs numériques pour l'étude de la microstructure. L'anisotropie de la fibre confère en effet une réponse mécanique complexe, qui peut être appréhendée par méthode inverse, renseignant alors sur les variations microstructurales induites par le traitement thermique.

Sommaire

2.1 La micro-spectroscopie Raman 78
2.1.1 Principe 78
2.1.2 Etude des micro-mécanismes de déformation 83
2.2 Diffraction de Rayons-X (DRX) 87
2.2.1 Méthode de la Diffraction des Rayons-X 87
2.2.2 Montage expérimental 88
2.3 Techniques de Microscopie et d'Imagerie 90
2.3.1 Microscope Électronique à Balayage (MEB) 90
2.3.2 Microscope optique 90
2.3.3 Mesure par nappe laser 91
2.4 Analyse thermique 92
2.4.1 Analyse enthalpique différentielle (DSC) 92
2.4.2 Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) 92
2.5 Caractérisation mécanique longitudinale 94
2.5.1 Montage expérimental 94
2.5.2 Conditions expérimentales 96
2.6 Caractérisation mécanique transverse 97
2.6.1 Montage expérimental 97
2.6.2 Procédure Expérimentale 98
2.7 Simulation numérique par Eléments Finis 100
2.7.1 Code de calcul Z-set 100
2.7.2 L'essai Brésilien numérique 100

2.1 La micro-spectroscopie Raman

Les analyses Raman étudiées dans cette partie ont été effectuées au laboratoire MONARIS [1], laboratoire de l'Université Pierre et Marie Curie à Paris. Une des expertise développée dans ce laboratoire est l'analyse de spectroscopie Raman sous chargement contrôlé.

2.1.1 Principe

2.1.1.1 Principe du Raman

La spectroscopie [2] Raman est basée sur la diffusion Raman, phénomène optique impliquant une source lumineuse monochromatique cohérente (laser) dans la gamme du NIR à l'UV [3]. Lorsque les photons de ce faisceau excitateur illuminent un matériau, la très grande majorité des photons émis est diffusée avec la même fréquence que le rayon incident, cette diffusion élastique est appelée diffusion Rayleigh (associée à une Lorentzienne). Le reste du signal est diffusé de manière inélastique et beaucoup moins intense (rapport 10^{-6}), la fréquence du rayonnement incident est différente de celle du rayonnement diffusé et s'appelle la diffusion Raman. La différence en nombre d'onde entre le rayon incident et le rayon diffusé provient d'un échange d'énergie avec les niveaux vibrationnels, c'est à dire les mouvements à l'échelle atomique au sein du matériau. La lumière diffusée est collectée via une optique adaptée, puis dispersée par un monochromateur sur un détecteur CCD (« Charge Coupled Device »), schéma explicatif en figure 2.1.

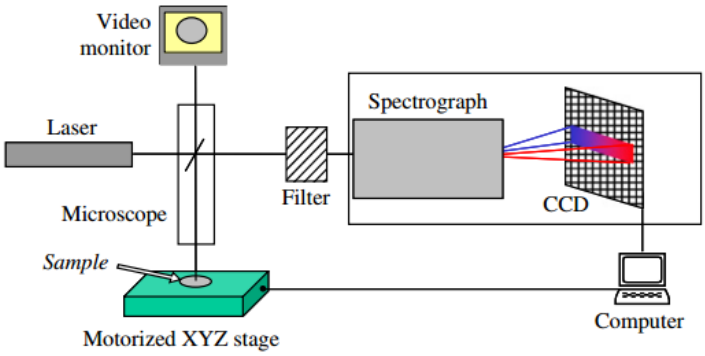


FIGURE 2.1 – Principe du spectromètre micro-Raman [Gouadec and Colomban, 2007].

1. MONARIS : De la molécule aux nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies, UMR8233, CNRS. Anciennement LADIR : Laboratoire de Dynamique, Interaction et Réactivité
2. Spectroscopie : Etude expérimentale du spectre dans sa généralité, Spectromètrie : Etude d'une mesure obtenue expérimentalement.
3. NIR :« Near-Infra-Red », proche infra-rouge. UV :« Ultra-Violet ».

Lorsque les photons interagissent avec la matière, le photon peut perdre de l'énergie (Diffusion Stokes) ou en gagner (Diffusion Anti-Stokes) selon l'état initial, fondamental ou non. Malgré des écarts de fréquence équivalents, la diffusion Stokes est préférée à la diffusion Anti-Stokes car l'intensité de la première est indépendante de la température (insensible à l'échauffement). Le facteur déterminant pour la diffusion des photons au sein de la matière est la capacité de la liaison chimique à modifier sa polarisabilité, c'est à dire sa capacité à se déformer dans le mouvement vibrationnel considéré. Les fréquences de la diffusion Raman se situent dans le domaine des THz mais il est d'usage de les exprimer via le nombre d'ondes en cm^{-1} suivant l'équation 2.1. L'intensité est majoritairement dépendante de la longueur d'onde du laser utilisé selon l'équation 2.2[Colomban, 2013a] et de la nature des liaisons chimiques.

$$\overline{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \tag{2.1}$$

$\overline{\nu}$: Nombre d'onde (cm^{-1})
λ : Longueur d'onde de la radiation (cm)
c : Vitesse de la lumière dans le vide ($3.1 \times 10^{10}\,cm^{-1}/s$)
ν : Fréquence de la radiation (Hz)

$$I_R = I_0\ K\ \bar{\nu_0}^4\ |e_0\ \bar{\bar{\alpha}} e_S\ |^2\ d\Omega \tag{2.2}$$

$d\Omega$: Angle de collection de la lumière diffusée,
K : Constante,
e_0 et e_S : Polarisation incidente et diffusée,
ν_0 : Longueur d'onde du faisceau incident,
I_0 et I_R : Intensités d'excitation et diffusée,
$\bar{\bar{\alpha}}$: Tenseur de polarisabilité (ordre 2).

Le signal Raman est plus intense et les temps d'acquisition sont donc plus courts si le laser est plus énergétique. Mais si la longueur d'onde de la source correspond à une absorption (cas d'un matériau coloré), le matériau risque un échauffement qui rendrait la méthode destructrice. Le matériau et la zone étudiée sont donc les facteurs à prendre en compte avant un essai de spectroscopie Raman.

Diverses informations peuvent être obtenues grâce au spectre Raman comme le schématise la figure 2.2. Toutes les raies sont caractérisées par :

- Un nombre d'onde, c'est à dire sa position relative sur l'axe des abscisses (référencé par rapport à la Rayleigh à $0\,cm^{-1}$) correspondant à la structure et à son mode de vibration. Le nombre de modes observés et leurs polarisations dépendent de la structure des symétries (maille, site, ...),
- Une intensité définit la concentration de la matière en unités vibrationelles diffusantes,
- La largeur de la raie à mi-hauteur informe sur l'ordre local,

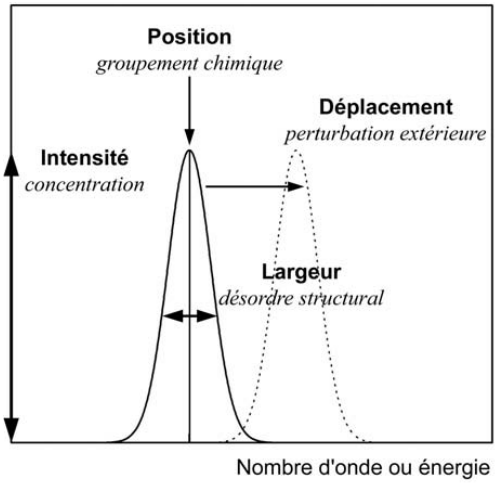


FIGURE 2.2 – Informations provenant d'un spectre Raman.

– La forme de la raie ou l'assymétrie de la raie renseigne sur le type de désordre.

Les informations obtenues sont moyennées par la résolution spatiale de l'optique utilisée, au mieux de l'ordre du µm^3. Dans la description d'un spectre vibrationnel, IR ou Raman, différents modes vibrationnels [Colomban et al., 2006] sont identifiés :

– ν : « Stretching mode », modes internes d'élongation caractérisant la liaison chimique de l'unité vibrationelle, variant faiblement pour un même type de liaison chimique (échelle locale : $0.2 - 0.5\,\mathrm{nm}$).
– δ : « Bending mode », modes internes de déformation sensibles à la compacité et à l'ordre ou au désordre local (échelle locale : $0.5 - 1\,\mathrm{nm}$).
– τ : Modes externes sensibles à la symétrie de l'organisation structurale comme la Diffraction des Rayons X (échelle plus globale, de l'ordre de quelques liaisons atomiques : $0.5 - 10\,\mathrm{nm}$).

2.1.1.2 La micro-extensomètrie Raman

La microstructure a un lien direct sur les propriétés mécaniques d'un matériau. Le lien microstructure/propriétés [Colomban, 2013b] peut être décrit de manière simplifiée en attribuant les propriétés mécaniques à :

– la force des liaisons chimiques et leur densité par unité de volume,
– la distribution et la taille des défauts « critiques » pouvant initier des fissures,
– la charge appliquée et l'histoire du matériau (traitements thermiques, attaques chimiques, ...).

Afin de lier au mieux les caractéristiques mécaniques à la structure physico-chimique très locale, la micro-extensométrie Raman a été développée, figure 2.3. Dans l'approximation harmonique du potentiel de vibration - symétrie du potentiel - le nombre d'onde est indépendant de toute contrainte, la distance moyenne inter-

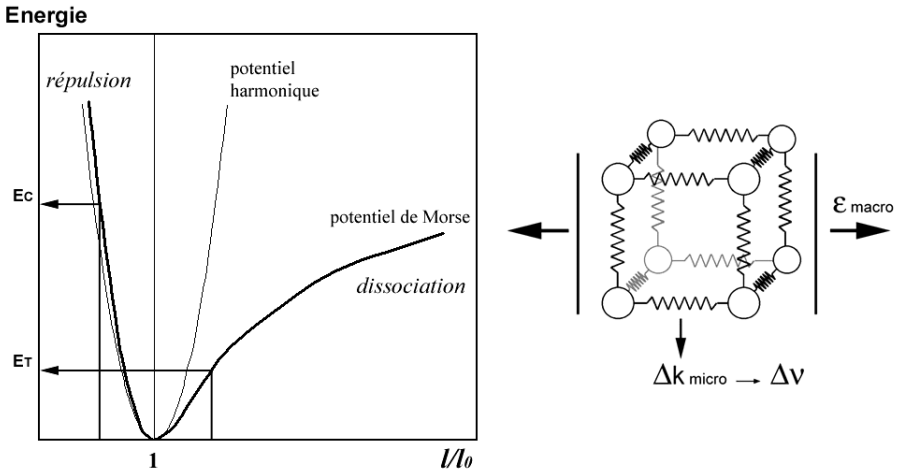


FIGURE 2.3 – Représentation du potentiel vibrationnel et illustration de la double analyse mécanique et physico-chimique [Marcellan, 2003].

atomique reste fixe. Un potentiel anharmonique, tel que le potentiel de Morse, est nécessaire pour prendre en compte le déplacement Raman. La micro-extensométrie permet, à partir du déplacement du nombre d'onde ($\Delta\nu$) caractéristique d'un mode de vibration, de déterminer la déformation de liaison pour une sollicitation mécanique macroscopique, ε_{macro} donnée. Ainsi, par l'analogie avec les ressorts, le module d'Young, à l'échelle macroscopique, est exprimé en fonction de la constante de raideur (k_i) des différentes liaisons chimiques [Colomban, 2013a]. La relation entre le module, noté E, et k_i est donné par l'équation 2.3.

$$E = \sum_i c_i \, l_i^2 \, k_i \tag{2.3}$$

c_i : Constante tenant compte du nombre de liaisons chimiques considérées,

l_i : Distance inter-atomique avec les plus proches voisins.

Le principe de l'extensométrie Raman est basée sur l'anharmonicité [4] des liaisons chimiques. Toute contrainte appliquée induit des altérations de distances interatomiques, ce qui engendre des modifications des longueurs d'onde (appelées « shifts » ou déplacements). Il est possible d'obtenir l'allongement des liaisons atomiques en utilisant le déplacement du nombre d'onde et en faisant l'hypothèse que les liaisons sont déformées de façon homogène dans toute la zone considérée. S^σ, coefficient re-

4. Anharmonicité : Tout phénomène par lequel un oscillateur s'écarte du cas idéal de l'oscillateur harmonique.

présentant le décalage de la raie en fonction de la contrainte, peut être obtenu grâce à l'équation 2.4.

$$\Delta\underline{\nu} = \underline{\nu}(\sigma) - \underline{\nu}(\sigma_0) = S^\sigma \times \Delta\sigma \tag{2.4}$$

$\underline{\nu}(\sigma)$: Nombre d'onde de la raie sous une contrainte σ (cm^{-1})
$\underline{\nu}(\sigma_0)$: Nombre d'onde de la raie sous une contrainte σ_0 (cm^{-1})
$\Delta\sigma$: Déformation à l'echelle macroscopique (%)
S^σ : Coefficient du décalage de raie selon la contrainte appliquée (cm^{-1}/GPa)

En faisant l'hypothèse d'un seul type de liaison, on peut déduire que la constante de raideur k de ce matériau est unique et donc le facteur S^σ est directement proportionnel à $\frac{1}{\sqrt{E}}$ [Gouadec and Colomban, 2007]. Les relations empiriques entre la contrainte et la déformation sont données par la loi de Hooke en appliquant le principe de « telle extension, telle force » [5]. Les modifications des nuages électroniques sont étudiées grâce à un déplacement de longueur d'onde, ces variations, quantifiées par le facteur S^σ, donnent une indication sur l'état de sollicitation du système :

- Un S^σ nul indique que les liaisons ne sont pas perturbées par la sollicitation macroscopique ou que l'anharmonicité de la liaison est faible. Ce mode de déformation est généralement imputé aux réarrangements des domaines amorphes à T>T_g.
- Un S^σ négatif est une diminution du nombre d'onde avec l'effort appliqué. Les liaisons moléculaires sont alors sollicitées en tension. Le signe négatif est associé au comportement en traction.
- Un S^σ positif est associé à une sollicitation en compression. Les transferts électroniques sont alors plus nombreux et donc les chaînes moléculaires sont plus proches

Pour une même liaison, les comportements attendus peuvent être associés à S^σ qui varie non linéairement avec l'amplitude de la sollicitation mécanique.

2.1.2 Etude des micro-mécanismes de déformation

2.1.2.1 Montage Expérimental et Paramètres Expérimentaux

Montage Expérimental

L'analyse Raman s'effectue dans le domaine optique du NIR à l'UV et les techniques utilisées pour le montage expérimental appartiennent à l'optique classique : objectifs, fentes, réseaux, ... L'échantillon peut être visualisé, en dehors des temps d'acquisition, à l'aide d'une caméra. Une des particularités de ce montage est la réalisation des acquisitions Raman en condition quasi-confocale. A l'aide d'un diaphragme, la profondeur de champ est réduite au maximum. L'information obtenue

5. Loi de Hooke : Enoncée par Robert Hooke en 1678 en latin : « ut tensio sic vic » signifiant « Telle extension, telle force » et mathématiquement représentée par $\sigma = E\ \varepsilon$.

ne concerne pas le volume total de l'échantillon mais sera centrée sur une information provenant quasi-exclusivement de l'illumination du plan focal. Le volume étudié avec un objectif ×100 représente une surface de spot du faisceau de diamètre 1.5 µm sur une hauteur de 5 µm environ. La fibre est analysée sous un objectif de type longue distance de travail assurant un grandissement de ×100 ou ×50 relié à un spectromètre Raman haute résolution équipé d'un filtre photonique de Bragg (Notch ULF) permettant d'approcher les très bas nombre d'onde (jusqu'à 8 cm^{-1}).

Les modes vibrationnels basse fréquence présentent une plus grande difficulté à être mesurés. En effet, la très forte intensité de la diffusion élastique Rayleigh vis à vis de la diffusion Raman ($> 10^6$) impose une très grande résolution spectrale pour diminuer au maximum l'aile de Rayleigh qui peut saturer le signal. La nouvelle génération de filtres photoniques de Bragg (Notch ULF) permet par leur grande sélectivité et luminosité d'enregistrer des spectres dans des échelles de temps compatibles avec une analyse sous sollicitation mécanique. Dans le cas des essais de micro-extensométrie Raman, le montage mécanique permettant d'appliquer un chargement contrôlé est similaire à celui présenté dans la partie 2.5.

Choix des Paramètres Expérimentaux

Le Kevlar® 29 et le Kevlar® 49 ont été étudiés à plusieurs reprises par la technique de spectroscopie Raman, les paramètres d'essai utilisés sont répertoriés dans le tableau 2.1. Le choix des paramètres n'est pas toujours expliqué dans la littérature. Néanmoins, Washer et al. [Washer et al., 2009] ont testé plusieurs longueurs d'onde du laser afin de déterminer la plus adaptée à un faisceau de fibres de Kevlar® 49. Après avoir écarté la longueur d'onde de 488 nm, spectre trop bruité, et 752 nm, intensité du signal Raman trop faible, leur choix s'est porté sur 647 nm. D'autres auteurs [Galiotis et al., 1985] ont étudié l'effet de la puissance laser maximale, en dessous de laquelle le matériau ne s'endommage pas.

	λ (nm)	Z (cm^{-1})	Matériau
[Stuart, 1995]	1064	600-3500	K49
[Yeh and Young, 1999]	633	600-1800	K29,49,149
[Prasad and Grubb, 1990]	488	1200-1700	K29,49
[Chang and Hsu, 1990]	633	1100-1700	K49
[Washer et al., 2009]	488,647,752	n/a	K49

Table 2.1 – Paramètres d'essais de spectroscopie Raman, λ, longueur d'onde du faisceau incident, Z, zone spectrale étudiée et les types de matériau étudiés.

La longueur d'onde du laser à ions Argon pour cette étude est de 547.2 nm [6], un compromis entre un spectre trop bruité et une intensité de signal trop faible.

6. 547.2 nm : faisceau de couleur verte.

L'orientation de la fibre par rapport à la direction de polarisation est choisie afin d'obtenir le signal le plus fort. En effet, les matériaux anisotropes sont caractérisés par une différence de structure dans les deux directions principales. La polarisation du laser est alors un facteur important dans les matériaux fortement orientés. La spectroscopie Raman permet alors de qualifier cette anisotropie afin de choisir la direction la plus adaptée selon les résultats recherchés. En ce qui concerne la fibre para-aramide, les bandes de vibration n'apparaissent intenses que lorsque le faisceau est polarisé parallèlement (φ=0 °) à l'axe de la fibre (cf. figure 2.4).

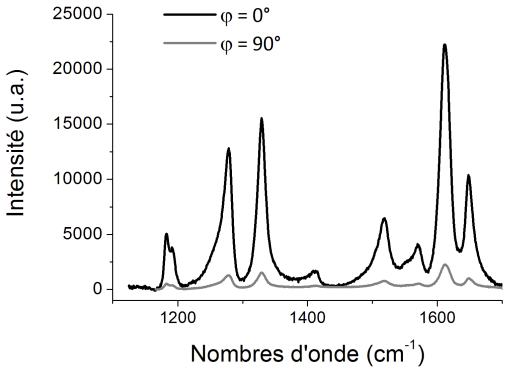


FIGURE 2.4 – Spectres de diffusion Raman, laser polarisé à 0 ° ou à 90 °.

Suite à une étude de l'effet de la puissance afin d'éviter l'endommagement du matériau, la puissance de sortie du laser est réglée à 200 mW et, par l'application d'un filtre ainsi qu'aux pertes le long du chemin optique, la puissance ressentie en sortie d'objectif mesurée est d'environ 100 µW pour un faisceau de diamètre 1.5 µm. Cette puissance représente un compromis entre un risque d'évolution de la fibre par échauffement et un signal de réponse suffisant pour avoir des temps d'acquisition inférieurs à 60 secondes.

2.1.2.2 Méthode d'analyse

Dans l'analyse suivante, la cristallinité ne sera pas discutée. En effet, la séparation entre les contributions des zones amorphes orientées et cristallines s'avère très complexe et implique de fortes hypothèses de modélisation (nombre et forme des composantes).

Seuls les pics bruts sont étudiés et les informations obtenues ne concernent qu'une partie du squelette carboné. Les marges d'erreur présentées sont la combinaison de l'erreur de pixels, dépendant de la dimension du détecteur CCD ($\pm 0.3\,\mathrm{cm}^{-1}$), l'erreur de zéro de l'appareil ($\pm 0.5\,\mathrm{cm}^{-1}$) dépendant de la calibration au Silicium et du zéro du monochromateur (si les mesures ont été faites lors de la même calibration, cette erreur n'a pas à être considérée) ; l'erreur due au choix du traitement dépend du type de raie choisie (Lorentzienne ou Gaussienne), à cela s'ajoute la dispersion

due au matériau. Les spectres ont été traités à l'aide du logiciel Origin® et la bonne définition des pics cristallins ainsi que l'absence de halo amorphe permet la soustraction d'une ligne de base linéaire.

Afin d'analyser les spectres obtenus ayant des caractéristiques initiales différentes, les trois paramètres sont normalisés par rapport à une (ou plusieurs) bande(s) de vibration choisie(s) :

– le décalage de la bande de vibration :

$$\Delta\nu_i = \nu_i - \nu_{i_0} \tag{2.5}$$

$\Delta\ \nu_i$: décalage de la bande de vibration selectionnée (cm^{-1}),
ν_i : Position de la bande de vibration sélectionné (cm^{-1}),
ν_{i_0} : Position de la bande de vibration de référence (cm^{-1}).

– la largeur à mi-hauteur (FWHM : « Full Width at Half Maximum ») :

$$\eta = \frac{FWHM_i}{FWHM_{i_0}} \tag{2.6}$$

η : Largeur de la bande sélectionnée normée par la bande de référence,
$FWHM_i$: Largeur à mi-hauteur de la bande sélectionnée (cm^{-1}),
$FWHM_{i_0}$: Largeur à mi-hauteur de la bande de référence (cm^{-1}).

– l'intensité :

$$\chi = \frac{I_i}{I_{i_0}} \tag{2.7}$$

χ : Intensité de la bande sélectionnée normée par la bande de référence,
I_i : Intensité de la bande sélectionnée (u.a. : unités arbitraires),
I_{i_0} : Intensité de la bande de référence (u.a. : unités arbitraires).

La bande de référence présente un état différent selon les configurations d'essai, cette normalisation permet de rendre comparables les résultats.

2.2 Diffraction de Rayons-X (DRX)

A l'occasion d'un congrès de la « Fibre Society » en Australie, des essais de DRX ont été mené à l'A.N.S.T.O. [7]. Cette partie présente le principe de la technique de façon générale puis une description détaillée du montage utilisé est faite.

2.2.1 Méthode de la Diffraction des Rayons-X

La Diffraction des Rayons-X (DRX) aux grands angles (« Wide-Angle Xray Scattering » : WAXD) est une technique communément utilisée pour l'étude des polymères orientés afin de caractériser des microstructures complexes : détermination des paramètres cristallins, du degré d'orientation, du taux de cristallinité ou de la longueur de cohérence. La longueur de cohérence appartient à l'espace dual, le passage de la transformée de Fourrier sur cet espace induit plusieurs phénomènes donnant des réponses similaires si ils sont considérés dans l'espace d'Ewald, et peuvent alors être associés à la Taille Apparente des Cristallites (TAC). Une fois le matériau traversé par le faisceau, le diffractogramme est récupéré sur un détecteur plan puis analysé. Un schéma de principe est présenté en figure 2.5.

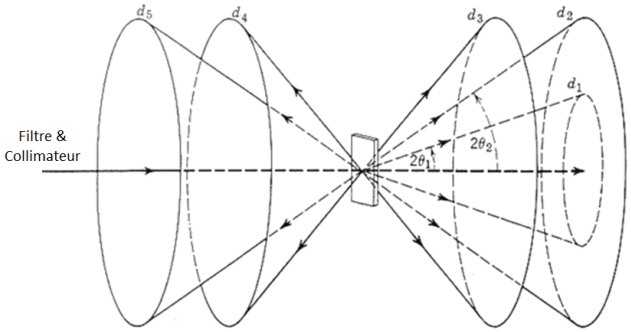


FIGURE 2.5 – Diffraction des Rayons-X par un matériau polycristallin selon Klug et Alexander isotrope [Klug and Alexander, 1954].

Afin de réduire l'incertitude sur le volume diffracté, un collimateur est placé entre la source et le matériau. Le collimateur étant circulaire et positionné sur l'axe de rotation azimutal, la tache reste donc quasi-circulaire, ce qui permet de ne pas considérer cette erreur sur un diffractogramme dont l'acquisition a lieu en une fois.

Le principe de cette technique a été développé par Debye et Scherrer en 1916 et consiste à l'étude de cristaux à haut degré de symétrie. La chambre de Debye-Scherrer est encore très utilisée pour son relativement faible coût de mise en place et pour la facilité d'exploitation des résultats. Grâce à la loi de Bragg [8], il est possible

7. A.N.S.T.O. : « Australian Nuclear Science and Technology Organisation » , Sydney, Australie.
8. Loi de Bragg (1915). William Henry Bragg utilisa les rayons-X pour examiner le bras cassé de son fils, William Lawrence Bragg, ce dernier démontra la relation devenu « Loi de Bragg » quelques années après son accident.

d'identifier une famille de plans, notée (h,k,l), en position de diffraction, la distance inter-réticulaire entre plans, d_{hkl} (nm), et les paramètres de la maille cristalline. La loi de Bragg est donnée en formule 2.8 avec θ le demi angle de diffraction (°), λ la longueur d'onde du faisceau de Rayons-X en nm et n l'ordre de diffraction.

$$2d_{\mathrm{hkl}} \sin\theta = \mathrm{n}\lambda \tag{2.8}$$

Les matériaux fibrillaires, de par leur anisotropie, conduisent à des clichés de diffraction qui font apparaître des directions privilégiées de diffraction. Ces directions sont identifiables grâce à l'étude de l'angle azimutal φ, angle définissant l'orientation au sein du matériau. La mesure consiste à réaliser des diffractogrammes $\theta - 2\theta$ en configuration transmission sur des faisceaux de fibres -5 à 7 fibres disposées parallèlement-. Les deux extrêmes sont les positions méridienne ($\varphi = 90\,°$) et équatoriale ($\varphi = 0\,°$). Ainsi l'angle azimutal, notée φ permet la caractérisation de l'orientation des phases en présence grâce à l'analyse des taches ou arcs de cercles du diffractogramme.

2.2.2 Montage expérimental

Le diffractomètre utilisé est de type Scintag équippé d'un détecteur TC-SSD (« Thermoelectrically-Cooled Solid State Detector »), détecteur de deuxième génération permettant le refroidissement thermoélectrique, appelé effet Peltier [9], et non par azote liquide. Les conditions d'illumination sont optimisées à 45 kV et 40 mA, avec une anti-cathode de cuivre ($\lambda_{\mathrm{Cu}} = 1.540$ Å), cette anti-cathode est la plus communément utilisée dans l'étude des polymères car elle permet l'augmentation du rapport signal sur bruit par la réduction du bruit de fond, c'est à dire la diffusion dans l'air. L'anti-cathode alternative est celle de Cobalt ($\lambda_{\mathrm{Co}} = 1.789$ Å) présentant l'avantage d'une meilleure séparation des pics et donc d'une déconvolution facilitée mais un rapport signal sur bruit moins optimisé.

Un faisceau provenant d'une anti-cathode au cuivre est composé de deux raies « monochromatiques » relatives à CuKα et CuKβ. Afin d'éliminer la raie CuKβ pour l'analyse, un filtre de nickel d'épaisseur 15 µm est utilisé.

Le temps de comptage est optimisé à 2 minutes avec un pas de 0.05 ° sur une fenêtre angulaire d'intérêt 5 °< 2θ <40 °. Les fichiers obtenus sont ensuite traités par le logiciel Fit2D®, logiciel développé par l'E.S.R.F. [10]. Une ligne de base horizontale est soustraite et les pics sont analysés par différentes formes de raies afin de considérer la plus adaptée. Étant donné que plusieurs fibres sont analysées simultanément, il sera impossible de connaitre le volume diffractant de l'échantillon analysé, les interstices entre fibres accolées peuvent avoir des volumes variables.

9. Effet Peltier : Effet physique de déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique, aussi appelé effet thermoélectrique. Découvert par J.-C. Peltier en 1834.
10. E.S.R.F. : « European Synchrotron Radiation Facility », Grenoble, France.

L'hypothèse de symétrie de révolution est également considérée malgré l'incertitude sur la position relative et le parallélisme des fibres les unes par rapport aux autres.

2.3 Techniques de Microscopie et d'Imagerie

2.3.1 Microscope Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique est limitée par la sensibilité du matériau à l'échauffement et à son caractère non-conducteur dans le cas des polymères.

Les MEB thermoélectroniques classiques impliquent des tensions de travail de l'ordre de quelques dizaines de kV. La métallisation devient alors nécessaire au détriment de détails d'observation. La technique de microscopie a été améliorée afin de rendre possible des observations en travaillant à des tensions accélératrices de quelques kV seulement, cette amélioration est disponible dans les MEB à effet de champ. Cette dernière technologie a été utilisée via un microscope ZEISS DSM982 GEMINI. Les conditions d'observation sont optimisées entre 2 et 4 kV et 4 mm de distance de travail. Les échantillons sont métallisés à l'or-palladium (couche de $2-3$ nm) grâce à un métalliseur CRESSINGTON 208HR à pulvérisation cathodique.

Plusieurs types d'observations sont réalisés ici : une évaluation du diamètre le long de la fibre unitaire ainsi que l'observation de l'état de surface. L'erreur associée à la mesure ponctuelle du diamètre est évaluée à 0.1 µm.

Afin de comprendre les possibles transformations de la surface, une analyse plus précise de la composition chimique de celle-ci est utile. Le MEB précédemment décrit permet aussi de réaliser des microanalyses X EDS (en dispersion d'énergie) [11] optimisé à 10 kV, analyses quantitatives des éléments chimiques présents sur une profondeur d'interaction de 10 µm^3. Les trois atomes majoritairement présents dans ce matériau sont le Carbone (C), l'Oxygène (O) et l'Azote (N).

2.3.2 Microscope optique

Une étude statistique de la dispersion des diamètres est rendue possible grâce à l'automatisation du traitement de mesure.

Afin d'évaluer la dispersion des diamètres, une mesure statistique a été mise en œuvre en étudiant la coupe d'un échantillon poli (pâte diamantée) et métallisé d'une mèche de fibres (environ 1000 fibres) enrobée dans de la résine Epofix polymérisant à froid. Les photos sont prises grâce au microscope optique Axiovert 405M commercialisé par Zeiss, l'erreur associée est de 0.5 µm (séparation des contours, régularité géométrique). Les photos obtenues ont été traitées par analyse d'image via le logiciel Matlab. L'analyse d'image consiste à binariser l'image en niveaux de gris, puis un histogramme de l'intensité est tracé pour obtenir la valeur de seuil. Enfin, grâce à une transformé de HOUGH, chaque fibre est délimitée et représentée par une ellipse définit par un petit axe et un grand axe, le petit axe représentant le diamètre.

11. Microanalyse X EDS : Le détecteur de Rayons X détermine l'énergie des photons produits par le faisceau d'électron primaire suite aux chocs de types inélastiques entre le faisceau incident et le matériau.

2.3.3 Mesure par nappe laser

Une technique non-destructrice de mesure systématique du diamètre avant chaque essai mécanique a été utilisée. Cette technique de nappe laser a été mise en œuvre grâce à un appareillage Mitutoyo®. Le dispositif contient un émetteur -une nappe laser- ainsi qu'un détecteur -plaque CCD-. La fibre est placée perpendiculairement à la nappe laser grâce à des vis micrométriques de centrage. L'appareil est étalonné grâce à des fibres -non métallisées- préalablement étudiées au MEB, technique exposée au paragraphe précédent. La précision du dispositif est de l'ordre de 0.05 µm mais de par les aspérités de la surface, la technique est fiable avec une erreur de 0.3 µm.

2.4 Analyse thermique

2.4.1 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

2.4.1.1 Principe

L'analyse enthalpique différentielle ou DSC de l'acronyme « Differential Scanning Calorimetry » permet la mesure du flux thermique d'un échantillon par rapport à une référence, tous deux placés dans un même four et soumis à un programme thermique. Ce flux thermique -noté $\frac{dQ}{dt}$- mesuré par thermocouples est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau -notée C_p- à une température donnée. La calibration est régulièrement effectuée grâce à un échantillon témoin tel que l'indium. Cette technique consiste à appliquer une variation linéaire de température afin de suivre l'évolution du flux de chaleur. Celui-ci est associé à des modifications structurales de matériaux polymères. Les températures de transition pour des processus endothermiques (qui absorbent de l'énergie), tel que la fusion, ou bien exothermiques (qui cèdent de l'énergie), tel que la cristallisation, peuvent être caractérisées.

2.4.1.2 Conditions expérimentales

Les essais sont réalisés sur un analyseur enthalpique différentiel DSC Q200 de la société TA Instruments. La mesure de la température s'effectue avec une erreur de 0.05 °C et une précision calorimétrique [12] de l'ordre de 0.05 %.

Les fibres sont placées dans un creuset d'aluminium, afin de permettre éventuellement l'évacuation de l'eau lors de la montée en température. La masse placée dans le creuset oscille entre 5 et 10 mg. Les rampes appliquées lors de cette étude vont de 10 °C min^{-1} à 20 °C min^{-1}. L'augmentation de la vitesse de chauffe ou de la masse de l'échantillon améliore le rapport signal sur bruit au détriment de la résolution.

2.4.2 Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

2.4.2.1 Principe

L'analyse thermogravimétrique est une technique analytique de mesure continue de la variation de masse d'une substance soumise à une variation de température programmée et sous atmosphère contrôlée. Cette technique permet d'évaluer des pertes de masse associées à une émission de vapeur (teneur en eau) ou à une dégradation thermique. La masse est mesurée grâce à une microbalance et la température par un thermocouple. L'enceinte étanche dans laquelle sont placés l'échantillon et la référence permet de contrôler l'atmosphère. L'appareil est placé sur une plaque anti-vibrations afin d'éviter le bruit lié aux vibrations mécaniques.

12. Précision calorimetrique : précision sur le flux de chaleur (mW g^{-1}).

2.4.2.2 Conditions expérimentales

Les essais d'ATG sont réalisés sur un appareil SDT Q600 de TA Instruments. La mesure de température est précise à 0.001 °C et la masse mesurée à 0.1 µg pour une masse insérée d'approximativement 10 g. Les rampes en température vont ici aussi de 10 °C min^{-1} à 20 °C min^{-1}. Différentes atmosphères sont appliquées lors de ces rampes : Oxygène/Azote et Azote U. Une étude menée au NIST [13] a montré l'importance d'un temps de purge élevé (1 heure) afin de s'assurer de l'absence d'oxygène. Les fibres sont placées dans un creuset en alumine alors que le creuset référent est vide.

13. NIST : National Institute of Standards and Technology, USA.

2.5 Caractérisation mécanique longitudinale

2.5.1 Montage expérimental

Les essais longitudinaux de cette étude ont été menés sur une machine développée au Centre des Matériaux de Mines ParisTech par l'équipe d'A. Bunsell [14]. Initialement appelé « The Universal Fibre Tester » et amélioré depuis plus de 30 ans, le montage est représenté en figure 2.6, il permet une large gamme d'expériences : des essais de traction monotone, de cyclage (basse fréquence à quelques dizaines de mHz), de fatigue (à plus hautes fréquences, $5 - 85$ Hz), de fluage, etc. Ces essais sont contrôlés et programmés via le logiciel WinATS®. Grâce à un four monté au niveau de l'échantillon, des essais en température sont également possibles.

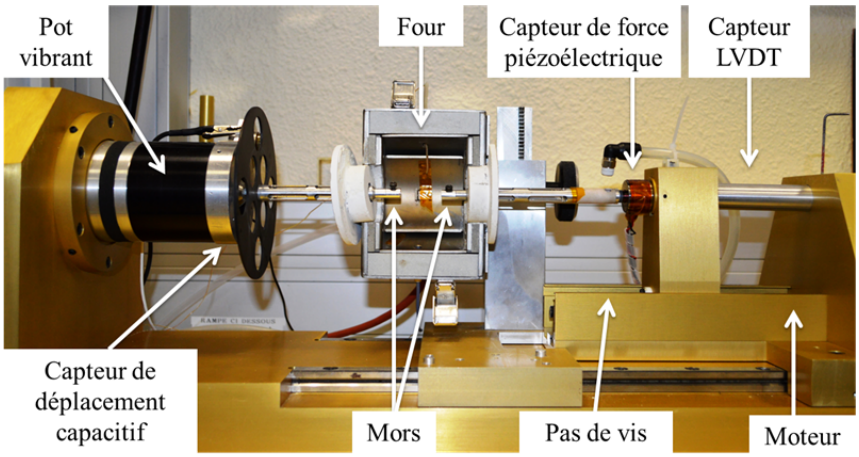


FIGURE 2.6 – Photo de la machine utilisée pour les essais mécaniques longitudinaux.

Ce dispositif est composé d'un mors considéré comme fixe (à gauche, où est situé le pot vibrant qui peut être retiré ou dont le déplacement est retranché) et d'un mors mobile (à droite). Le déplacement du chariot mobile est assuré par une vis mère asservie par un moteur ; l'électronique associée permet un contrôle en charge ou en déplacement. La charge est mesurée grâce à une cellule Sensotec de 2.5 N, fixée sur le mors mobile. Cette cellule comporte des jauges semi-conductrices, garantissant une excellente sensibilité de 0.1 % de la pleine échelle (100 g). La salle est par ailleurs maintenue à une température constante de 21 ± 1 °C sous 50 % d'humidité relative (H.R.) afin d'éviter toute dérive de ce capteur. L'utilisation du four nécessite un dispositif de stabilisation en température du capteur de charge.

Le déplacement est mesuré au niveau du chariot mobile à l'aide d'un capteur Sensotec de type LVDT (« Linear Voltage Displacement Transducer »). L'amplitude d'allongement permise par ce capteur est de 20 mm avec une erreur de 0.1% à pleine échelle, représentant donc 20 µm.

14. A. Bunsell, Y. Favry et J. Valy

Dans le cas de notre étude, la fibre K29 est soumise à différents types d'essai. Il est alors nécessaire d'étudier les différents protocoles de montage tels que le mode de serrage de la fibre, la longueur de jauge ou bien la vitesse de déformation appliquée.

Optimisation du type de serrage et choix de la longueur de jauge

Une des deux techniques d'accroche étudiée ici, répandue dans l'étude des fibres unitaires, consiste à encoller la fibre entre deux morceaux de papier cartonné repliés sur eux-même. La fibre est placée au repliement du papier cartonné et immobilisée grâce à de la colle liquide néoprène de marque SADER. Cette colle est utilisée pour sa bonne adhésion rapide en couche mince mais elle présente une faible tenue en température. Lors des essais de traction monotone en température (60 °C par exemple), à une vitesse de déformation fixe de $0.0043\,\mathrm{s}^{-1}$, le glissement dans les mors est incontournable et cette méthode est donc à proscrire.

L'autre méthode de fixation est la méthode du nœud de Cabestan autour de plots, principalement utilisée en matelotage et en alpinisme pour l'accroche des cordes. Ce nœud permet une accroche simple à réaliser qui ne nécessite aucun matériel et les mors peuvent ainsi être serrés en assurant leur planéité, il sera donc utilisé pour les essais mécaniques longitudinaux. Afin de vérifier que le mode de serrage est bien adapté à la fibre K29, notamment pour s'assurer l'absence de glissement aux mors, l'effet de la longueur de jauge sur la mesure de module a été testé.

La longueur de jauge ou distance de travail (l_0) doit être assez grande pour s'affranchir des effets de mors (selon le principe de St Venant [15]) dus au mauvais alignement de la fibre dans les mors et garantir un effort de traction pure. Mais augmenter la longueur de jauge revient à augmenter la probabilité d'y trouver un défaut. Les longueurs de jauge testées dans cette étude sont donc supérieures à 30 mm soit 30, 150, 200 et 250 mm, résultats dans le tableau 2.2. Dans le dernier cas de $l_0 = 250\,\mathrm{mm}$, l'effet de l_0 sur la contrainte ou la déformation à rupture ne peut être étudié dû à l'extensométrie limitée du capteur.

Le nombre minimal d'essais à considérer pour obtenir une valeur moyenne significative d'une population est de 30 essais [Oudet, 1986][Veve, 1987]. Le module longitudinal n'est pas modifié par différentes longueurs de jauge, une légère chute de contrainte à rupture peut être associée à une longueur de jauge plus grande. La longueur de jauge choisie pour cette étude est donc de 30 mm, longueur également proposée par les normes ASTM (« American Society for Testing and Materials »). Selon ces normes, la longueur testée doit être plus de 2000 fois le diamètre de la fibre [ASTM, 1989] pour réduire l'erreur et s'assurer de mesures moyennes représentatives après 30 essais [ASTM, 2007]. Dans le cas d'une fibre de diamètre 15 µm, l_0 vaut alors 30 mm, longueur la plus répandue.

15. Principe de Saint-Venant énoncé par Adhémar Barré de Saint-Venant (1856) : Dans une poutre longue, la répartition des contraintes dans une section située suffisamment loin des points d'application des forces extérieures ne dépend que du torseur résultant des efforts appliqués d'un côté de cette section.

Longueur de travail (mm)	Module longitudinal (GPa)	Contrainte à la rupture (GPa)	Elongation à la rupture (%)
30	84 ± 4	3.4 ± 0.2	4.1 ± 0.6
150	85 ± 5	3.1 ± 0.3	3.8 ± 0.8
200	86 ± 5	3.0 ± 0.4	4.2 ± 0.5
250	85 ± 3	–	–

TABLE 2.2 – Caractéristiques mécaniques longitudinales mesurées selon différentes longueurs de jauge, K29 (– valeurs non accessibles car l'allongement maximal de la traverse est atteint).

2.5.2 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau 2.3 pour chaque type d'essai. L'ensemble des essais est réalisé à température et humidité relative contrôlées : 21 °C et 50 % H.R., au minimum 30 essais par condition sont réalisés.

Type d'essai	Longueur de jauge (mm)	Vitesse de déformation (s^{-1})	Fréquence (Hz)
Traction	30	0.0043	–
Sollicitation cyclique sinusoïdale	30	–	0.03
Fatigue	30	–	5-85
Fluage	30	0.0043	–

TABLE 2.3 – Paramètres mécaniques utilisés pour les essais mécaniques longitudinaux.

2.6 Caractérisation mécanique transverse

2.6.1 Montage expérimental

Les essais de compression transverse sur fibre unitaire (appelé Essai Brésilien) ont été réalisé au laboratoire SIMM [16] de l'ESPCI Paristech. L'appareillage utilisé est dérivé d'un dispositif permettant la mesure de l'adhésion interfaciale entre une couche viscoélastique (adhésif) et une surface rigide, ce dispositif est décrit plus précisément dans les travaux de Josse et al.[Josse et al., 2004]. Les améliorations nécessaires étant faites afin de pouvoir mener des essais de compression transverse sur fibre, elles ont essentiellement porté sur la conception d'un montage permettant la réduction de la complaisance du dispositif.

Le principe de l'expérience et le montage expérimental sont présentés en figure 2.7. Le poinçon (noté 1) est relié à un moteur central et le plateau supérieur (noté 2) est relié à trois moteurs latéraux. Les quatre moteurs pas à pas utilisés (Physik Instrumente) sont reliés à une carte d'acquisition (Data Translation DT 301) et contrôlés grâce à un programme Labview (National Instruments). En utilisant différents moteurs pour la montée et la descente en charge, le jeu mécanique dû à l'aller-retour d'un moteur est écarté. Le signal de force est obtenu avec une précision de 0.005 N grâce à une cellule de force Measurement Specialties, ELPF Series 50 N. Le déplacement du poinçon et le déplacement du plateau supérieur sont mesurés grâce à une fibre optique (Philtec D63-LPT) avec une résolution de 60 nm. Une caméra placée au dessus permet la visualisation de l'essai en cours (Zeiss, de $\times 1.5$ à $\times 50$). Ce microscope est relié à un capteur CCD et les images peuvent être enregistrées sous forme de films ou capturées ponctuellement. A noter que le montage ne permet pas de travailler en température et que la température ambiante et l'humidité relative ne sont pas contrôlées dans ce cas et sont supposées rester stables.

Cet essai présente des défis expérimentaux comme le positionnement de la fibre, l'alignement des deux plateaux, la complaisance de l'instrument mais aussi la reproductibilité des mesures.

L'alignement du poinçon et de la plaque supérieure est ajusté manuellement grâce à trois vis placées entre les moteurs latéraux et le plateau supérieur. Les franges d'interférences visibles permettent un meilleur contrôle de l'alignement. Une fois l'alignement des plateaux vérifié, l'alignement de la fibre ne peut être contrôlé qu'au moment de l'essai. Afin de réduire l'erreur lié au mauvais alignement, le diamètre du poinçon en verre (1) est réduit à 1 mm (Hellma-Optik, diamètre 1 ± 0.2 mm, épaisseur 1.5 ± 0.1 mm).

Dans un soucis de rigidification de l'appareil, un porte échantillon dans lequel est maintenu mécaniquement un disque en saphir (diamètre 14 mm, épaisseur 3 mm, UQG Optics) a été conçu. La transparence du saphir ainsi que sa rigidité permettent

16. Laboratoire SIMM : Science et Ingénierie de la Matière Molle, anciennement PPMD : Physicochimie des Polymères et des Milieux Dispersés.

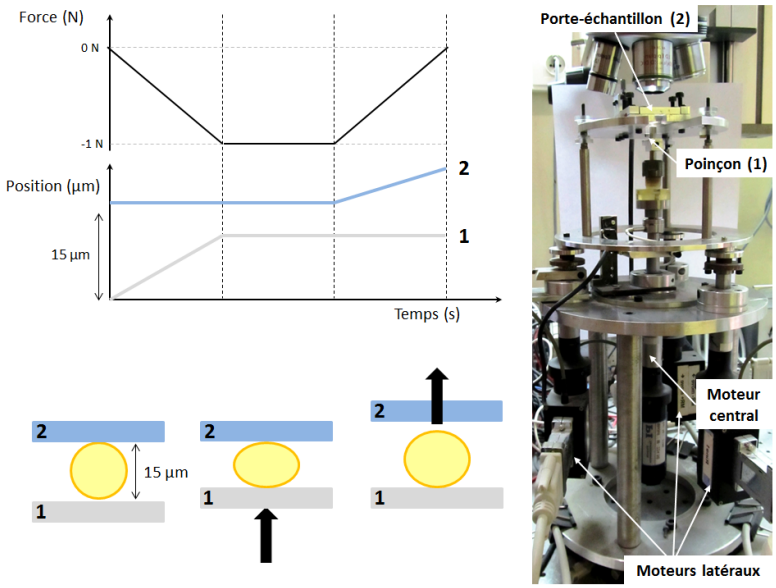


FIGURE 2.7 – Montage et schéma de principe de l'expérience de compression transverse de fibre unitaire.

d'améliorer la raideur tout en conservant un matériau permettant la visualisation de l'expérience par la caméra placée au dessus. Par ces améliorations, la raideur a été augmentée d'un facteur 10. La reproductibilité des essais de complaisance est fortement liée au contact entre les deux plateaux. La planéité de la surface de ces derniers est alors régulièrement vérifiée par un profilomètre Microsurf 3D de la société Fogale Nanotech.

2.6.2 Procédure Expérimentale

Plusieurs types d'essais ont été réalisés grâce à ce montage de compression transverse sur fibre unitaire. La vitesse de l'essai a été maintenue à $1\,\mu m\,s^{-1}$. Lors de la mise en charge, le diamètre est mesuré car il représente l'espacement entre les deux plateaux (figure 2.7, diamètre 15 µm). Lors de l'essai, le plateau 1 monte, compresse le matériau jusqu'à la force désirée puis, afin d'éviter le pas entre la charge et la décharge, le plateau 2 est sollicité en montée.

La mise en charge de la fibre est étudiée dans un premier temps. Les signaux force/déplacement obtenus permettent d'en déduire la raideur transverse de la fibre ainsi que sa réponse au chargement (linéaire ou non-linéaire). Grâce au logiciel Labview, des essais de charge-décharge peuvent être contrôlés. La montée en charge est pilotée en déplacement jusqu'à une force désirée maintenue pendant 1 s avant la descente en charge, elle aussi pilotée en déplacement. Afin de comprendre la contribution de la viscosité, des essais de relaxation de contrainte sont mis en place. Lorsque la charge désirée est atteinte, le déplacement est maintenu pendant 100 s.

Le signal obtenu de la force en fonction du temps rend compte de la contribution visqueuse du matériau.

Les trois types d'essais présentés ont été systématiquement précédés et suivis d'un essai de complaisance, c'est à dire un essai « à vide » mors contre mors, afin de s'assurer qu'aucun décalage en déplacement n'ait été introduit lors de la mesure sur fibre.

2.7 Simulation numérique par Eléments Finis

2.7.1 Code de calcul Z-set

Résultat de 30 ans de collaborations entre le Centre des Matériaux (Mines ParisTech), l'ONERA [17] et Northwest Numerics (Seattle, USA), la suite Z-set est un code de calcul éléments finis spécifique aux problèmes de mécanique non-linéaire [Besson et al., 2001] dont la programmation « orientée objet » lui confère un haut degré de flexibilité. Le langage C++ offre à la suite Z-set une structure modulaire dont les modules utilisés ici sont :

- Z-master : Interface graphique de pré- et de post-traitement (2D ou 3D),
- Z-solve : Solveur numérique - ZéBuLon,
- Z-mat : Librairie matériau adaptée aux lois de comportement complexes à variables internes telle que la viscoélasto-viscoplasticité anisotrope étudiée ici,
- Z-post : Utilitaire de post-traitement global et local.

Le recours à l'expérimentation numérique permet d'accéder à des grandeurs physiques difficilement accessibles par une autre voie de caractérisation. L'accès aux champs de déformations et de contraintes au sein de la fibre, par exemple lors d'un essai de compression transverse entre deux surfaces planes, devient possible.

2.7.2 L'essai Brésilien numérique

La modélisation de l'essai Brésilien est un problème de déformations planes de compression de la section d'un cylindre entre deux plans parallèles. Une étude préalable a justifié cette hypothèse de modélisation bidimensionnelle du problème en comparant les réponses lors de calculs 2D ou 3D [Cayzac, 2014]. Par ailleurs, compte tenu des symétries géométriques, matérielles et mécaniques (chargement), seul un quart du système fibre/plateaux nécessite d'être modélisé. Outre les conditions limites de symétrie sur les axes $x = 0$ (axe vertical bleu ciel) et $y = 0$ (axe horizontal bleu marine) (figure 2.8), un contact est défini entre le plateau et la surface de la fibre. Le comportement de cette interaction se réduit à un contact normal entre ces deux surfaces. La contribution d'un coefficient de frottement dans ce modèle étant infime [18], il peut être négligé.

Un déplacement vertical est imposé au plateau et l'effort résultant de la compression de la fibre est « dépouillé » numériquement. Cette résultante correspond à la somme des efforts verticaux sur l'axe $y = 0$.

L'organisation cœur/peau est intégrée à la modélisation et sera discutée plus tardivement dans ce travail. La section de la fibre est maillée par des quadrangles linéaires afin de rendre possible sous ZéBuLon le calcul des réactions nodales de la zone de contact. Une étude de convergence a conduit au maillage présenté en figure 2.8, qui comporte 1308 degrés de liberté.

17. ONERA : Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales.
18. Un glissement nul conduit à aucune modification de la réponse.

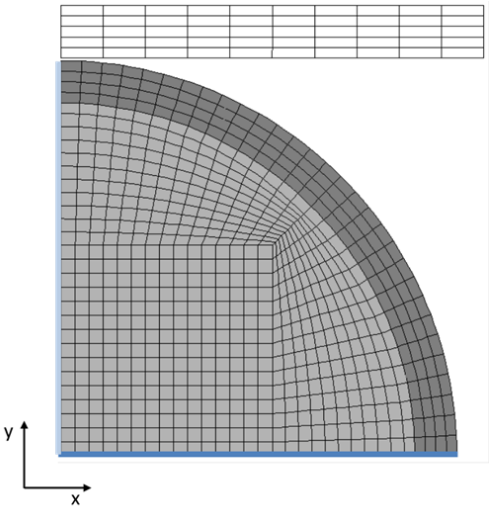


FIGURE 2.8 – Maillage utilisé dans l'essai de simulation numérique par éléments finis, ZéBuLon.

Chapitre 3

Comportement longitudinal et transverse en sollicitation monotone. Vers une structure Cœur/Peau.

La fibre unitaire K29 présente une organisation multi-échelle complexe. Sa structure anisotrope lui confère des propriétés mécaniques différentes dans l'axe longitudinal (axe de la fibre) ou transverse (perpendiculaire à l'axe de la fibre). Ce chapitre porte sur la compréhension de la structure et de l'organisation interne de la fibre unitaire, en regard avec les réponses mécaniques longitudinale et transverse. Grâce à cette étude couplant différentes techniques, le rôle de la structure sur les caractéristiques mécaniques est mis en exergue.

Dans un premier temps, une étude morphologique de la fibre unitaire est présentée afin de quantifier les disparités macrostructurales le long d'une fibre ou entre fibres.

Ensuite, l'organisation et les mécanismes de déformation sont étudiés aux échelles submicroscopiques. L'orientation, observée par Diffraction des Rayons-X (DRX), couplée aux micro-mécanismes de déformation, mesurés par micro-spectroscopie Raman, permettent la caractérisation de la structure initiale ainsi que les changements structuraux induits par une sollicitation mécanique longitudinale. Les micro-mécanismes sont mis en parallèle avec les macro-mécanismes de déformation, observés par une étude mécanique comparative, afin de comprendre la contribution des mouvements locaux sur la réponse mécanique macroscopique.

Enfin, une caractérisation mécanique transverse met en lumière le caractère dissipatif transverse et une caractérisation microscopique permet de proposer un mécanisme d'endommagement. Les solutions analytiques proposées dans la littérature ne suffisent pas à retranscrire la réponse mécanique transverse du matériau. La mise en place d'un calcul numérique par Éléments Finis (EF) reproduisant l'essai de compression transverse permet de donner un éclairage sur la structure microscopique de la fibre et notamment de l'effet cœur/peau.

Cette dernière partie fait l'objet d'un projet de rédaction d'article, inséré dans la section 3.5.

Sommaire

3.1 Fibre unitaire : Morphologie 106
3.2 Micro-structure à l'échelle cristalline 109
3.2.1 Paramètres cristallins et orientation 109
3.2.2 Taille apparente des cristallites 110
3.3 Micro-mécanismes de déformation à l'échelle vibrationnelle 113
3.3.1 Indexation du spectre Raman 113
3.3.2 Réponse des modes vibrationnels « locaux » ou « haute fréquence » 116
3.3.3 Réponse des modes vibrationnels « collectifs » ou « basse fréquence » 120
3.3.4 Résumé des micro-mécanismes de déformation 121
3.4 Analyse des mécanismes de déformation à l'échelle macroscopique 124
3.4.1 Traction Monotone en Température 124
3.4.2 Sollicitation Cyclique en Température 127
3.5 Projet d'article 129
3.5.1 Introduction 129
3.5.2 Experimental 131
3.5.3 Results and discussion 133
3.5.4 Conclusions 143
3.5.5 Acknowledgements 143
3.6 Synthèse : Structure multiéchelle et multiaxiale de la fibre unitaire 144

3.1 Fibre unitaire : Morphologie

La morphologie est définie par l'évaluation quantitative et qualitative de la forme tridimensionnelle d'un matériau. En ce qui concerne la fibre de Kevlar®, les éléments nécessaires à cette caractérisation sont la mesure du diamètre, la forme de la section ainsi que l'état de surface.

L'automatisation de la mesure du diamètre -par étude de la coupe de fibres enrobées par analyse d'image sous Matlab - a permis de définir une dispersion Gaussienne des diamètres centrée à $14.5 \pm 0.3\,\mu m$ [1] (plus de 300 fibres analysées). Un exemple de micrographie optique traitée est présentée en figure 3.1 [2]. De plus, cette méthode met en évidence la section circulaire des fibres.

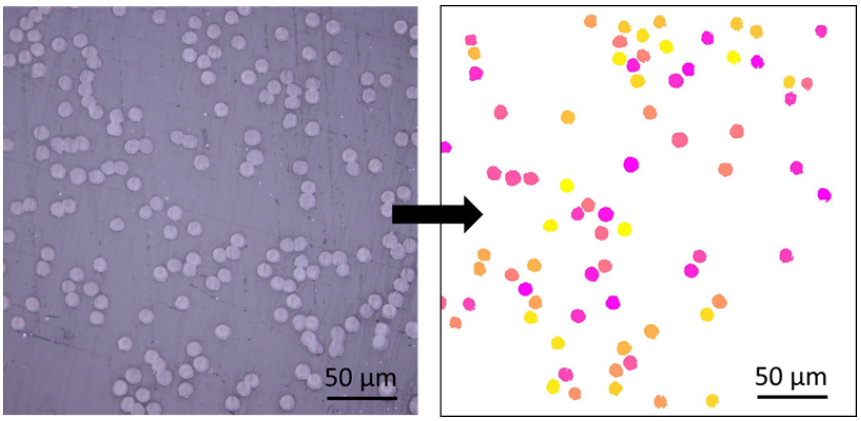


FIGURE 3.1 – Image MEB de la coupe de fibres enrobées traitée par Matlab, mesure des diamètres automatisée.

La mesure du diamètre le long d'une fibre est quasi-identique qu'il ait été déterminé par mesure de nappe laser ou par un microscope électronique à balayage de façon ponctuelle (cf. tableau 3.1). La dispersion au sein d'un faisceau de fibres ou le long d'une fibre étant équivalente, un diamètre moyen peut être considéré égal à $14.5\,\mu m$.

Un aspect fondamental de la morphologie est l'état de surface. Plusieurs fibres ont alors été étudiées sur leur longueur et quelques défauts ponctuels apparaissent comme le montre la figure 3.2. La surface est globalement nette (a) et (b) ; certaines poussières peuvent se déposer à l'extrême surface (c) et à certains endroits, la surface est pelée (d) ; l'épaisseur de la peau est de l'ordre d'un micro-mètre. Le pelage de la surface, considéré comme un défaut, est un événement assez rare et n'a pas de périodicité détectable : sur près de 30 échantillons, 5 fibres présentent un défaut, une

1. Erreur associée à 3 écarts-types, c'est à dire un intervalle de confiance de 99.6 %.
2. Nous avons délibérément écarté les fibres en contact afin d'éviter tout artéfact dû à leur compression.

Méthode utilisée	MEB longueur	nappe laser	MEB coupe
Nombre de mesures	100	100	300
Diamètre (µm)	14.5	14.5	14.5
Ecart-type (µm)	0.1	0.3	0.1

TABLE 3.1 – Mesures du diamètre de la fibre unitaire suivant différentes techniques.

fibre sur six est endommagée sur une longueur atteignant parfois quelques dizaines de µm.

Ces défauts ne peuvent être détectés par nappe laser, cela explique la dispersion plus importante mesurée. La nappe laser sera néanmoins utilisée systématiquement avant toute analyse sur fibre unitaire pour écarter les fibres doubles.

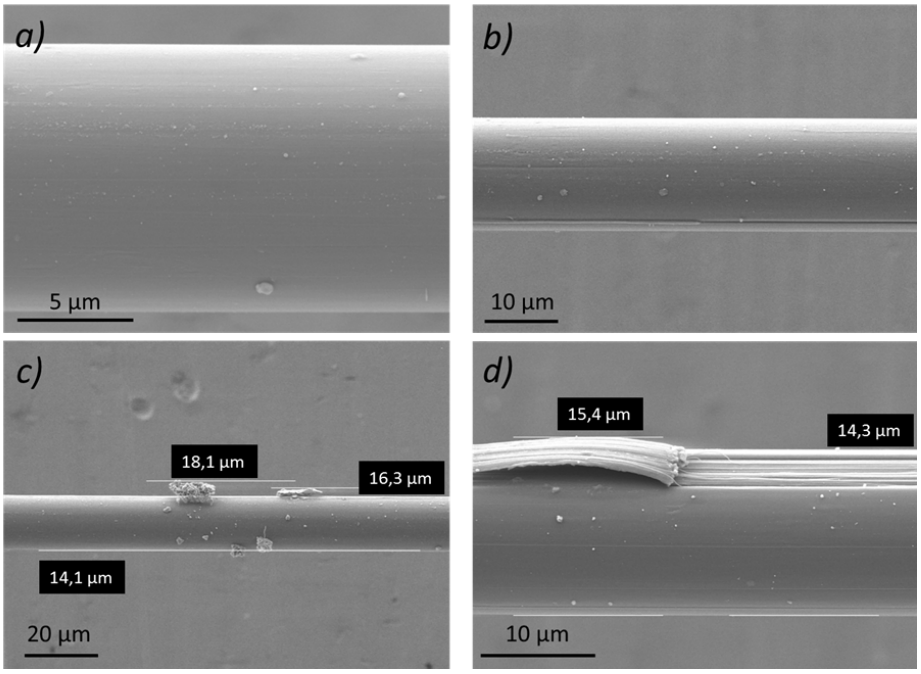


FIGURE 3.2 – Images MEB le long de la fibre, (a) et (b) : surface lisse, (c) : poussières déposées à l'extrême surface, (d) : défibrillation en surface.

La défibrillation de l'extrême surface de l'image (d) révèle une structure orientée dans la direction longitudinale (axe de la fibre), associée à l'anisotropie. La fibre de Kevlar® 29 peut alors être associée à un cylindre de diamètre 14.5 µm composé de fibrilles orientées.

3.2 Micro-structure à l'échelle cristalline

Cette section traite de l'orientation au sein de la fibre unitaire grâce à une étude de diffraction des Rayons X et des mécanismes de déformation grâce à la technique de spectroscopie Raman sous chargement contrôlé.

3.2.1 Paramètres cristallins et orientation

Le cliché de diffraction représentant la fibre K29 est situé en figure 3.3. Ce cliché met clairement en évidence l'anisotropie de la fibre : pour une famille de plans (hkl) donnée, quelques positions uniquement sont en position de diffraction, l'intensité n'est alors pas régulière pour une même valeur de 2θ. La figure 3.4 représente la superposition des diffractogrammes obtenus pour les différents azimuts. On remarquera aussi l'absence de halo amorphe dans la gamme qui devrait se traduire par une contribution isotrope, donc facilement identifiable à $\varphi = 90\,°$.

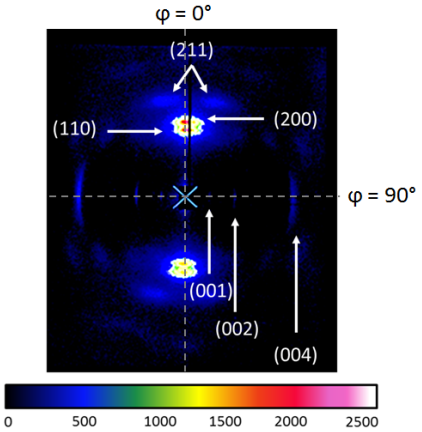


FIGURE 3.3 – Diffractogramme obtenu pour la fibre K29.

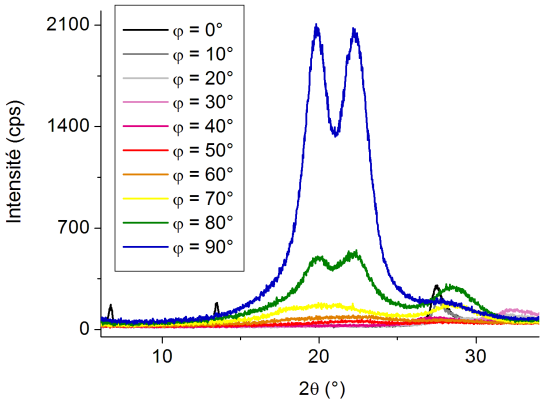


FIGURE 3.4 – Superposition des diffractogrammes $\theta - 2\theta$ pour des angles azimutaux φ variables, K29.

L'indexation des pics est donné dans le tableau 3.2. Les positions des pics de la phase α (phase orientée) ont été déterminées à partir d'une procédure de superposition faisant l'hypothèse d'une allure de pic de type Lorentzien. Les positions ont aussi été calculées à partir des paramètres de maille, données au tableau 3.3. A noter que le pic à $2\theta = 28\,°$, identifié ici comme (211) a parfois été attribué à un halo amorphe [Hindeleh and Abdo, 1989][Iyer et al., 2003][Hindeleh et al., 1984] ou comme un pic cristallin [Rao et al., 2001b][Gardner et al., 1984][Panar et al., 1983].

La structure cristalline identifiée par Northolt [Northolt, 1974] est celle d'une maille pseudo-orthorhombique qui est référencée comme la plus stable thermiquement. L'organisation moléculaire de la maille cristalline est présentée en figure 3.5.

Plans (hkl)	Position, 2θ (°) Résultats expérimentaux	Rao et al.	Rutledge et al.	Iyer et al.	calcul théorique
(001)	6.7	–	6.9	–	6.8
(002)	13.5	13.5	13.5	–	13.7
(004)	27.6	27.9	27.7	–	27.6
(110)	19.8	20.0	21.0	20.5	18.8
(200)	22.4	23.0	21.4	22.9	22.5
(211)	28.7	–	28.5	–	28.0
(120)	32.6	–	–	–	32.4

TABLE 3.2 – Positions 2θ (°) des différents plans mesurées dans cette étude, obtenues par différents auteurs (Rao et al. [Rao et al., 2001b], Rutledge et al. [Rutledge et al., 1991] et Iyer et al. [Iyer and Vijayan, 1999]) et calculées avec la raie CuKα.

Ainsi, les angles formés par le groupement phénylène diamine et le groupement téréphtaloyle par rapport à l'axe c (axe de la fibre) sont orientés respectivement de 6 ° et 14 °. Les liaisons H, de 3 Å, sont comprises dans la famille de plan (h00). La famille de plans (00l) est représentative de l'axe transverse de la fibre.

Maille cristalline	
$a = 8.03$ Å	$\alpha = 90$ °
$b = 5.19$ Å	$\beta = 90$ °
$c = 13.21$ Å	$\gamma \approx 90$ °

TABLE 3.3 – Paramètres de la maille cristalline pseudo-orthorhombique [Yang, 1993].

Dans notre étude, la fonction d'orientation ne sera pas évaluée car elle suppose un alignement parfait des fibres entre elles dans le porte échantillon. Cette hypothèse nous semble trop forte pour conduire à des conclusions exploitables.

3.2.2 Taille apparente des cristallites

Il est possible d'évaluer une Taille Apparente des Cristallites (TAC) à partir de la largeur à mi-hauteur des pics cristallins. En effet, deux phénomènes contribuent à l'élargissement des raies : la taille des domaines diffractants et leur distorsion. Il n'est possible de décorréler ces deux phénomènes que par l'étude des paramètres d'un même plan à des ordres de diffraction différents, la fenêtre $\theta - 2\theta$ considérée ici ne rend pas cette mesure possible. La TAC est une valeur représentant le couplage de la taille et la forme des cristallites, la perfection cristalline ainsi que la résolution angulaire du dispositif expérimental.

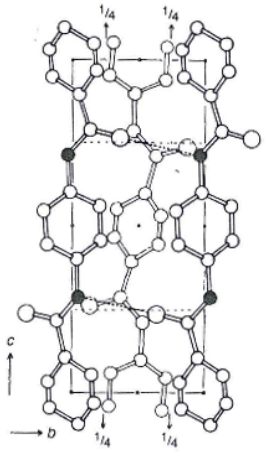


FIGURE 3.5 – Représentation de la maille cristalline selon Northolt [Northolt, 1974], c étant l'axe de la fibre.

Les largeurs à mi-hauteur des plans (110) et (200) sont respectivement notées $\Delta 2\theta_{110}$ et $\Delta 2\theta_{200}$ (rad), le calcul des TAC de ces plans nous renseigne sur les dimensions selon les normales à (hk0). Ces calculs sont effectués grâce à la formule de Scherrer [Wilchinsky, 1959], présentée en 3.1 avec k le facteur de forme (0.89 si la demi-largeur à mi-hauteur est considérée, 1 si la largeur complète à mi-hauteur est considérée), λ la longueur d'onde du faisceau (Å), θ_{hkl} la moitié de l'angle de diffraction (rad).

$$TAC_{\mathrm{hkl}} = \frac{k \times \lambda}{\Delta 2\theta_{\mathrm{hkl}} \times \cos\theta_{\mathrm{hkl}}} \tag{3.1}$$

Les résultats expérimentaux ainsi que les valeurs obtenues dans la littérature sont répertoriés dans le tableau 3.4. Les valeurs obtenues par l'application de la formule de Scherrer sur nos mesures expérimentales coïncident avec les valeurs trouvées dans la littérature pour des expériences de WAXD dans le cas des pics équatoriaux. Les pics méridiens sont moins bien définis, ce qui rend l'analyse plus complexe et entraîne une plus grande dispersion des mesures.

TAC (nm)	(110)	(200)
Résultats expérimentaux	4.5	4.6
[Hindeleh et al., 1984]	4.4	3.6
[Rao et al., 2001a]	5.2	4.6
[Dobb and Robson, 1990]	4.5	4.0
[Panar et al., 1983]	4.8	5.4

TABLE 3.4 – Valeurs de TAC calculées en utilisant les essais expérimentaux et les différentes valeurs trouvées dans la littérature (nm). Décomposition équatoriale.

Un autre paramètre à considérer est le rapport de l'intensité des deux pics cristallins des plans (110) et (200) en calculant un rapport d'intensité I_{110}/I_{200}. A l'état de repos de la fibre K29, le rapport est très proche de 1, ce rapport montre une contribution équivalente à la diffraction des plans (200) et (110). Expérimentalement, sans considérer de halo amorphe, le rapport est de 0.99. Selon certains auteurs [Iyer and Vijayan, 2000], l'intensité caractéristique du pic (110) peut devenir plus importante que celle du pic (200). Ce phénomène semble lié aux différents procédés de mise en œuvre ou des traitements thermiques et donc aux contraintes résiduelles présentes au sein de la fibre [Iyer and Vijayan, 2000].

3.3 Micro-mécanismes de déformation à l'échelle vibrationnelle

La spectroscopie Raman est largement utilisée pour les matériaux constitués de liaisons covalentes, comme les polymères. Cette technique permet l'étude à l'échelle atomique d'un volume réduit d'échantillon, ce qui ne peut pas être mis en place aussi facilement par diffraction des Rayons X. Des matériaux allant de la fibre SiC (Silicon Carbide)[Havel et al., 2004] aux fibres polymères telles que le Kevlar® de différents grades [Yeh and Young, 1999] ou encore les matériaux composites [Galiotis, 1993] peuvent être étudiés de manière non-destructive par spectroscopie Raman. Notons que, du fait des contraintes expérimentales associées aux mesures aux faibles nombres d'onde (typiquement $< 200\,\mathrm{cm}^{-1}$), toutes les études sur les fibres para-aramides répertoriées dans la littérature à ce jour, concernent les nombres d'onde dans la gamme $600 - 1600\,\mathrm{cm}^{-1}$, c'est à dire la zone représentant les modes internes de vibration (élongations et déformation des liaisons chimiques). A notre connaissance, aucune étude ne porte sur cette fibre à bas nombres d'onde ($< 200\,\mathrm{cm}^{-1}$) . Les plus bas nombres d'onde concernent des mouvements collectifs sensible à l'organisation à une échelle de 50 à 500 Å alors qu'à des plus hautes énergies, les mouvements locaux de l'ordre de 1 à 3 Å sont décrits.

3.3.1 Indexation du spectre Raman

L'indexation des raies du para-aramide, dont l'unité de répétition est donnée en figure 3.6, est présentée dans le tableau 3.5. L'attribution des raies a été menée uniquement dans des études sur le Kevlar® 49. Un spectre est présenté en figure 3.7 et la superposition avec une gaussienne pour le mode à $1611\,\mathrm{cm}^{-1}$ est en figure 3.8. La structure moléculaire ainsi que les liaisons intra-chaînes de la fibre para-aramide sont rappelées en figure 3.9. Chang et al. [Chang and Hsu, 1990] attribuent la bande à $1609.1\,\mathrm{cm}^{-1}$ mais ils estiment que cette bande se décompose en deux entités distinctes relatives à l'étirement des cycles : $1607\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $1614\,\mathrm{cm}^{-1}$. Cette indexation n'a été confirmée par aucun autre auteur à notre connaissance.

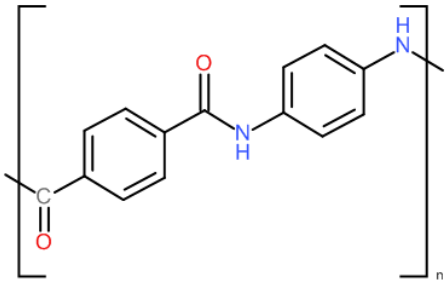


FIGURE 3.6 – Unité vibrationelle de la fibre para-aramide.

Mesures expérimentales	Modes de vibration [Kim et al., 1986] [Washer et al., 2008]	Chang	Washer	Penn	Kim
			cm^{-1}		
–	δ_{cycles}	–	630	632	632
–	δ_{cycles}	–	–	698	698
–	δ_{cycles}	–	732	734	734
–	δ_{cycles}	–	786	789	789
–	δ_{CH} hors-plan	–	845	–	853
–	δ_{cycles}	–	863	–	–
–	δ_{CH} dans le plan	–	1103	1104	1104
1182	δ_{CH} dans le plan	1180	1181	1187	1187
1191	δ_{CH} dans le plan	1189	–	1192	1192
1277	δ_{NH}, δ_{CH}, ν_{CN}, ν_{CC}, $\nu_{CC_{cycle}}$	1277	1277	1279	1279
1329	δ_{CH}, δ_{NH}, $\nu_{CC_{cycle}}$	1326	1327	1331	1331
1410	ν_{CC}, δ_{CH}	–	–	1409	1409
1518	ν_{CC}, δ_{CH}, ν_{CN}	1515	1514	1518	1518
1569	ν_{CC}, ν_{CO}, δ_{NH}, ν_{NC}, δ_{CH}	1567	1569	1570	1570
1611	ν_{CC}, ν_{CO}	1609	1610	1615	1615
–	ν_{NC}, ν_{CO}	1646	1648	1649	1649

TABLE 3.5 – Nombres d'onde mesurés par différents auteurs (Chang et Hsu [Chang and Hsu, 1990], Washer et al. [Washer et al., 2008], Penn et Milanovich [Penn and Milanovich, 1979] et Kim et al. [Kim et al., 1986]) et leurs attributions.

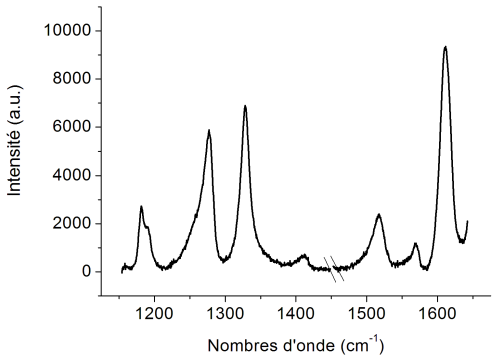


FIGURE 3.7 – Spectre Raman brut dans la gamme $1150-1650\,cm^{-1}$, K29.

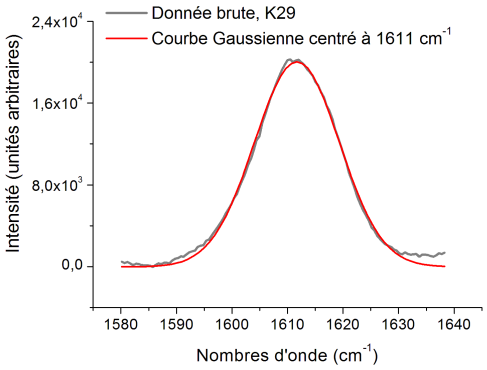


FIGURE 3.8 – Spectre Raman brut et superposition avec une Gaussienne centrée à $1611.7\,cm^{-1}$, K29.

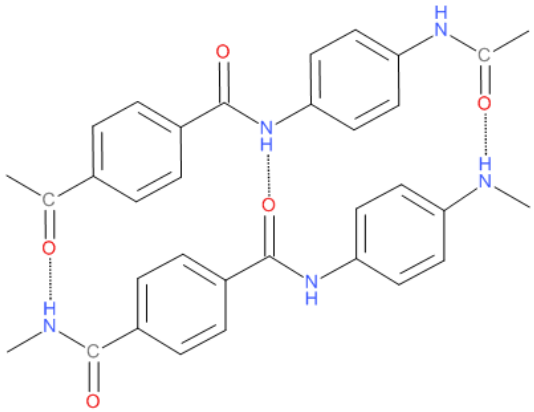


FIGURE 3.9 – Unité de répétition de la fibre de K29 et liaisons intrachaînes, représentation moléculaire des liaisons inter et intra-chaînes, Accelrys Draw.

Les trois raies les plus intenses représentant des mouvements locaux des liaisons chimiques sont :

- $1277\,\mathrm{cm}^{-1}$ associée à l'élongation des liaisons C−N et C−C (ν_{CN}, ν_{CC} et $\nu_{CC_{cycle}}$) couplée à la déformation des liaisons C−H et N−H (δ_{CH} et δ_{NH}),
- $1329\,\mathrm{cm}^{-1}$ associée à l'élongation de la liaison C−$\mathrm{C}_{\mathrm{cycle}}$ ($\nu_{CC_{cycle}}$) et couplée à la déformations des liaisons C−H et N−H (δ_{CH} et δ_{NH}),
- $1611\,\mathrm{cm}^{-1}$ représentant l'élongation de la liaison C=O (ν_{CO}).

Les modes vibrationnels étudiés ici impliquent deux types de vibration : la déformation et l'élongation des liaisons chimiques. Néanmoins, les modifications du spectre Raman sont principalement induites par les élongations des liaisons. La déformation de liaisons chimiques, modification d'angulation par exemple, aura un effet secondaire sur des liaisons chimiques ; les nuages électroniques n'étant que peu modifiés. L'impact des déformations par rapport aux élongations est donc minime.

Lorsque plusieurs modes contribuent au sein d'une bande, celui ayant la plus grande capacité en terme de transferts électroniques contribuera majoritairement en intensité, cependant l'aptitude à la modification doit être prise en compte. Dans le cas de la bande à $1277\,\mathrm{cm}^{-1}$, la liaison C−C présentera un comportement très rigide comparé au groupement N-C=O, la déformation sera alors principalement associée à ν_{CN}. On associera donc la raie à $1277\,\mathrm{cm}^{-1}$ à ν_{CN}, celle à $1329\,\mathrm{cm}^{-1}$ à ν_{CC} et enfin celle à $1611\,\mathrm{cm}^{-1}$ à ν_{CO}.

Afin d'approfondir l'étude, les différentes méthodes d'analyse énoncées à la section 2.1.2.2 sont utilisées en considérant comme raie de référence, la bande de la fibre à l'état de repos. En menant l'étude de cette manière, l'effet de la zone où les raies se chevauchement est écarté, ce qui permettra un travail comparatif facilité et plus justifiable.

3.3.2 Réponse des modes vibrationnels « locaux » ou « haute fréquence »

La courbe médiane contrainte-déformation résultant d'une sollicitation mécanique longitudinale monotone est tracée en figure 3.10, les marqueurs représentent les différents niveaux de déformations considérés pour l'analyse Raman.

Les modifications des liaisons chimiques sont étudiées grâce à un déplacement de longueur d'onde. Pour rappel, S^σ varie de la manière suivante :

- Un S^σ nul indique que les liaisons ne sont pas perturbées par la sollicitation macroscopique ou bien que la faible anharmonicité ne permet pas à ce mode d'être sensible à la déformation appliquée.
- Un S^σ négatif est une diminution du nombre d'onde avec l'effort appliqué, associé à un allongement de la liaison chimique (traction).
- Un S^σ positif est un nombre d'onde plus grand avec l'effort appliqué, associé à une diminution de la liaison chimique (compression).

L'intensité normalisée des trois bandes étudiées ici sont représentées en fonction du nombre d'onde en figures 3.11 et 3.12.

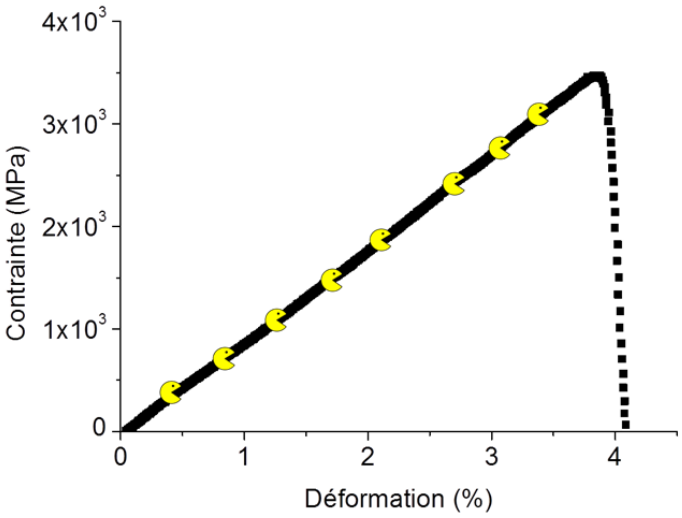


FIGURE 3.10 – Courbe médiane Contrainte-Déformation d'un essai de traction monotone sur fibre unitaire de Kevlar® 29. Les marquages correspondent aux essais Raman sous chargements investigués.

Modes à $1277\,\mathrm{cm}^{-1}$ et à $1329\,\mathrm{cm}^{-1}$

Ces deux bandes sont respectivement associées à ν_{CN} et ν_{CC}. La variation de la position de la bande à $1277\,\mathrm{cm}^{-1}$ en fonction de la déformation est tracée en fi-

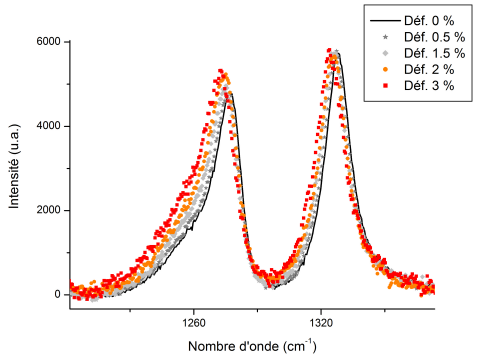


FIGURE 3.11 – Modes vibratoires des raies à $1277\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $1329\,\mathrm{cm}^{-1}$ pour différentes déformations macroscopiques.

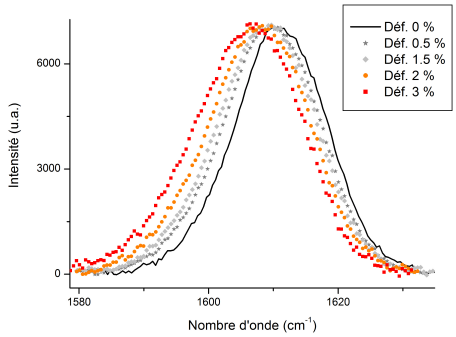


FIGURE 3.12 – Modes vibratoires de la raie à $1611\,\mathrm{cm}^{-1}$ pour différentes déformations macroscopiques.

gure 3.13, le déplacement nul représente la fibre au repos ($\nu_{CN_0} = 1277.4 \pm 0.3\,\mathrm{cm}^{-1}$). Deux pentes apparaissent, une première zone allant jusqu'à une déformation de 1.25 % avec $S^\varepsilon = -0.34\,\mathrm{cm}^{-1}/\%$ ($S^\sigma = 0.36\,\mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{GPa}$), ce qui montre une très faible contribution de l'élongation des liaisons C−N dans une première étape de sollicitation macroscopique (associée à un plateau). Puis, dans une seconde étape, la contribution devient plus forte : $S^\varepsilon = -1.86\,\mathrm{cm}^{-1}/\%$ ($S^\sigma = -1.65\,\mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{GPa}$), le squelette carboné semble sollicité en traction. La présence d'un plateau dans la première phase du chargement s'explique par le rôle des zones non-orientées (amorphes) lors d'un essai de traction longitudinale, détectable pour le PA66 par exemple [Marcellan, 2003].

Quant au mode situé à $1329\,\mathrm{cm}^{-1}$, un graphique similaire est présenté en figure 3.14. La liaison C−C est affectée de la même manière pendant l'essai avec un facteur $S^\varepsilon = -1.33\,\mathrm{cm}^{-1}/\%$ ($S^\sigma = -1.31\,\mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{GPa}$). Cette bande montre une relation directe entre l'élongation microscopique des liaisons C−C et la déformation macroscopique. Les cycles sont donc sollicités en traction dès la mise en charge.

La même étude sera menée sur la largeur de ces deux raies à mi-hauteur, qui représente l'ordre local, ces tendances sont représentées en figures 3.15 et 3.16. En ce qui concerne la raie à $1277\,\mathrm{cm}^{-1}$, la largeur à mi-hauteur suit la même évolution que la position de la raie. Lorsque les liaisons C−N ne contribuent que très faiblement à la déformation macroscopique, aucune modification de la largeur à mi-hauteur n'est visible. Dans un second temps, lorsque le squelette est sollicité, un désordre d'orientation apparaît jusqu'à atteindre la rupture de la fibre. La bande représentant l'élongation des liaisons C−C (cycles) montre une largeur à mi-hauteur quasi-constante. Cette liaison chimique apparaît trop rigide pour que le mode soit sensible à des variations d'environnement.

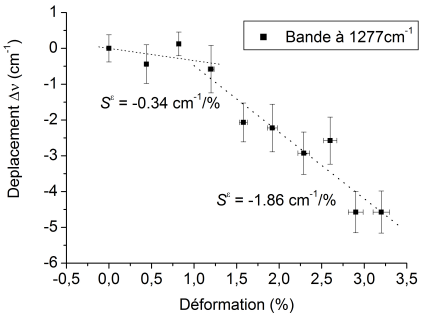


FIGURE 3.13 – Déplacement de la raie ν_{CN} selon la déformation macroscopique ($\nu_{CN_0} = 1277.4 \pm 0.3\,\mathrm{cm}^{-1}$).

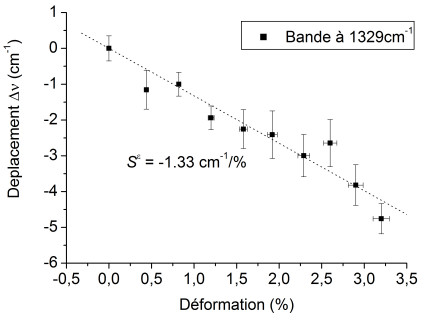


FIGURE 3.14 – Déplacement de la raie ν_{CC} selon la déformation macroscopique ($\nu_{CC_0} = 1328.8 \pm 0.5\,\mathrm{cm}^{-1}$).

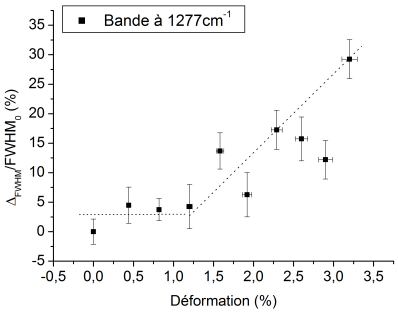


FIGURE 3.15 – Modification de la largeur à mi-hauteur normalisée de la raie ν_{CN} selon la déformation macroscopique ($FWHM_{CN_0} = 17.7 \pm 0.4\,\mathrm{cm}^{-1}$).

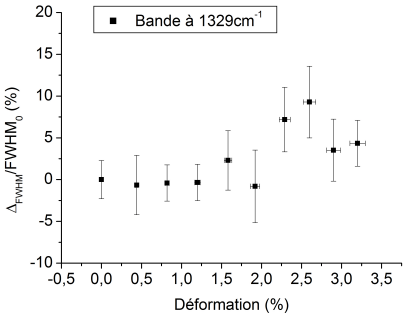


FIGURE 3.16 – Modification de la largeur à mi-hauteur normalisée de la raie ν_{CC} selon la déformation macroscopique ($FWHM_{CC_0} = 15.3 \pm 0.3\,\mathrm{cm}^{-1}$).

On note une évolution du rapport d'intensité χ défini comme $\frac{I_{1277}}{I_{1329}}$. Initialement autour de 0.7, les intensités tendent vers des valeurs équivalentes avec l'augmentation de la déformation appliquée.

Une étude de micro-extensomètrie Raman sur la liaison C-C de fibres plus rigides (fibres de carbone FT700)[Gouadec, 2001] a montré un coefficient S^{ε} beaucoup plus important en absolue ($-10\,\mathrm{cm}^{-1}/\%$). Ce facteur est réduit à $-0.23\,\mathrm{cm}^{-1}/\%$ pour une fibre moins rigide comme la fibre PA 6-6 [Marcellan, 2003]. La sollicitation de la liaison C-C est alors d'autant plus marqué que la fibre est rigide.

<u>Bande à $1611\,\mathrm{cm}^{-1}$</u>

La bande de vibration à $1611\,\mathrm{cm}^{-1}$ est la bande la plus étudiée en ce qui concerne le Kevlar®. La liaison C=O, de par la possibilité de l'atome d'oxygène d'établir une liaison hydrogène avec les groupements N−H de la chaîne la plus proche permet d'obtenir des informations sur l'arrangement inter-chaîne.

La figure 3.17 représente l'évolution de la longueur d'onde de la bande de vibration en fonction de la déformation macroscopique. Les résultats montrent une réponse non-linéaire, avec trois régimes. L'évolution présente une première pente correspondant aux premiers stades de chargement qui est caractérisée par $S^{\varepsilon} = -3.11\,\mathrm{cm}^{-1}/\%$ ($S^{\sigma} = -3.6\,\mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{GPa}$). Le second régime se caractérise par $S^{\varepsilon} = -0.96\,\mathrm{cm}^{-1}/\%$ ($S^{\sigma} = -0.84\,\mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{GPa}$) dans la région de 0.5 % à 3 % de déformation macroscopique. Au-delà de 3 %, la modification de la structure se manifeste par une chute marquée des nombres d'onde avec $S^{\varepsilon} = -4.07\,\mathrm{cm}^{-1}/\%$.

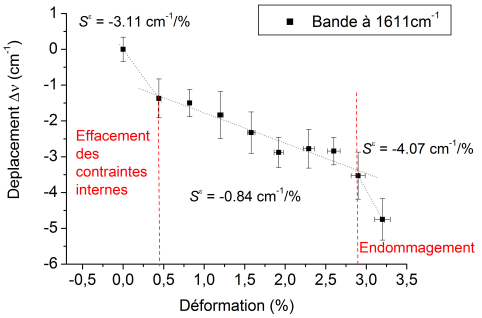


FIGURE 3.17 – Déplacement de la raie ν_{CO} selon la déformation macroscopique ($\nu_{CO_0} = 1611.2 \pm 0.3\,\mathrm{cm}^{-1}$).

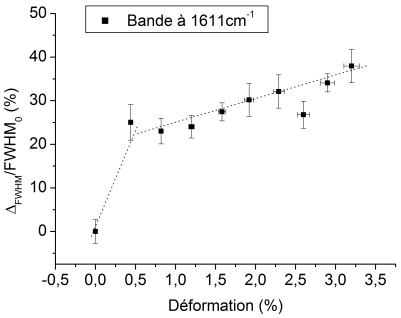


FIGURE 3.18 – Modification de la largeur à mi-hauteur normalisée de la raie ν_{CO} selon la déformation macroscopique ($FWHM_{CO_0} = 15.1 \pm 0.4\,\mathrm{cm}^{-1}$).

S^{ε} étant élevé pour les premiers stades de chargement, cet effet peut être associé à une première mise en charge des liaisons C=O liée à l'effacement des contraintes internes de compression emmagasinées lors de la mise en forme (zones interfibrillaires). Le dernier stade de chargement avec un S^{ε} très élevé présente les caractéristiques d'un phénomène d'endommagement des liaisons C=O.

Si on s'intéresse au désordre au niveau des liaisons interchaînes (cf. figure 3.18), on ne remarque que deux étapes. En début de chargement, la structure est très modifiée conduisant à l'hétérogénéité grandissante des liaisons C=O. Puis la pente moins marquée peut être interprétée comme une rupture progressive des liaisons inter-chaînes avec glissements des chaînes macromoléculaires.

La relation entre la contrainte ou déformation macroscopique et le décalage des raies a été reportée dans différentes études : tableau 3.6, la même régression linéaire sur les résultats expérimentaux donne une valeur de $S^{\varepsilon} = -1.8\,\mathrm{cm}^{-1}/\%$. L'étude menée ici prend en compte les différentes étapes de la sollicitation mécanique en ce qui concerne les micro-mécanismes de déformation.

Références	S^σ (cm^{-1}/GPa)	S^ε (cm^{-1}/%)
Prasad et Grubb [Prasad and Grubb, 1990]	-2.44	–
Vanderzwaag et al.[Vanderzwaag et al., 1987]	–	-2
Yeh et Young[Yeh and Young, 1999]	-3.2	-3.9

TABLE 3.6 – Tableau référençant les différentes valeurs de facteurs S^σ et S^ε dans la littérature pour le pic situé vers 1611 cm^{-1}, fibre K29.

3.3.3 Réponse des modes vibrationnels « collectifs » ou « basse fréquence »

Les mouvements vibrationnels les plus collectifs sont étudiés grâce aux mesures à bas nombres d'onde. Ces modes sont intéressants car ils sont sensibles à l'organisation à longue distance et aux modifications d'orientation des chaînes, ils traduisent la sensibilité de la structure globale aux couplages. Les raies basses énergies sont associées à des modes de translations collectifs de chaînes du squelette carboné et au cisaillement des liaisons interchaînes que ces derniers induisent. Ces modes sont peu étudiés car ils nécessitent l'utilisation d'un spectromètre haute-résolution, ce qui permet d'éviter le recouvrement avec la Rayleigh. Dans cette étude, la bande étudiée se situe initialement à 151.2 cm^{-1} d'une largeur à mi-hauteur de 22.3 cm^{-1}.

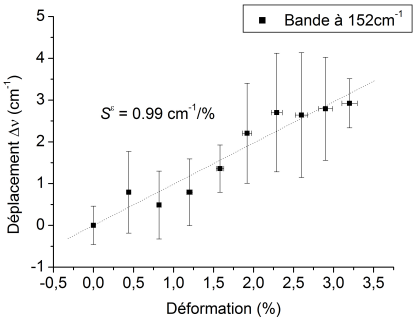


FIGURE 3.19 – Déplacement de la raie en fonction de la déformation macroscopique ($\nu_{coll_0} = 151.2 \pm 0.6\,\text{cm}^{-1}$).

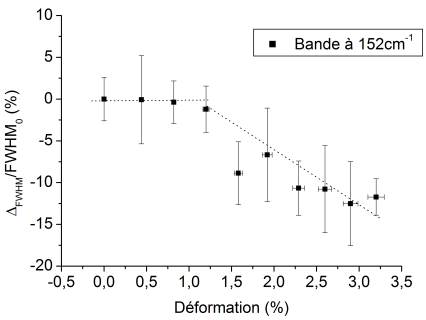


FIGURE 3.20 – Modification de la largeur à mi-hauteur normalisée de la raie selon la déformation macroscopique ($FWHM_{coll_0} = 22.3 \pm 0.6\,\text{cm}^{-1}$).

Au niveau des mouvements globaux (cf. figure 3.19), le facteurs S obtenus sont positifs : $S^\varepsilon = 0.99\,\text{cm}^{-1}/\%$ ($S^\sigma = 0.97\,\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$). Ce facteur positif traduit les transferts électroniques liés au rapprochement des chaînes. Ces dernières sont donc sollicitées transversalement en compression. En considérant la proportionnalité entre S^ε et $E^{-1/2}$ [Gouadec, 2001], lorsque S^ε tend vers des valeurs plus faibles, le module tangent de la structure globale tend à augmenter. Cet effet est confirmé ma-

croscopiquement par l'augmentation du module tangent longitudinal lors de l'essai de traction monotone.

Quant à l'ordre apparent à cette échelle lors de l'application de la sollicitation, il est stable jusqu'à une valeur seuil de la déformation macroscopique de 1.5 %, proche de la valeur seuil si les mouvements plus locaux sont considérés. Puis cet ordre semble s'améliorer grâce à la réorganisation du désordre d'orientation initialement présent dans la fibre.

3.3.4 Résumé des micro-mécanismes de déformation

L'évolution de la position et l'évolution de la largeur à mi-hauteur des modes vibrationnels sélectionnés sont présentés dans les figures 3.21 et 3.22. Le lien entre les micro-mécanismes de déformation et la réponse macroscopique est résumé dans la figure 3.23.

La mise en charge longitudinale se caractérise par une compression transverse des chaînes modifiant l'ordre à l'échelle nanoscopique et par l'effacement des contraintes internes au niveau des liaisons transverses. L'élongation des liaisons rigides du cycle apparaît dès la mise en charge. Ces modifications sont difficilement caractérisables à plus grande échelle.

A $1.5 - 2\,\%$ de déformation macroscopique, un autre mécanisme de déformation gouverne le chargement longitudinal. La réorientation macroscopique caractérisée est associée à un processus d'élongation des chaînes covalentes (C−N et C−C) et des chaînes transverses (C=O) induisant une hétérogénéité locale due à la dispersion des liaisons du même type mais un meilleur ordre à plus grande échelle.

A 3 % de déformation macroscopique, un processus d'endommagement est détectable.

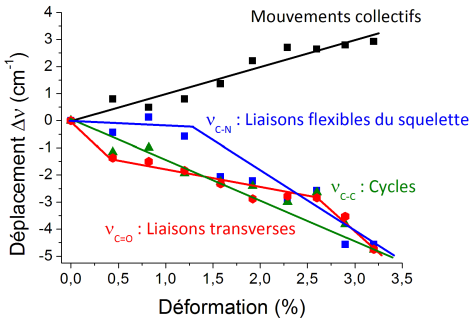


FIGURE 3.21 – Déplacement de la position des raies en fonction de la déformation macroscopique.

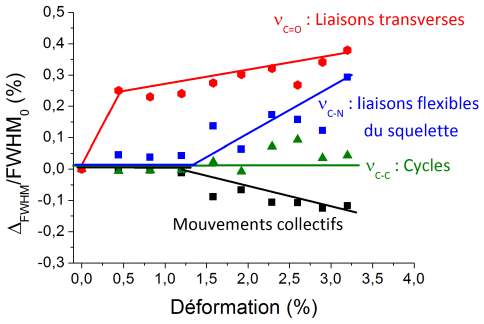


FIGURE 3.22 – Évolution de la largeur à mi-hauteur des raies en fonction de la déformation macroscopique.

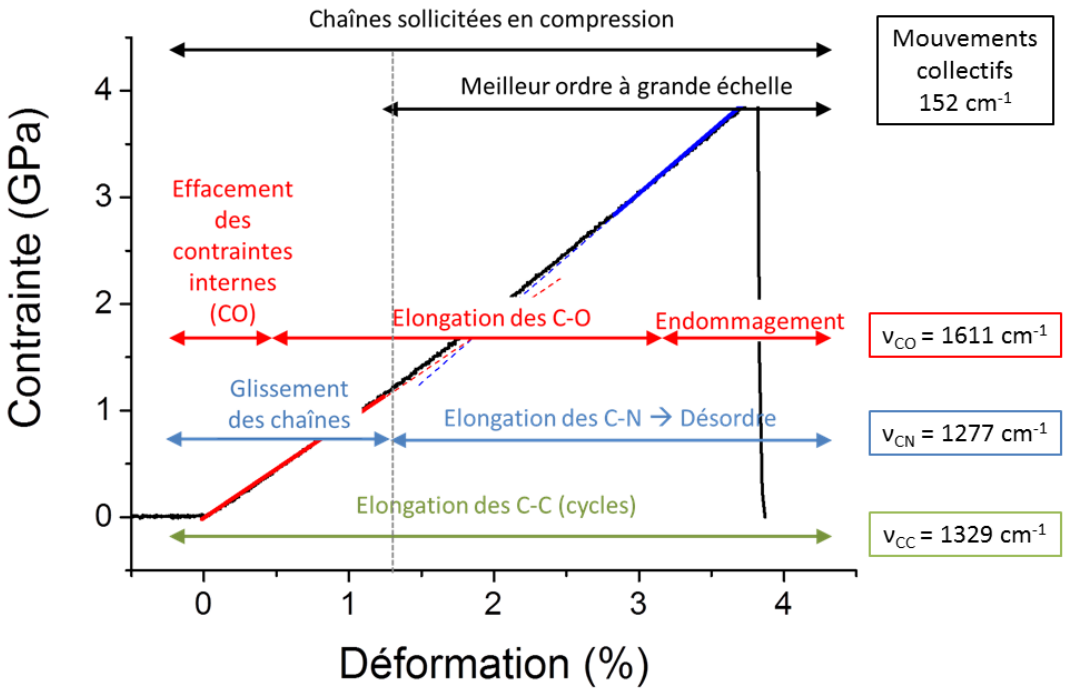


FIGURE 3.23 – Récapitulatif des micro-mécanismes de déformation reliés à la réponse macroscopique lors d'un essai de traction monotone.

3.4 Analyse des mécanismes de déformation à l'échelle macroscopique

Cette partie est consacrée à des essais mécaniques menés à différentes températures [3]. On montrera macroscopiquement l'importance des mécanismes d'orientation durant une sollicitation mécanique en traction monotone.

L'analyse des données brutes se fera de la manière suivante : les signaux obtenus en sortie sont en grammes pour la charge et en mètres pour le déplacement. Afin de convertir ces signaux respectivement en contrainte et en déformation, les formules utilisées sont présentées en 3.2 (σ la contrainte en MPa, F la force en N et S la surface en mm^2, ε la déformation en %, Δl le déplacement mesuré et l_0 la longueur de jauge en mm). La contrainte est alors dépendante de la surface, et donc du diamètre de la fibre. Pour chaque essai, le diamètre a été mesuré de manière ponctuelle (10 points/fibre) grâce à l'essai de nappe laser. Du fait de la dispersion des mesures, prendre le diamètre le plus petit mesuré, le diamètre moyen par fibre (moyenne des 10 mesures effectuées) ou au sein du toron (14.5 µm) conduit à des incertitudes respectives sur le module tangent longitudinal sont de 6 %, 7 % et 4 %. L'incertitude de la mesure n'est alors que très peu influencée par ce paramètre, le diamètre moyen au sein du toron sera alors utilisé pour l'analyse des résultats.

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad , \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{3.2}$$

3.4.1 Traction Monotone en Température

Les températures d'essai sont l'ambiante (21 °C), 60 °C, 100 °C et 150 °C. La fibre est mise en position dans les mors avant que la rampe en température ne soit effectuée. Le retrait s'élève à 0.09 % à 150 °C, ce qui correspond à 2 % de l'élongation à rupture et il est alors considéré comme négligeable. Les essais médians des profils de traction sont exposés en figure 3.24 et les caractéristiques mécaniques évaluées sont répertoriées dans le tableau 3.7.

En considérant le module tangent longitudinal initial, une perte de 30 % est observée entre l'essai à l'ambiante et l'essai à 150 °C.

A l'ambiante, la fibre K29 fait apparaître une augmentation du module tangent longitudinal de 15 % (de 84 GPa à 97 GPa). En température, la fibre présente une rigidification beaucoup plus marquée (+62 % à 150 °C). Une rupture de pente, peu visible à l'ambiante, apparaît plus clairement lors des essais en température autour de $1.5 - 2$ % de déformation macroscopique. On s'aperçoit par ailleurs que tous les modules avant rupture sont équivalents ($\approx$ 95 GPa).

Les faciès de rupture présentent des morphologies différentes (cf. figure 3.25). En couplant l'effet de la thermique à celui de la sollicitation mécanique, la lon-

3. L'effet du retrait à chaud est négligeable à ces températures, 0.1 % à 150 ° [Yang, 1993].

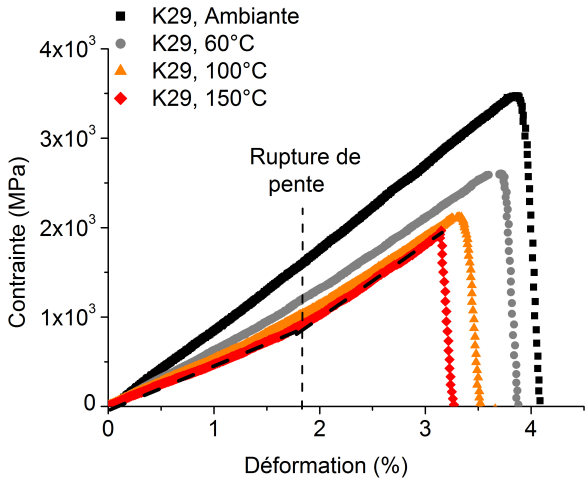


FIGURE 3.24 – Courbes contrainte-déformation de fibres K29 à différentes températures, $\dot{\varepsilon} = 0.0043\,\mathrm{s}^{-1}$, 50 % H.R..

Température (°C)	$E_{L,initial}$ (GPa)	$E_{L,final}$ (GPa)	σ_{R} (GPa)	ε_{R} (%)	Longueur d'endommagement (µm)
21	84 ± 4	97 ± 5	3.4 ± 0.2	4.0 ± 0.6	50
60	71 ± 4	94 ± 7	2.8 ± 0.5	4.1 ± 0.5	200
100	67 ± 3	95 ± 3	2.1 ± 0.8	3.3 ± 0.4	400
150	58 ± 4	97 ± 5	2.0 ± 0.6	3.1 ± 0.2	500

TABLE 3.7 – Paramètres mécaniques longitudinaux longueur d'endommagement du faciès de rupture d'un essai de traction monotone en température, $\dot{\varepsilon} = 0.0043\,\mathrm{s}^{-1}$, $\approx$ 30 essais/condition.

gueur d'endommagement [4] augmente considérablement et la fibrillation semble être à l'origine de la rupture. La température a un effet très néfaste sur les contraintes à rupture dans la direction longitudinale, elle passe de 3.4 GPa à l'ambiante à 2.0 GPa à 150 °C, l'allongement semble être réduit malgré une dispersion importante. Cette perte pourrait être engendrée par la présence ou la coalescence de défauts critiques. Plus la température d'essai est élevée et plus la longueur d'endommagement mesurée est grande, ce qui marque une perte des propriétés de cohésion transverse. Ce mode de déformation, à l'ambiante, peut être associé à une orientation progressive des macromolécules, ce qui suggère que le niveau d'orientation avant rupture serait équivalent pour tous les essais. La perte du module initial serait donc causée par la désorientation induite par la température.

4. Longueur d'endommagement : Longueur sur laquelle la fibre n'a plus son apparence initiale, mesurée à partir de la pointe de fissure.

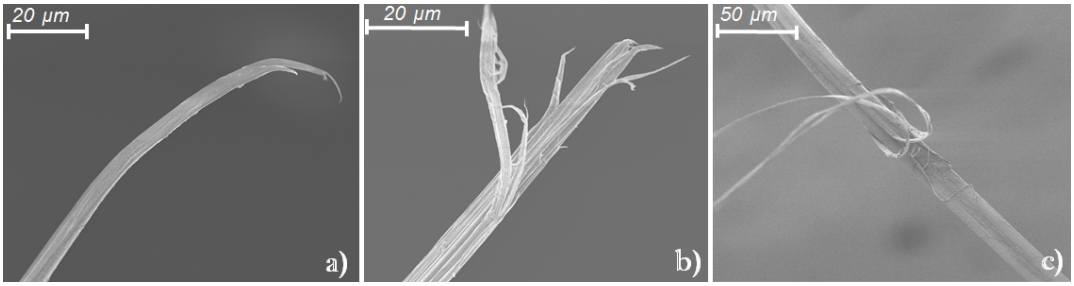


FIGURE 3.25 – Images MEB des faciès de rupture de fibre K29 rompue à l'ambiante (a), à 60 °C (b) et à 100 °C (c).

La capacité de cette fibre à se rigidifier semble être macroscopiquement due à l'orientation dans le système et grâce aux essais en température, le principal seuil à partir duquel la réorientation est visible se situe vers $1.5 - 2\,\%$ de déformation macroscopique.

3.4.2 Sollicitation Cyclique en Température

Afin de comprendre les mécanismes lors des stades de déformation ($1.5 - 2\,\% \approx 1500 - 2000\,\text{MPa}$), des essais de fluage à différentes niveaux de chargement permettent d'établir qualitativement l'influence de la composante visqueuse dans la dissipation mécanique. Les courbes médianes sont en figure 3.26 et l'évolution de la déformation en fonction du temps est représentée en figure 3.27. Quelle que soit la charge appliquée, le caractère dissipatif longitudinal n'est pas négligeable et peut être associé à une composante visqueuse. L'évolution de la déformation normalisée par la déformation maximale en fonction du temps (figure 3.28) indique la présence de différents mécanismes avant et après le seuil longitudinal détecté grâce au Raman. Au niveau de chargement du seuil (1800 MPa), les deux mécanismes semblent présents. En dessous du seuil longitudinal ($\approx 1200\,\text{MPa}$), les mécanismes au sein de la fibres K29 à l'ambiante et à 100 °C semblent similaires, figure 3.29, les glissements et la mise en place justifient un effet moins marqué du fluage. Au delà, l'évolution importante de la déformation peut être associée à la réorganisation des chaînes macroscopiques.

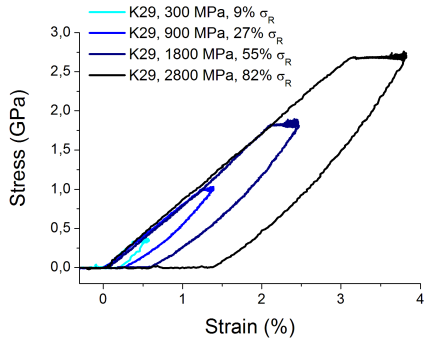


FIGURE 3.26 – Courbes contrainte-déformation d'un essai de fluage à différentes charges pour 1000 secondes, $\dot{\varepsilon} = 0.0043\,\mathrm{s}^{-1}$, K29.

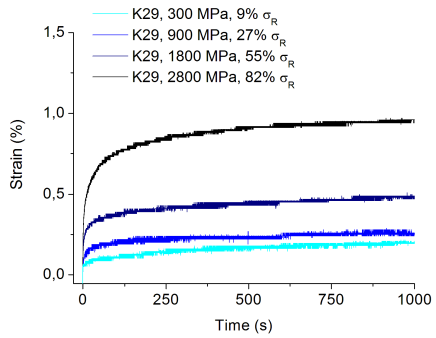


FIGURE 3.27 – Evolution de la déformation en fonction du temps selon la charge appliquée pendant le fluage, $\dot{\varepsilon} = 0.0043\,\mathrm{s}^{-1}$, K29.

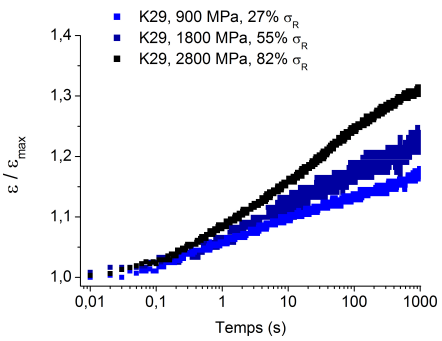


FIGURE 3.28 – Évolution de la déformation (ε) normalisée par la déformation maximale ($\varepsilon_{\max}$) en fonction du temps pendant l'essai de fluage à différentes forces de chargement, $\dot{\varepsilon} = 0.0043\,\mathrm{s}^{-1}$, K29.

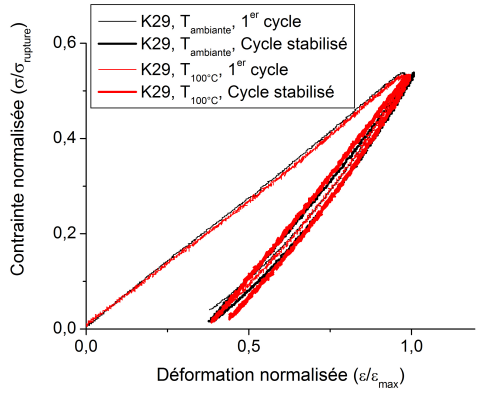


FIGURE 3.29 – Courbes médianes Contrainte normalisée par la contrainte à rupture-Déformation normalisée par la déformation maximum à 55 % σ_R lors d'un essai de sollicitation à l'ambiante (1800 MPa) et à 100 °C (1200 MPa), K29.

3.5 Projet d'article

Mechanical behavior of the Kevlar®29 single fiber and identification of skin/core structure from transverse compression testing

Abstract

The transverse and longitudinal mechanical properties of Kevlar®29 (K29) fibers are strongly linked to their highly oriented structure. Mechanical characterization at the single fiber scale is challenging especially when the diameter is as small as 15 µm. Longitudinal tensile tests on single K29 fibers and Single Fiber Transverse Compression Test (SFTCT) have been developed. Our approach consists of coupling morphological observations and mechanical experiments with SFTCT analysis by comparing analytical solutions and finite element modeling. New insights on the analysis of the transverse direction response are highlighted. Systematic loading/unloading compression tests enable to experimentally determine a transverse elastic limit. Taking account of the strong anisotropy of the fiber, the transverse mechanical response sheds light on a skin/core architecture. Results suggest that the skin of the fiber, typically representing a shell of one micrometer in thickness, has a transverse modulus of 0.2 GPa. That is around more than ten times lower than the transverse modulus of 3 GPa in the core. By comparison, the measured longitudinal modulus is about 84 GPa. The stress distribution in the fiber is explored and the critical areas for damage initiation are discussed.

Keywords : Fiber, Aramid, Kevlar®, Skin / Core structure, Single Fiber Transverse Compression Test (SFTCT), Transverse compression, Mechanical behavior, Finite Element Modeling.

3.5.1 Introduction

High performance para-aramid fibers, such as Kevlar® fibers, are designed for industrial challenges that demand high strength and lightness such as is necessary for the low rolling resistance of tires[Yang, 1993], ballistic fabrics[Kim et al., 2008] improvement or protection against cuts[Yang, 1993] and abrasion. For these uses, Kevlar fibers are mainly exploited as threads, made of a bundle of twisted individual fibers, or as woven in fabric which implies that the single fiber undergoes complex multi-axial mechanical loadings. In that context, understanding the longitudinal and transverse mechanical responses at the single fiber scale is crucial. However, few studies have dealt with the mechanical characterization of the single fibers, particularly for low diameter of Kelvar grades. Moreover, in contrast to the longitudinal properties, the transverse properties of para-aramid fibers have received much less attention. The spinning process coupled with the intrinsic rigidity of the para-aramid monomer unit, leads to a highly oriented fibrillar structure resulting to a highly anisotropic mechanical behavior. Kevlar® 29 is a relative low modulus aramid fiber grade compare to Kevlar® 49 or Kevlar® 149 grades. Hence, for the Kevlar® 29, the longitudinal tensile modulus has been reported to be around 85 GPa[Yang, 1993] and the transverse modulus to be between 30[Kawabata, 1990] and 130[Phoenix and Skelton, 1974] times lower. Such mismatch in the given values of the transverse properties arises from the experimental difficulty of accessing the fiber's transverse modulus. The experimental technique used in this study involves transverse compression of one single cylindrical fiber between two parallel flat platens and the measurement of the platen-relative displacement and the contact force on the fiber. This experiment is commonly called as « Brazilian »test or as Single Fiber Transverse Compression Test (SFTCT)[Hadley et al., 1965]. Conducting such experiments on small diameter polymer fibers is challenging6 because (1) their small diameter and low modulus make the test specimen very compliant per unit length, (2)

tests require accurate alignment and measurement of platen displacement, especially taking account of displacement drifts during loading/unloading, (3) the experiment is sensitive to the geometry of the contact between fiber and platen[Phoenix and Skelton, 1974] and consequently on variations in fiber diameter[Kotani et al., 1994]. The SFTCT of Kevlar fibers has been investigated by several authors.[Kawabata, 1990][Phoenix and Skelton, 1974][Singletary et al., 2000a] [Jawad and Ward, 1978] [Lim et al., 2010] [Singletary et al., 2000b] [Jones et al., 1997] Phoenix and Skelton[Phoenix and Skelton, 1974] pioneered this work with Kevlar® 29 and 49, followed by Kawabata et al.[Kawabata, 1990] who studied transverse compression behavior of Kevlar® 29, 49 and 149 fibers of diameters of around 12 µm. Singletary et al.[Singletary et al., 2000a][Singletary et al., 2000b] investigated 1.5 and 6.0 denier Kevlar® 29 fibers with diameters of 12 µm and 24 µm respectively. The experimental results reported there and more recently analyzed by Sockalingram et al.[Sockalingam and Keefe, 2014] indicate that fibers exhibit nonlinear and inelastic response under large compression strains. To determine an estimate of the transverse elastic modulus, analytical linear elastic solutions have been proposed[Phoenix and Skelton, 1974][Hadley et al., 1965] [Jawad and Ward, 1978] [Lim et al., 2010] and also modeled numerically considering an homogeneous material, a plane strain formulation and an elastic contact.[Singletary et al., 2000a] [Singletary et al., 2000b] [Sockalingam and Keefe, 2014][Cheng et al., 2004] Experimental deviation from the elastic calculation has often been interpreted as a « pseudo-elastic stress limit ». Thus, it has been defined numerically for a critical load,[Singletary et al., 2000b][Cheng et al., 2004] corresponding to the compressive load per unit length normalized by the fiber diameter. Yet, yielding or transverse elastic limit could have been simply investigated experimentally by focusing on residual strain. As far as the authors know, it has never been done on Kelvar fibers. Besides, numerous studies have reported on the complexity of the microstructure of the Kevlar fiber.[Yang, 1993] [Dobb and Robson, 1990][Morgan et al., 1983] [Dobb et al., 1992] [Li et al., 2013] Structural analysis have found a radially dependent structure. The exact nature of the gradient of the microstructure within the fiber cross-section is still debated because clear evidence of microstructural changes with a such spatial resolution are extremely difficult to be obtained experimentally.[Dobb and Robson, 1990] [Graham et al., 2000] [Konopasek and Hearle, 1977] [Young et al., 1992] [Li et al., 1993] [Panar et al., 1983] [Li et al., 1994] [P. et al., 2012] This gradient of fiber properties has often been schematized as a layered cylinder made of a « skin »and « core »structure.[T.S. et al., 1994] The reported skin thickness varies with the experimental method used, but is of the order of 1 µm for Kelvar 29 (compared to a reported fiber diameter of 12 µm). The microstructural descriptions of the Kevlar fiber converge on a transversally isotropic material at the center, and a more anisotropic structure at the surface.[Panar et al., 1983] The core is considered to be less oriented[Young et al., 1992] with lower packing perfection[Morgan et al., 1983] [Panar et al., 1983] than the fiber surface because of a high concentration in chain ends.22 The surface of the fiber was considered as a « barrier »to water sorption, implying lower diffusion coefficients in skin regions.[Fukuda and Kawai, 1993] The skin is reported also to play a crucial role in slowing down any crack propagation process.[Li et al., 1994] This skin/core effect is particularly strong for Kevlar® 29 compared to other grades of Kevlar such Kevlar® 49 or 129.[Riekel et al., 1999] Singletary et al.[Singletary et al., 2000b] have discussed the potential of a SFTCT to probe the assumption of a skin/core effect at the fiber scale, but a skin/core structure was not included in their analysis of the test.

The main objective of this paper is to analyze the non-linear transverse compression response of a single para-aramid K29 fiber and to attempt to relate it to the fiber structure. To do so, the transverse mechanical response obtained experimentally by the Single Fiber Transverse Compression Test (SFTCT) will be analyzed in the light of numerical Finite Element Modeling (FEM) results and will reveal the skin/core structure so as to quantify the transverse mechanical properties. The results and discussion are organized as follows : Firstly, the single fiber morphology will be described and the longitudinal behavior will be presented. Then, the experimental procedure of the developed SFTCT will be discussed and special attention will be paid to the definition of a

transverse elastic domain by investigating experimentally the residual strain after crescent loadings. Existing analytical solutions and FEM results of transverse compression tests will be compared and will highlight the necessity to take into account the skin/core structure as to describe the non-linearity of the experimental load-displacement curves. Finally, the local stress field in the radial direction will be analyzed with respect to the observed damage mechanisms.

3.5.2 Experimental

3.5.2.1 Fibers and morphology characterization

The Kevlar fibers tested here were manufactured by DuPont and had a density of 1440 kg/m^3. Fibers were extracted from a yarn of Kevlar® 29 and are called K29 in this paper. Measurements of the diameter have been carried out by a Mitutoyo laser apparatus and a Scanning Electron Microscope (SEM) ZEISS DSM 982 GEMINI.

3.5.2.2 Longitudinal Tensile Experiments

The dimensions of the fibers require special testing techniques to ensure the measurement in the appropriate range of stiffness. Single fiber tensile tests were performed on the universal fiber tester.[Bunsell et al., 1971] This device has been extensively used to study a wide range of textile and technical fibers[Marcellan et al., 2006] [Le Clerc et al., 2006] but also for natural organic fibers such as silk.[Jauzein and Colomban, 2009] The fiber was held horizontally between two clamps, one was fixed and the other was connected to a movable cross-head supplied with a load cell. To avoid slippage of the fiber inside the jaws, the fiber was tied by clove hitches and the gauge length was fixed at 30 mm. The displacement of the cross-head was controlled by a LVDT transducer. The resolution of the load and the displacement were respectively 0.1 g (Sensotec load cell of 2.5 N) and 0.01% (LVDT sensor from Sensotec). A constant strain rate was imposed at 0.0043 s^{-1}. The tests were conducted at 21 °C and 50% relative humidity. Such a tensile test required testing at least 30 fibers to ensure statistical reproducibility.

3.5.2.3 Single Fiber Transverse Compression Test (SFTCT)

The transverse compression test consisted of compressing diametrically a circular disk[Ma and Hung, 2008] or right-circular cylinder of material between two parallel and rigid plates. Applied to fibers, this experiment is also known as the Single Fiber Transverse Compression Test (SFTCT).[Hadley et al., 1965] [Pinnock et al., 1966] Here, transverse mechanical properties have been characterized using an apparatus that was initially designed by Creton et al.[Josse et al., 2004] to quantify adhesion of pressure sensitive adhesives. Developments on the initial setup were carried out so as to decrease the overall compliance of the apparatus and to enhance its sensitivity so as to perform transverse compression test on single fibers. As shown in figure 3.30, the K29 fiber was compressed between a glass probe (1) and a sapphire plate (2). The upper plate was made of sapphire, chosen for its high modulus and its transparency, so the test could still be followed using the camera located on the upper side (objective Zeiss x20, 100 frames/s). The sapphire plane plate 14 mm diameter, 3 mm thick obtained from UQG Optics® was mechanically fixed in a metallic holder. The glass probes were bought from Hellma-Optik® (1 mm diameter, 1.5 mm thickness) and glued by cyanoacrylate glue (Sader). It is appropriate to assume that the plates were rigid relative to the polymer fiber, leading to a contact problem in the analysis of the plane strain compression of a cylinder between rigid and parallel plates. The design of the device was conceived so as to ensure a compression cycle (loading/unloading) avoiding any drift in displacement during the experimental procedure. For that purpose the displacements of the two plates were controlled by independent motors. As described in figure 3.30, the displacement of the lower glass probe was

monitored by thecentral stepping motor at a constant velocity of $1\,\mu m\,s^{-1}$ until a defined maximum load Fmax. The three external stepping motors controlled the movement of the upper plate (at $1\,\mu m\,s^{-1}$), so as to control the unloading, and to ensure a perfect parallelism of the two probe surfaces. Thus, the alignment was adjusted by the three lateral motors using the optical fringes observed by the microscope. The motors were bought from Physik Instrumente and are linked to a load cell (Measurement Specialties) with a precision of 5 mN, the optical fiber was bought from Philtec (D63-LPT) and insure a precision of 60 nm. A systematic estimation of the compliance of the device (compression test without fiber) was carried out before and after each fiber test that enabled the correction of the raw displacement measurements and to estimate the displacement undergone by the fiber. Moreover, if the measured compliances before and after fiber testing were not perfectly superimposed, the test was not considered valid. Indeed, such a discrepancy could indicate artifacts such as slippage or misalignment of the probes during the test. SFTCT were conducted at room temperature without humidity control. For each condition, a minimum of 30 tests were performed.

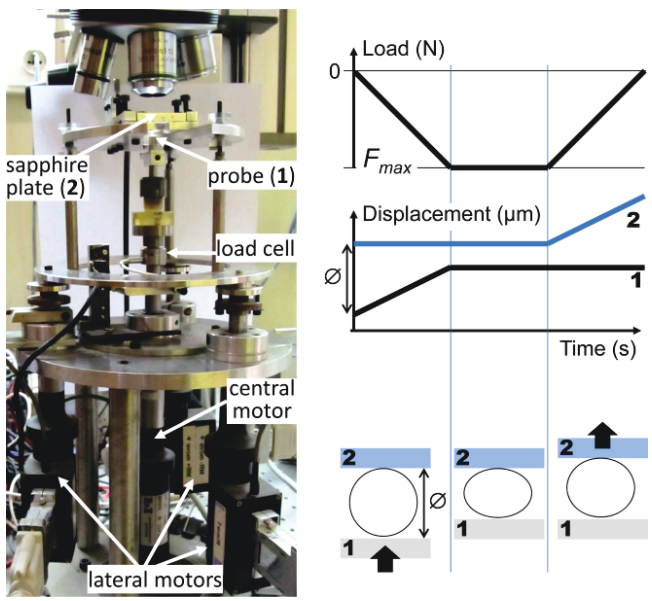


FIGURE 3.30 – Schematic steps of a transverse compression test using the experimental apparatus. Displacement of probe (1) was monitored to a maximum load, F_{max}, here -1 N, then a delay of less than 1 sec was applied before moving probe (2).

3.5.2.4 Numerical experiment of the Single Fiber Transverse Compression Test

Numerical analysis allowed accessing material parameters that are not easily accessible by the Force – Displacement signal from a mechanical test on a complex geometry. A Finite Element Model (FEM) of the transverse compression test is, in some ways, a virtual test, that makes the stress state in the cross-section accessible throughout the compressive loading. By fitting the experimental load curves, FEM enabled to virtually visualize the stress fields, but also to go a step further and to asses to the material properties in terms of transverse modulus and behavior. The finite element solver used in this study is called ZeBuLoN® and is a package included in the Zset® suite computing solution (http ://zset-software.com/). The digital fiber was drawn with

the experimentally obtained radius and the skin/core organization incorporated into the geometry. Modeling the SFTCT was a plane strain problem since the contact length was about 1 mm, seventy times greater than the diameter. Moreover, given the geometrical, physical and mechanical symmetries, only a quarter of the fiber needed to be modeled. A contact was defined between the plate and the surface of the fiber. The contribution of friction due to the tangential slippage at the interface was estimated numerically and shown to be negligible. The same conclusion arises from the work of Sockalingram et al.[Sockalingam and Keefe, 2014] who reported that the difference in the maximum true compressive stress (at a nominal strain of 40% - AN) with and without friction was less than 3%. Thus, the fiber/probe contact was reduced to a normal contact. A vertical displacement was imposed on the plate and the resulting force from the compression of the fiber digitally evaluated. The fiber section was meshed by linear quadrangles in order to make the calculation of nodal reactions of the contact zone possible. To reproduce the experimental test, the upper plate was considered to be sapphire, assumed to be purely elastic and isotropic with an elastic Young's modulus E = 345 GPa and a Poisson ratio $\nu = 0.25$. It was verified that the replacement of sapphire with glass (E = 70 GPa, $\nu = 0.2$) has no influence on the numerical results. Sapphire and glass may both be considered as infinitely rigid compared to the transverse behavior of the K29 fiber. The K29 behavior was initially considered to be transversely isotropic and linearly elastic in both skin and core regions.

3.5.3 Results and discussion

3.5.3.1 Single fiber morphology

Geometry and surface state of the fiber are crucial for the analysis of the transverse mechanical properties. A morphological study was carried out first, focusing on cross-section of an embedded bundle of fibers. Fiber cross-section analysis (SEM images) confirmed the cross-section circularity of the fibers and statistical analysis, over more than 300 measures, revealed a mean fiber diameter of 14.5 µm comprised between 14.3 µm and 14.7 µm at a 95% confidence level. A similar average diameter was obtained with the laser scan micrometer but the confidence interval was a little wider since the standard deviation was around 0.3 µm for more than 100 values.

SEM observations of the fiber surface similarly confirmed the right-circular cylindrical shape. As shown in figure 3.31a, the K29 surface appeared relatively smooth. The diameter was measured from the fiber's edges along the same fiber. The fiber diameter dispersion was about the same order of magnitude as the inter-fiber dispersion, typically of 0.1 µm at a 68% confidence for a length scale of 30 mm and over 100 measurements. This corresponds to 1.4% of the diameter. Such dispersion is relatively low compared to other polymer fibers.[Marcellan, 2003] For shorter length scales, typically around 1 mm mm, the fiber diameter could be considered as constant. As shown in figure figure 3.31a, the K29 surface appeared with a few scattered defects with typical size of 0.1 µm that were associated with extrinsic material due to environmental dust contamination. A second population of defects was observed, as in figure 3.31b, implying much larger defects, i.e. 1 µm length-scale. The revealed fibrillated structure seemed to proceed by the peeling or delamination of the first micrometer of the fiber surface and revealed an apparent core/shell structure. This type of defect was observed several times but less frequently than the first type. The figure 3.31c revealed also the highly oriented microstructure along the fiber axis. Bundles of fibrils were clearly observed with thickness of $50 - 100$ nm which is of the same order of magnitude that has been observed by AFM24. The thickness of the « skin »has been estimated from the observations as being approximately 1 µm which is in agreement with the skin thicknesses that have been reported elsewhere.[Dobb and Robson, 1990] [Morgan et al., 1983]

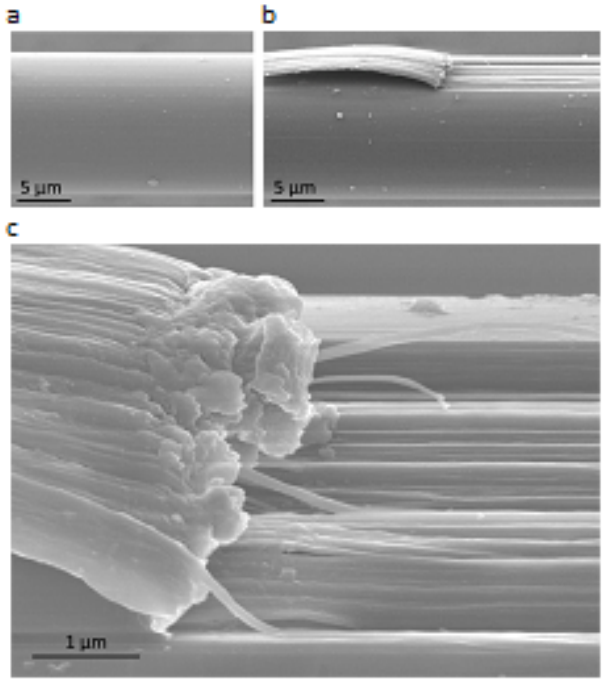


FIGURE 3.31 – SEM images of the as-received K29 fiber surface (a) and a representing the peeling or delamination of fiber skin (b). Enlargement of image (b) is given in (c). The skin width is estimated to be of 1 µm-thick.

3.5.3.2 Longitudinal Experiments results

Longitudinal behavior was determined by monotonic tensile tests (30 tests per conditions). The typical stress strain curve is represented in the figure 3.32. Results gave a longitudinal Young modulus E = 84 ± 4 GPa, a failure strain $\varepsilon_R = 4.0 \pm 0.6\%$ and a failure stress $\sigma_R = 3.3 \pm 0.2$ GPa. The tangent modulus was seen to increase by 15% with applied strain from 84 GPa to 95 GPa, revealing a progressive alignment of macromolecules. The strain rate did not affect the mechanical response.

3.5.3.3 Transversal behavior : Force-displacement response of SFTCT

The compliance C, of the developed SFTCT equipment was measured (without fiber) with a good reproducibility as $0.37 \pm 0.02\,\mu\mathrm{m\,N^{-1}}$. Load-displacement curves of two compliances, C1 and C2, corresponding respectively to the compliance of the device before and after fiber test are plotted in the figure 3.33.

The transverse compression (and unloading) of the K29 fiber exhibited the expected dissipative behavior that has been often reported in the literature. From this testing procedure, raw displacement was systematically corrected by the compliance of the device. The initial diameter of the fiber could be measured with a very good accuracy as the difference in raw displacement between the compliance and the fiber signal, as shown in figure3.33. As a control experiment, the fiber diameters were first estimated by the SFTCT equipment and then were measured by SEM

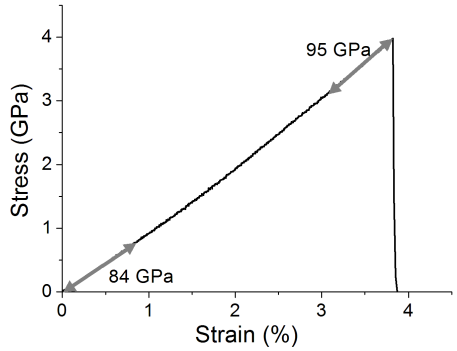


FIGURE 3.32 – Median profile of a tensile curve, longitudinal tensile test, K29.

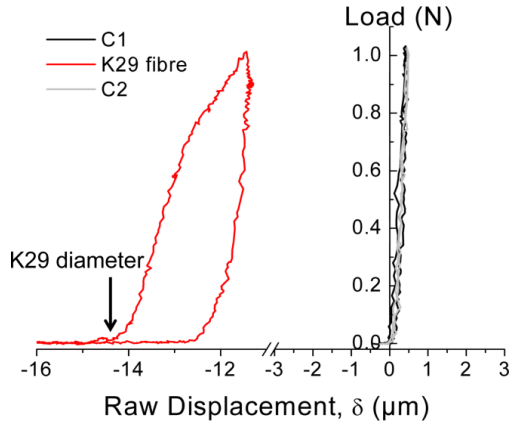


FIGURE 3.33 – Experimental protocol for transverse compression test : the steps were successively device compliance C1, single K29 fiber and then device compliance C2.

observations. Values were in perfect agreement, strengthening the assumption of robustness of the experimental procedure. Note that for such a fine initial diameter, the contact width was too small to be analyzed quantitatively by optical microscopy. So as to examine the reversibility of the deformation mechanisms, the fiber was submitted to loading/unloading compression experiments. Experimental curves of the SFTCT are presented in figure 3.34. From a phenomenological point of view, the non-linearity of the Force–displacement signal revealed the complex stress state and contact between the cylindrical fiber and the two parallel probe surfaces, as shown in figure 3.35.

3.5.3.4 Transverse elastic limit

Whereas other studies have defined the transverse elastic limit by the onset of deviation from Hertzian contact models[Singletary et al., 2000b], here residual displacement after unloading was considered as an experimental criterion of yielding. The residual strain, expressed as the residual displacement normalized by the fiber diameter, has been plotted as a function of the maximal applied load in figure 3.36. For each condition, experiments were repeated 20 times, eliminating tests for which C1 and C2 compliances were not perfectly superimposed. The elastic limit was estimated to be around $0.25 \pm 0.05\,\mathrm{N\,mm^{-1}}$. Below this value, the loading/unloading SFTCT

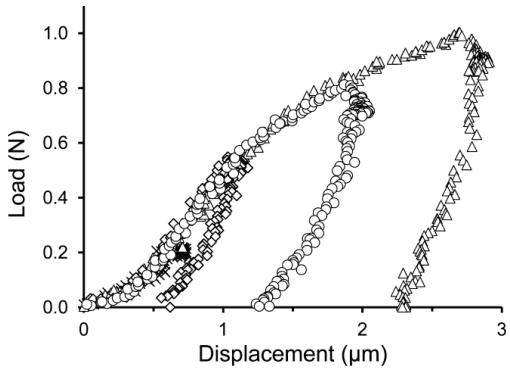


FIGURE 3.34 – First transverse loading/unloading cycles for different maximum loads.

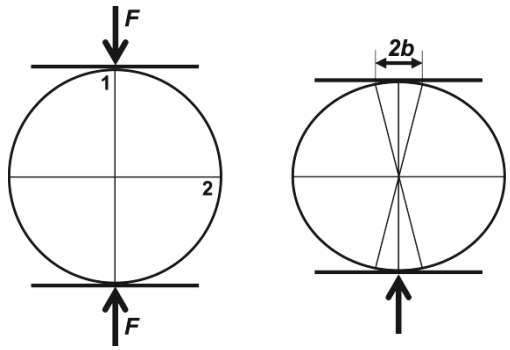


FIGURE 3.35 – Schematic views of the geometry with b defined as the contact half-width and F the applied load normalized by the compressed length. 1 and 2 directions are defined in the scheme.

presented no residual displacement and a very weak hysteresis, strengthening the assumptions of a frictionless contact condition and of a rather homogenous stress concentration along the 1 mm contact. Interestingly, the corresponding yielding strain at $0.25\,\mathrm{N\,mm^{-1}}$ is around $6 \pm 1\%$ which seemed to be in line with what has been reported elsewhere for K29 fibers. [Singletary et al., 2000b] [Kawabata, 1990]

No evidence of permanent deformation was observed by SEM within the defined transverse elastic regime. In contrast, above $0.25\,\mathrm{N\,mm^{-1}}$, fibers exhibited a flattened shape as shown in figure 3.37.

3.5.3.5 Analytical solution of transverse compression tests and comparison with FEM simulation

The non-linearity response of a transverse compression test has been highlighted for aramid fibers [Kawabata, 1990] [Phoenix and Skelton, 1974] [Singletary et al., 2000a] [Singletary et al., 2000b] [Cheng et al., 2004] and different analytical expressions have been developed to estimate the transverse modulus.[Phoenix and Skelton, 1974] [Jawad and Ward, 1978] [Lim et al., 2010] [Mc Ewen, 1949] The general approach consisted of using the load-displacement measurements in conjunction with the small strain analytical solution based on the Hertzian contact models between parallel plates [Hadley et al., 1965] [Mc Ewen, 1949]. The problem is considered to be purely elastic and meets the assumptions of plane strain. Hertz's resolution has been extended

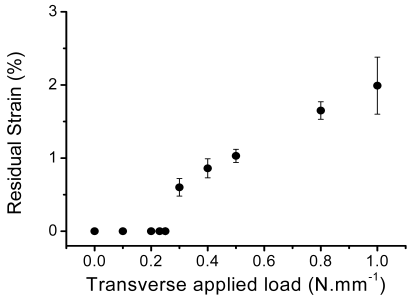


FIGURE 3.36 – Transverse residual strains after a transverse compression test at different maximum distributed loads (20 tests per conditions – errors bars correspond to standard deviation). Residual strain was estimated by normalizing the residual displacement by the initial diameter of the fiber.

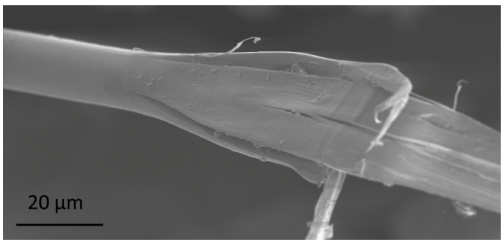


FIGURE 3.37 – SEM observation of a fractured surface. The fiber tested was submitted to a SFTCT above the determined elastic limit at $1\,\mathrm{N\,mm^{-1}}$ and then fractured in tension. Fracture systematically occurred in the compressed region, see flattened shape of the fiber. Note that fracture proceeded by two planes, perpendicularly and parallel to the platen.

by Mc Ewen[Mc Ewen, 1949] to account for the effect of tangential friction. Simultaneously, Timoshenko and Goodier[Timoshenko and Goodier, 1951] derived the stress solution for a whole cylinder under compression with concentrated loads. By combining these two approaches and neglecting friction in the contact zone of SFTCT problems, Phoenix and Skelton[Phoenix and Skelton, 1974] followed by Abdul Jawad et al.[Jawad and Ward, 1978] provided in the 1970s very similar expressions of the relative displacement of the probes as a function of the applied load and the transversely isotropic properties of the fibers. Singletary et al.[Singletary et al., 2000b] reported that those two models predict identical stress distributions which is perfectly justified when the width of the contact zone is considered very small compared to the radius of the fiber and the longitudinal young modulus is very high compared to the radial modulus. In that case, the two models are reduced to a single simplified expression. Table 3.8 reports those three analytical models that have been proposed and used for SFTCT in the literature. Abdul Jawad et al.[Jawad and Ward, 1978] considered a concentrated load on one side and a distributed load on the other, whilst Phoenix et al.[Phoenix and Skelton, 1974] considered a distributed load on a generator for the two planes, respectively given in (1) and (2). They both used the stress superposition procedure which is justified for a contact of semi-infinite elastic solids, i.e. when the contact width, 2b is small compared with the cylinder radius, see figure 3.35. Expression (3) is the simplified expression, which in the context of aramid fibers, gives the same results as expressions (1) or (2). Relations (1), (2) and (3) thus provides the transverse displacement U1 (µm) as a function of the applied load normalized by

the compressed length F ($\mathrm{N\,mm^{-1}}$) and depends on the radius R (µm), half-width of the contact b (µm), the transverse modulus E_1 (MPa), longitudinal modulus E3 (MPa) and the Poisson's ratios ν_{12} and ν_{13}. The compliance matrix for a general elastic behavior considering orthotropy, is given by :

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{E_1} & \frac{-\nu_{12}}{E_1} & \frac{-\nu_{13}}{E_1} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_2} & \frac{-\nu_{23}}{E_2} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\nu_{13}}{E_1} & \frac{-\nu_{23}}{E_2} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{13}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{pmatrix}$$

with direction 3 corresponding to the fiber axis. Note that assuming transverse isotropy gives : $E_1 = E_2$, $\nu_{12} = \nu_{13} = \nu_{23}$, $G_{13} = G_{23}$ and $G_{12} = \frac{E_1}{2(1+\nu_{12})}$.

Hadley et al.[Hadley et al., 1965] derived an expression for the contact half-width, schematized in figure 3.35, considering a change in curvature of the geometry from 1/r to zero at the contact zone. This expression written for a transversely isotropic elastic material being compressed between two infinitely rigid plates is in agreement with the result of Hertz. The square of the contact half-width is a linear function of the force per unit length given by : $b^2 = \frac{4FR}{\pi} \times S_{11} - \frac{S_{12}^2}{S_{33}}$.

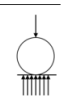
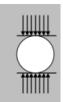
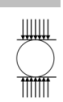
$U_1 = -\frac{4F}{\pi}\left(\left(S_{11} - S_{13}^2/S_{33}\right)\left(\operatorname{arcsin}h(R/b) + 0.69\right)\right) + \frac{2F}{\pi}\left(S_{11} + S_{12} - 2S_{13}^2/S_{33}\right) - \frac{4F}{\pi}\left(\left(S_{12} - S_{13}^2/S_{33}\right)(R/b)\left(\sqrt{1+(R/b)^2} - R/b\right)\right)$ from Abdul Jawad et al.	(1)	
$U_1 = -\frac{4F}{\pi}\left(\left(S_{11} - S_{13}^2/S_{33}\right)\left(\operatorname{arcsin}h(2R/b)\right)\right) + \frac{2F}{\pi}\left(S_{11} + S_{12} - 2S_{13}^2/S_{33}\right) - \frac{4F}{\pi}\left(\left(S_{12} - S_{13}^2/S_{33}\right)(2R/b)\left(\sqrt{1+(2R/b)^2} - 2R/b\right)\right)$ from Phoenix et al.	(2)	
$U_1 = -\frac{4F}{\pi} S_{11}\left(0.19 + \operatorname{arcsin}h\sqrt{\frac{\pi R}{4FS_{11}}}\right)$ From Singletary et al.	(3)	

TABLE 3.8 – Analytical models for the single fiber transverse compression test, assuming transverse isotropy.

These different expressions led to different values of the K29 transverse modulus from 0.77 GPa[Phoenix and Skelton, 1974] by Phoenix and Skelton, around 2.50 GPa[Singletary et al., 2000b][Jones et al., 1997] for Singletary et al. and up to 2.59 GPa for Kawabata[Kawabata, 1990]. Using coefficients given by Table 3.9, the analytical solutions were compared in the elastic domain, i.e. up to $0.25\,\mathrm{N\,mm^{-1}}$, to the FE simulation response. For homogeneous transversely isotropic material and with a small strain formulation, the FE modeling was perfectly superimposed to the analytical results.

At $0.25\,\mathrm{N\,mm^{-1}}$ the difference between a small strain and a finite strain formulation for the computed displacement is less than 0.02 µm which can be considered negligible. The assumption of transverse isotropic elasticity for the FE calculation requires five independent elastic parameters and an accurate estimate of the initial radius of the fiber. Indeed, as shown in table 3.9, parameter sensitivity was estimated numerically by considering a 10% deviation of each parameter and calculating its impact on the displacement for a given F, here $0.25\,\mathrm{N\,mm^{-1}}$.

Parameters		ΔU_1(µm)	Relative Sensitivity
E_3	84 GPa (measured)	0.0003	0.03%
R	7.25 µm (measured)	0.0150	20.5%
$E_1 = E_2$	optimized	0.0573	78.4%
ν_{31}	0.6	0.0006	0.7%
	from [Cheng et al., 2004][Hadley et al., 1965]		
ν_{12}	0.2	10^{-6}	0.02%
	from [Cheng et al., 2004][Pisanova et al., 2001]		
$G_{12} = G_{23}$	1.8 GPa	-	-
	from [Northolt et al., 2005][Rao and Farris, 2008b]		

TABLE 3.9 – Elastic parameters used for FEM and local parameter sensitivity on U1 estimated at a distributed load of 0.25 N mm^{-1}.

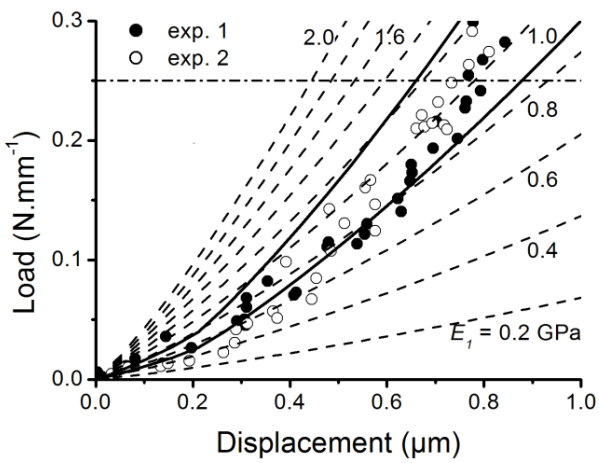


FIGURE 3.38 – Calculated loads from analytical models (dashed lines) using eq. 1-3 are compared to 2 experimental results (dots). Using elastic parameters given in Table 3.9, transverse modulus, E_1 was varied from 0.2 to 2 GPa by 0.2 GPa increments. Note that FEM assuming a homogeneous material and a small strain formulation gave rise to a perfect superposition for such range of investigated moduli. Solid lines refer for calculation accounting a fiber with an average diameter of 14.5 µm but varying from 14.4 to 14.6 µm on the 1 mm length of the test, using E_1 of 1.0 and 1.5 GPa, respectively. Experimental transverse elastic limit of 0.25 N mm^{-1} was given as a guideline.

For this local sensitivity analysis, E_1 has been arbitrarily fixed at 1.0 GPa. As expected, only E_1 and R have a significant impact on the calculation. The analytical models and FE calculations were conducted by fixing parameters that can be obtained from our experiments with E_3=84 GPa (from longitudinal tensile tests), 2R=14.5 µm (from the initial distance between the 2 probes) and other parameters were obtained from literature : ν_{31}=0.6 [Cheng et al., 2004] [Singletary et al., 2000a], ν_{12}=0.25 [Cheng et al., 2004] [Pisanova et al., 2001] and G_{13}=1.8 GPa

[Northolt et al., 2005] [Rao and Farris, 2008b]. A series of transverse moduli comprised between 0.2 and 2 GPa was tested in order to fit the experiment. Estimation of the transverse modulus from these curves appeared difficult and highlighted the discrepancies that have already been reported in literature. Part of the explanation might come from the uncertainty of the displacement range that has to be considered. Note that calculations were carried out for a wide range of transverse moduli but none of these calculations were capable of fully satisfying the experimental response as the general shape of the Force-displacement is not well described. It appeared that several values may be valid depending on the region of the curve considered. As discussed previously, the first stages of the fiber compression are extremely difficult to control because of the high experimental sensitivity as the fiber diameter, the platen alignment or the presence of surface asperities could induce contact heterogeneities along the fiber length. From our SEM characterization of the fiber, diameter dispersion was estimated at ±0.1 µm. Thus, in the most unfavorable case, it can be assumed that the full contact of the fiber length was obtained for a maximum of 0.2 µm-displacement. By reverse engineering, keeping the assumptions of a homogeneous transversely isotropic material, calculations were carried out to estimate the impact of a defect of a ±0.1 µm-length scale. In figure 3.38, we considered a fiber having an average diameter of 14.5 µm but varying from 14.4 to 14.6 µm on the 1 mm length of the test. Solid lines surrounded experimental values by using transverse moduli of 1.0 and 1.5 GPa, respectively. As shown in figure 3.38, this hypothesis improved the curvature of the calculation but did not account for the experimental Force-displacement response after 0.2 µm. Thereby, it seemed unrealistic that the curvature of the SFTCT came only from the establishment of contact.

3.5.3.6 FEM of skin/core structure and stress field

The accuracy of the numerical response has been significantly improved and adequately described using a skin/core structure, both considered as transversely isotropic. Our approach consisted of fixing a mesh structure that has been refined by adding a skin/core architecture, as pictured in figure 3.39. Hence, as shown by SEM, a 1 µm-skin was clearly identified, see figure 3.31. Such a size appeared relevant for K29. [Dobb and Robson, 1990] [Roth et al., 2003a] [Roth et al., 2003b]

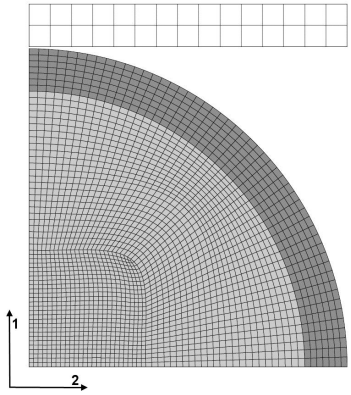


FIGURE 3.39 – Mesh used for the Finite Element simulation (white : Half of the upper platen, dark grey : Skin of the fiber, light grey : Core of the fiber).

The results of the FE modeling are given in figure 3.40. The non-linearity experimentally observed is better adjusted with a layered material. The transverse skin and core moduli were optimized to obtain the best agreement with the experimental data. Values were established at 0.2 GPa and 3.0 GPa, respectively for the skin and the core. Due to the small value of the skin transverse

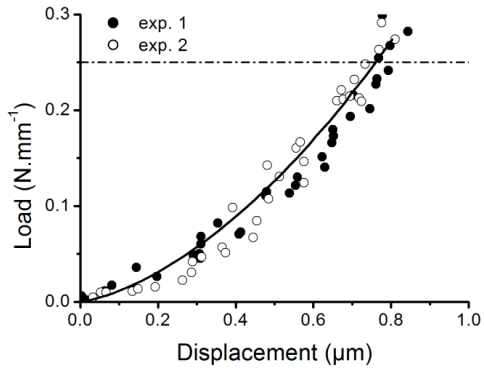


FIGURE 3.40 – Force-displacement curves of the experimental transverse compression in the elastic domain (dots), of the FE simulation with a skin/core structure $E_{1,core}$=3.0 GPa, $E_{1,skin}$ = 0.2 GPa (solid line). Experimental transverse elastic limit of 0.25 N mm^{-1} was given as a guideline.

modulus compared to those of the core and the upper plate, a finite strain formulation has been used. The cross-sectional stress field, in a radial coordinates, at a distributed load of 0.25 N mm^{-1}, is shown in figure 3.41. The contour map information is completed by isolines in order to better reflect the multi-axiality of the stress field. In the first quadrant (top right), the hoop stress $\sigma_{\theta\theta}$ is plotted and the range lies between -51 to 11 MPa. As expected, the tensile stress is confined in a small area along the vertical direction and near the center of the cross-section which is also the highest loaded place for the core. Larger values, induced by the compressive load, can be seen along the horizontal axis. In addition, a highly compressed area also appears near the loading boundary. The presence of skin is clearly visible since a strong stress gradient of the hoop stress appears at the upper interface with the core. As will be mentioned later, this stress discontinuity at the skin/core interface cannot be observed either for the radial stress or for the shear stress. This reflects a parallel or series combination of the skin and the core.

The second quadrant (top left) shows the special distribution of the radial stress state σ_{rr}. As for the hoop stress, a value of 11 MPa was found at the center of the cross-section. The compressive stress of 97 MPa was confined to the region between the contact area and the center without any discontinuity at the skin/core interface. In absolute values the compressive stresses were far higher than the longitudinal tensile strength of the fiber. As shown in figure 3.37 for a significant compressive load, fracture occurred systematically in the 1 mm compressed length. This particular fracture morphology seemed to reveal a high sensitivity to the opening principal stress. Thus, the fracture plane was observed to proceed perpendiculary to the platens. The shear stress $\sigma_{r\theta}$ is shown in the third quadrant (bottom left). The stress range goes from -26 to 1.6 MPa and is almost negative ; a negative shear would cause a counter-clockwise rotation of the infinitesimal element about the element center. The shear stress is minimal (maximum absolute value) in the core of the fiber and a shear stress continuity is observed at the interface with the skin. The fourth quadrant is very instructive since it presents the stress triaxial distribution over the fiber cross-section. The local stress triaxility τ_σ is defined as : $\tau_\sigma = \frac{\frac{Tr(\sigma)}{3}}{\sigma_{eq}}$

with the $\frac{Tr(\sigma)}{3}$ term being the hydrostatic pressure or the equi-triaxial stress and σ_eq, the von Mises equivalent stress. This load independent indicator is known to greatly influence the amount of plastic strain which a material may undergo before ductile failure occurs.[Mirone, 2007] Pure shear would induce a zero triaxiality whereas for an uniaxial tension $\tau_\sigma = 0.33$, for a transverse plane strain load $\tau_\sigma = 0.58$ and $\tau_\sigma = 0.67$ for an equibiaxial tension state of stress. From figure 3.41,

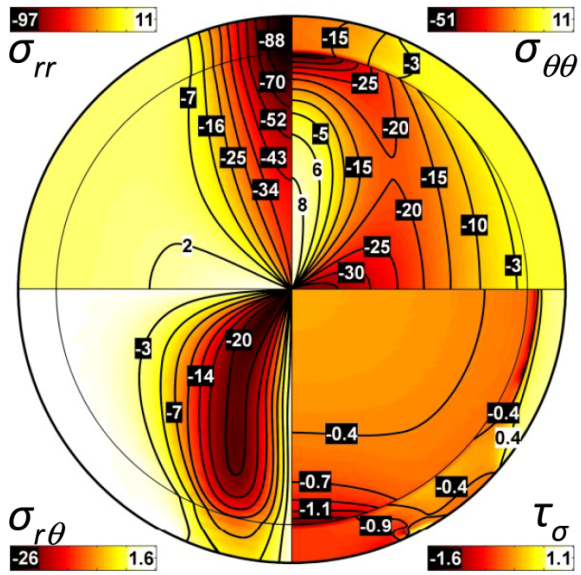


FIGURE 3.41 – Stress Fields in the different directions : up left σ_{rr}, up right $\sigma_{\theta\theta}$, down left $\sigma_{r\theta}$ and down right τ_σ with $\tau_\sigma = \frac{\frac{Tr(\sigma)}{3}}{\sigma_{eq}}$ with σ_{eq}, the von Mises equivalent stress.

the stress triaxiality ranges between -1.6 and 1.1. The positive stress triaxiality is associated with a volume change and is often used as an indicator for the modeling of void growth in ductile solids. Apart from the contact zone which is a disturbed area, the stress triaxility is relatively low ; the higher absolute value is visible at the interface between the core and the skin. Note that as observed in figure 8, this region corresponds to a crack plane. Another stressed region appears quite close to the interface area inside the skin. This sharp gradient could be the cause of a number of damage mechanisms. It is interesting to note that a probable mesophase region between the skin and the core may also be the more affected area. The fiber structure is, according to some authors, defined as a triphasic structure, a crystalline core, an amorphous skin and a mesophase representing from 20%[Ran et al., 2001b] [Ran et al., 2001a] to 40%[Roth et al., 2003a] of the whole volume. By its constitution and the complex multi-axial stress field, the mesophase area could be a preferential location for damage initiation.

3.5.4 Conclusions

The combination of morphological observations and single fiber transverse compression experiments coupled with the use of the FE simulation appeared as a promising approach for the study of the single fiber structure. By coupling mechanical and numerical studies, the heterogeneous structure of the fiber has been revealed in this work and a skin/core architecture shown to be required to reproduce the experimental elastic response. Assuming a skin of 1 µm thickness, the transverse elastic moduli of the core and skin were defined to be 3.0 GPa and 0.2 GPa respectively. A transverse elastic limit was established experimentally by probing systematically the residual strain after loading/unloading cycles. Typically above 0.25 $\pm 0.05\,\mathrm{N\,mm^{-1}}$, yielding processes operate, leading to an irreversible flattening of the fiber. At the elastic limit, the stress fields were analyzed and revealed a stress concentration all along the compression axis and mostly at the skin/core interface because of the skin/core mismatch of transverse moduli. The adopted approach

opens interesting perspectives. Above the elastic limit a detailed description in comprehension of the single fiber mechanical response should be further studied.

3.5.5 Acknowledgements

The authors like to specifically thank Michelin for the financial support. The authors thank Yves Favry and Maria Betbeder (Mines ParisTech) and Dr. D. Martina (ESPCI ParisTech) for their technical support. They also thank J.-L. Halary (ESPCI ParisTech) for numerous helpfull discussions and advices on microstructure and deformation mechanisms.

3.6 Synthèse : Structure multiéchelle et multiaxiale de la fibre unitaire

La fibre unitaire de Kevlar® montre, de par sa mise en forme, des disparités dans les paramètres morphologiques. La dispersion mesurée du diamètre ou la présence de défauts de surface ne montre aucune régularité au sein d'une fibre ou d'une fibre à l'autre. La fibre est composée de macromolécules orientées dans l'axe de la fibre et composées de sections rigides (cycles) et de sections moins rigides (liaisons amides). Ces chaînes sont reliées entre elles par des liaisons transverses secondaires (Van der Waals et -H).

Caractérisation longitudinale

Cette fibre présente une anisotropie très marquée. Les plans cristallins dans lesquels se trouvent les macromolécules sont orientés dans l'axe de la fibre. L'analyse Raman semble mettre en évidence la présence de contraintes résiduelles engendrées par le procédé de mise en œuvre.

L'effet d'une sollicitation mécanique a été étudiée à différentes échelles et un schéma récapitulatif est présenté en figure 3.42.

A la mise en charge, le glissement des chaînes et la mise en place des macromolécules se traduit par l'effacement des contraintes internes de compression et l'élongation des liaisons transverses débute (liaisons C=O). Les chaînes sont sollicitées en compression et les cycles aromatiques sont sollicités.

A 1.5 % de déformation macroscopique, l'élongation du squelette carboné (C−N et C−C) engendre une hétérogénéité au sein de chaque type de liaison chimique et donc un désordre local ($1-3$ Å). Cet effet n'est pas néfaste à plus grande échelle, l'ordre général ($50-500$ Å) augmente via la réorganisation macroscopique des chaînes ; le module tangent augmente.

Caractérisation transverse

Le montage expérimental de l'essai de compression transverse de fibre unitaire couplé à une simulation numérique par éléments finis a permis de comprendre l'importance de la structure cœur/peau dans le comportement mécanique transverse. Considérer la fibre comme un matériau homogène ne permet pas de reproduire correctement la réponse des essais expérimentaux. Il s'avère alors nécessaire de considérer un matériau biphasique avec une peau évaluée à 1 µm, comme observé par MEB, pour un diamètre total de 14.5 µm. Une modélisation acceptable est obtenue en considérant un faible module transverse de la peau ($E_{\mathrm{T,peau}} = 0.2$ GPa) et un plus grand module en cœur ($E_{\mathrm{T,coeur}} = 3$ GPa). L'étude des champs de contrainte à la limite élastique (0.25 N) a permis de montrer une forte hétérogénéité au sein de la fibre lors de la compression transverse. L'axe de compression comprend les contraintes en absolu les plus importantes. L'interface cœur/peau sur ce même axe est aussi une zone critique de concentration de contrainte.

La fibre présente un caractère dissipatif non-négligeable, la relaxation de la contrainte à différents niveaux de déformation indique une composante visqueuse considérée dans cette étude. Afin d'être au plus proche du comportement réel du matériau, une loi viscoélasto-viscoplastique. Au delà d'une force de 0.8 N, un processus d'endommagement a été caractérisé. Ce mécanisme n'étant pas considéré dans le comportement matériau, le modèle numérique n'a pu être comparé aux essais expérimentaux.

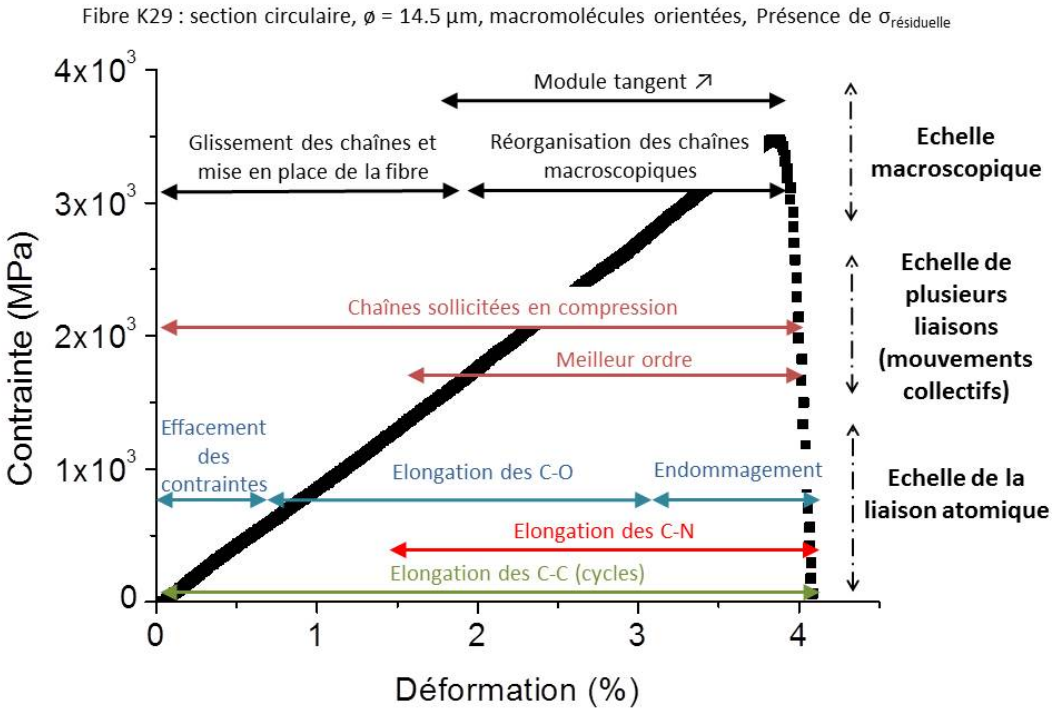


FIGURE 3.42 – Récapitulatif des micro-mécanismes et des macro-mécanismes de déformation en fonction de la déformation macroscopique.

Chapitre 4

Comportement en fatigue et sollicitation cyclique : évolution des caractéristiques mécaniques.

La fibre K29, dans son utilisation, endure des cycles mécaniques répétés qui peuvent conduire à une altération des performances mécaniques de par la modification de la microstructure. Cette partie de l'étude est focalisée sur la capacité d'un monofilament à s'adapter lors de sollicitations mécaniques autant longitudinales que transverses.

Cette section s'articule autour de quatre volets. Après une étude comparative des essais de fatigue à haute fréquence et des essais de sollicitation cyclique à basse fréquence, les conditions mécaniques de cyclage (amplitude de sollicitation ou contrainte de sollicitation) sont étudiées et permettent de comprendre l'influence de chaque paramètre sur la réponse mécanique. L'effet de la sollicitation sur la morphologie de la fibre ainsi que sa microstructure est ensuite étudié pour un des échantillons. Dans une dernière section, les comportements mécaniques de la fibre K29 et $K29_{55\,\%\ \sigma_R}$ dans les deux directions (longitudinale et transverse) sont caractérisés et comparés en sollicitation monotone.

Sommaire

4.1 Traitement mécanique en sollicitation longitudinale . . . 150
4.1.1 Effet de l'essai de fatigue sur la sollicitation cyclique . . . 150
4.1.2 Étude de la sollicitation cyclique à basse fréquence 150
4.2 Dissipation longitudinale et mécanismes moléculaires . . 155
4.2.1 Effet de la charge maximale de sollicitation 155
4.2.2 Effet de l'amplitude de sollicitation 156
4.3 Morphologie et Micro-structure 159
4.3.1 État de la surface d'une fibre sollicitée 159
4.3.2 Etude microstructurale d'une fibre sollicitée 159
4.4 Effet d'une sollicitation mécanique sur les sollicitations mécaniques monotones 161
4.4.1 Effet sur une sollicitation monotone longitudinale 161
4.4.2 Effet sur une sollicitation monotone transverse 163
4.5 Conclusion 165

4.1 Traitement mécanique en sollicitation longitudinale

La rupture en fatigue est difficilement accessible de par le trop grand nombre de cycles nécessaires. Lafitte[Lafitte, 1981] a tracé les courbes de Wölher et a montré qu'il fallait près de 10^7 cycles pour la rupture de fatigue à 55 % σ_R. Comme il est très difficile d'atteindre la rupture par fatigue, les modifications seront évaluées au travers des modifications engendrées par une sollicitation en fatigue, le nombre de cycles ainsi que les différentes fréquences de sollicitation sont étudiées sur des essais de sollicitation cyclique et des essais de traction monotone. On distinguera les essais de sollicitation cyclique [1] et les essais de fatigue [2].

Plusieurs fréquences (10 Hz, 50 Hz, 75 Hz) ainsi que plusieurs niveaux de charge (40 % et 55 % de la charge à rupture, σ_R) ont été testés.

4.1.1 Effet de l'essai de fatigue sur la sollicitation cyclique

Les deux paramètres étudiés sont le nombre de cycles (2 10^3, 5 10^3, 10^4, 3 10^4, 10^5, 5 10^5) et la fréquence de sollicitation (10 Hz, 50 Hz, 75 Hz). A la suite de ces essais de fatigue, la fibre subit des essais de sollicitation cyclique (0.03 Hz), la figure 4.1 représente les essais de sollicitation cyclique pour quelques conditions.

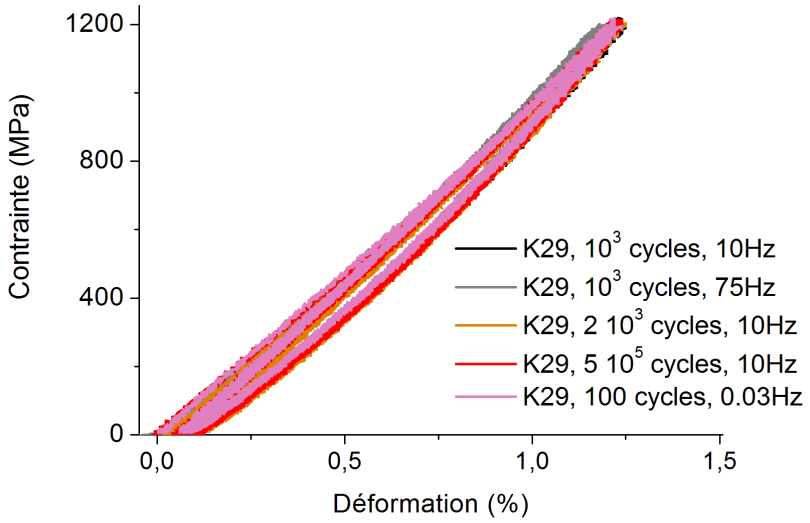


FIGURE 4.1 – Courbes contrainte-déformation d'essais médians de sollicitation sinusoïdale cyclique suite à un essai de fatigue à différentes fréquences (courbes grises) et à différents nombres de cycles (courbes rouges) et la courbe référence (courbe rose). Aucune différence significative.

A la suite des essais de fatigue, des essais de traction monotone sont aussi menés afin de comparer l'effet de la fréquence et du nombre de cycle en conservant des charges maximale et

1. Sollicitation cyclique : Essai de fatigue oligocyclique à basse fréquence, 0.03 Hz.
2. Fatigue : Sollicitation à un grand nombre de cycles à haute fréquence, 5 – 85 Hz.

minimale de sollicitation lors de la fatigue, ces effets sont tracés en figure 4.2. Que la fibre ait subi 1000 ou 500 000 cycles à 10 Hz, le comportement en traction est similaire, le nombre de cycles n'a pas d'effet sur la sollicitation monotone. Le même effet est caractérisé pour différentes fréquences, qu'elle soit de 10 Hz ou de 75 Hz pendant 10 000 cycles, le comportement mécanique est similaire. Les graphiques présentés comparent l'effet de la fréquence et du nombre de cycle à des essais de sollicitation cyclique basse fréquence (0.03 Hz) après 100 cycles.

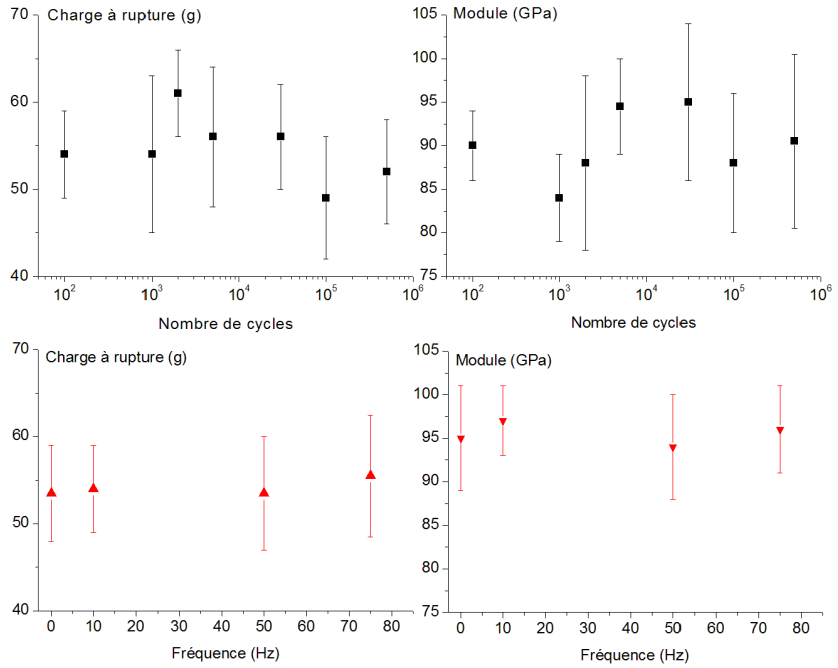


FIGURE 4.2 – Evolution du module et de la charge à rupture en fonction du nombre de cycle et de la fréquence de sollicitation lors d'un essai de fatigue.

L'effet de la fatigue à un grand nombre de cycles peut alors être assimilé à celui obtenu lors d'un essai de charge-décharge à basse fréquence.

4.1.2 Étude de la sollicitation cyclique à basse fréquence

L'évolution du module tangent longitudinal lors d'une sollicitation cyclique entre 0 et 55 % σ_R à 0.03 Hz est présentée en figure 4.3. Le module initial correspond au module obtenu par les essais de traction monotone. Pendant la sollicitation cyclique, il évolue de 82 GPa à 105 GPa lors des trente premiers cycles puis se stabilise. Le module mesuré en traction à la suite d'un essai de sollicitation présente une légère baisse (95 GPa), et cet effet est stable dans le temps, la fibre ne recouvre pas après 3 ou 7 jours.

Afin de comprendre les modifications induites par un premier cyclage, l'évolution du module longitudinal et de l'énergie dissipée sont mesurées lors d'un second cyclage, les essais médians de cette campagne sont représentés en figure 4.4.

L'évolution moyenne (plus de 30 essais) du module tangent longitudinal et de l'énergie dissipée de chaque cycle sont respectivement présentées en figures 4.5 et 4.6. Alors qu'il faut attendre près

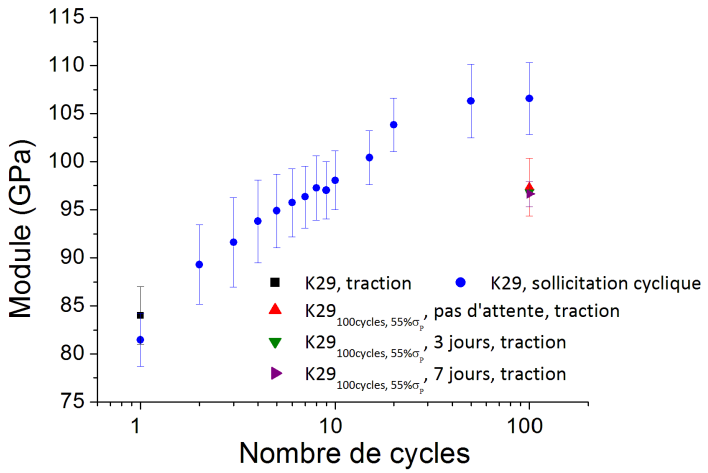


FIGURE 4.3 – Evolution du module tangent lors d'une sollicitation cyclique (100 cycles), comparaison avec le module de traction avant et après (0 jour, 3 jours, 7 jours) la sollicitation cyclique.

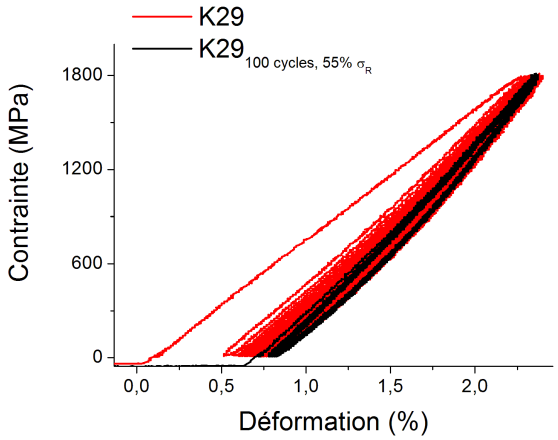


FIGURE 4.4 – Courbes contrainte-déformation de deux séries consécutives de sollicitation cyclique, 0.03 Hz, 55 % σ_R.

de 30 cycles pour que la fibre K29 atteigne l'état stabilisé, seulement $3-5$ cycles suffisent lors d'un deuxième cyclage. La fibre recouvre une partie de l'énergie dissipée et le module est réduit. Ces effets peuvent être attribués à certaines liaisons transverses reformées instantanément à l'arrêt de la sollicitation cyclique. La fibre est donc pré-conditionée par un premier cyclage. La fibre ayant subi une série de 100 cycles à un certain niveau de chargement a une structure modifiée et servira de référence pour la suite de l'étude.

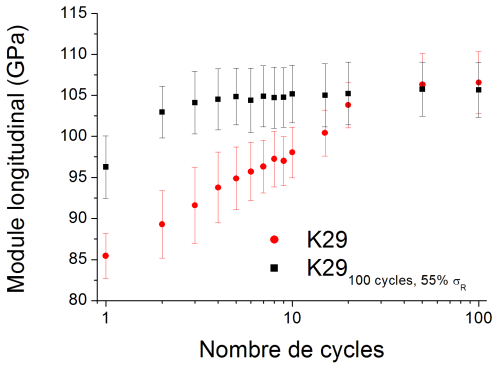


FIGURE 4.5 – Évolution du module lors de deux séries consécutives de 100 cycles, 0.03 Hz, 55 %σ_R.

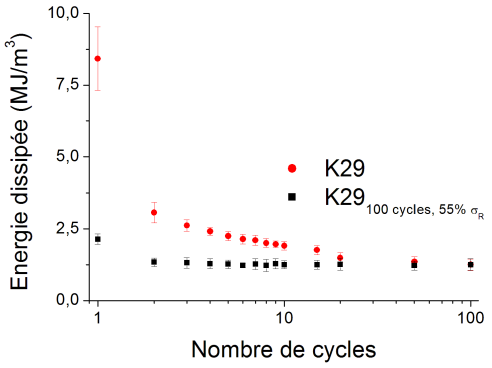


FIGURE 4.6 – Évolution de l'énergie dissipée de chaque cycle lors de deux séries consécutives de 100 cycles, 0.03 Hz, 55 %σ_R.

4.2 Dissipation longitudinale et mécanismes moléculaires

La sollicitation cyclique longitudinale est utilisée ici afin de comprendre la capacité dissipative de la fibre en fonction de la charge maximum ou du rapport cyclique appliqués. Au cours du chapitre 3, il a été vu que longitudinalement une déformation seuil apparaît autour de $1.5 - 2\,\%$ de déformation macroscopique ($1200 - 1800\,\mathrm{MPa}$), marquant une transition entre un mécanisme moléculaire de compression des chaînes et un mécanisme d'élongation des chaînes.

Les essais de sollicitation sinusoïdale sont menés à basse fréquence, $0.03\,\mathrm{Hz}$, sur le montage présenté dans le chapitre 2, la longueur de jauge est conservée à $30\,\mathrm{mm}$. L'évolution de la réponse du matériau à une sollicitation cyclique est analysée et la réponse mécanique de la fibre K29 est stabilisée après une trentaine de cycle : nous considérons les 100 premiers cycles pour l'évolution des paramètres mécaniques et dissipatifs.

L'effet de la charge maximale, à amplitude constante, l'effet de l'amplitude, à charge maximale constante, et enfin l'effet du retour à de très faibles charges (proche de $0\,\mathrm{MPa}$[3]) sur la capacité dissipative sont étudiés. Pour chaque condition, au moins 15 essais sont réalisés.

4.2.1 Effet de la charge maximale de sollicitation

Les essais de sollicitation cyclique sont effectués entre $20\,\mathrm{MPa}$ et $1200\,\mathrm{MPa}$ ($36\,\%\ \sigma_\mathrm{R}$, mécanisme de compression des chaînes dominant), $1800\,\mathrm{MPa}$ ($55\,\%\ \sigma_\mathrm{R}$, initiation du mécanisme d'élongation des chaînes), $2700\,\mathrm{MPa}$ et $3000\,\mathrm{MPa}$ ($82\,\%\ \sigma_\mathrm{R}$ et $91\,\%\ \sigma_\mathrm{R}$, orientation maximale avant rupture), l'essai est schématisé en figure 4.7.

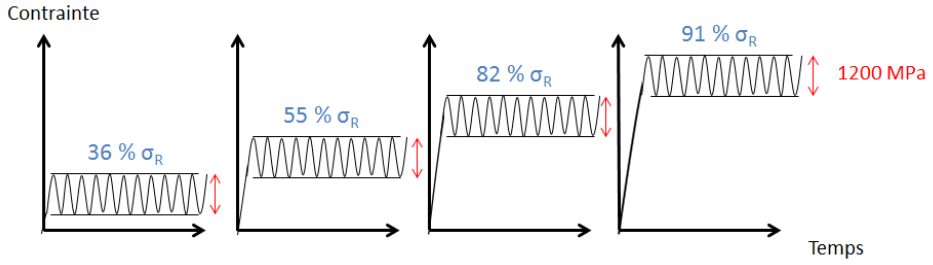


FIGURE 4.7 – Schéma de l'essai de sollicitation cyclique, étude de la charge maximale, à amplitude constante.

Les profils des courbes contrainte-déformation de l'essai de sollicitation cyclique sont représentés en figure 4.8. Les énergies dissipées à l'état stabilisé pour chaque condition d'essai sont comparées et les valeurs moyennes sont présentées dans le tableau 4.1. L'énergie dissipée à l'état stabilisé est majoritairement associée à la friction interchaîne. L'énergie dissipée par un cycle charge-décharge à l'état stabilisé est plus importante lorsque la contrainte maximale est de $1200\,\mathrm{MPa}$, c'est à dire lorsque le mécanisme prédominant est la compression des chaînes. Deux explications à ce phénomène peuvent être avancées : soit la friction est plus importante car les chaînes n'ont pas subi d'élongation irréversible, soit le retour à de très faibles charges permettrait des réarrangements successifs et donc une énergie dissipée plus grande. Au delà du seuil, le comportement dissipatif est similaire.

3. Une tension résiduelle est conservée pour éviter le flambage.

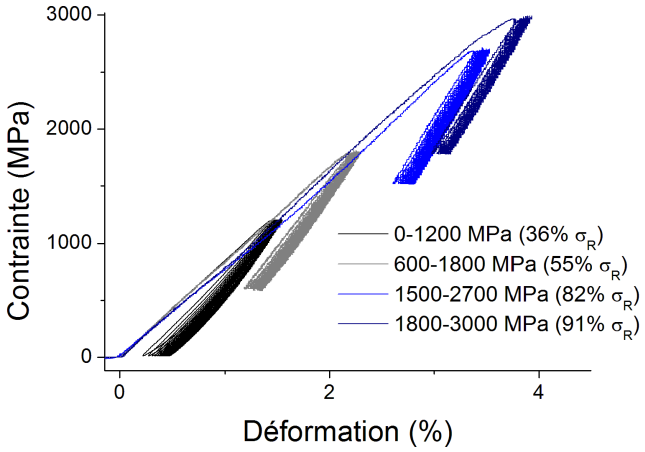


FIGURE 4.8 – Courbes Contrainte- Déformation d'essais médians de sollicitation sinusoïdale cyclique à rapport cyclique égal mais à différentes charges maximum appliquées.

$A = 1200\,\mathrm{MPa}$	Sollicitation Cyclique	
	$E_{L,s}$ (GPa)	U_d ($10^6\,\mathrm{J/m^3}$)
$\sigma_{max} = 1200\,\mathrm{MPa}$	82 ± 7	0.6 ± 0.1
$\sigma_{max} = 1800\,\mathrm{MPa}$	87 ± 6	0.2 ± 0.1
$\sigma_{max} = 2700\,\mathrm{MPa}$	84 ± 6	0.2 ± 0.1
$\sigma_{max} = 3000\,\mathrm{MPa}$	85 ± 7	0.2 ± 0.1

TABLE 4.1 – Caractéristiques mécaniques de l'essai de sollicitation cyclique : Énergie dissipée stabilisée U_d, Module initial $E_{L,s}$. Effet de la charge maximale σ_{max}, rapport cyclique fixe (A).

4.2.2 Effet de l'amplitude de sollicitation

En fixant la charge maximale à 1800 MPa (55 % σ_R) et en faisant varier les amplitudes de 600 MPa à 1800 MPa, l'effet de l'amplitude sur les capacités dissipatives est étudié. Les courbes contrainte-déformation de ces essais sont présentées en figure 4.9. Afin de statuer sur les capacités dissipatives pour les différentes conditions, les énergies dissipées mesurées sont normalisées par l'amplitude (en gramme), les mesures sont regroupées dans le tableau 4.2.

La réduction de l'énergie dissipée stabilisée normalisée, associée à la friction inter-macromoléculaire, montre une liberté limitée des mouvements lorsque l'amplitude est réduite.

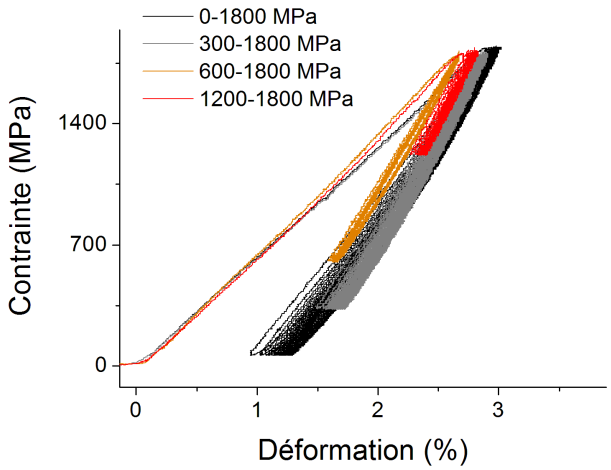


FIGURE 4.9 – Courbes Contrainte-Déformation d'essais médians de sollicitation sinusoïdale cyclique à charge maximum égale ($\sigma_{max} = 1800\,\text{MPa}$) mais à différentes amplitudes.

	Sollicitation Cyclique	
$\sigma_{max} = 1800\,\text{MPa}$	$E_{L,s}$ (GPa)	U_d ($10^6\,\text{J/m}^3/\text{g}$)
$A = 1800\,\text{MPa}$	84 ± 5	0.03 ± 0.01
$A = 1500\,\text{MPa}$	86 ± 4	0.03 ± 0.01
$A = 1200\,\text{MPa}$	83 ± 7	0.015 ± 0.01
$A = 600\,\text{MPa}$	84 ± 6	0.005 ± 0.01

TABLE 4.2 – Caractéristiques mécaniques de l'essai de sollicitation cyclique : Énergie dissipée stabilisée normalisée U_d, Module longitudinal initial $E_{L,s}$. Effet du rapport cyclique (A), charge maximale σ_{max} fixée.

Effet des charges minimales réduites

Les essais présentés précédemment et notamment dans le tableau 4.2 montrent une énergie dissipée normalisée équivalente que le rapport cyclique soit de 1500 MPa ou de 1800 MPa (charge maximale appliquée : 1800 MPa). Si l'amplitude est réduite à 1200 MPa (charge minimale appliquée : 600 MPa), l'énergie dissipée normalisée est réduite. Revenir à des contraintes réduites est favorable à la réorganisation interne se traduisant par une dissipation énergétique plus importante [Bunsell et al., 1986].

4.3 Morphologie et Micro-structure

4.3.1 État de la surface d'une fibre sollicitée

La surface de la fibre K29 présente des défauts rares et ponctuels à la surface. Comme le montre la figure 4.10, la sollicitation cyclique (100 cycles, 0.03 Hz, 55 % σ_R) a un impact sur la surface, une fibrillation est observable sur toute la longueur sollicitée.

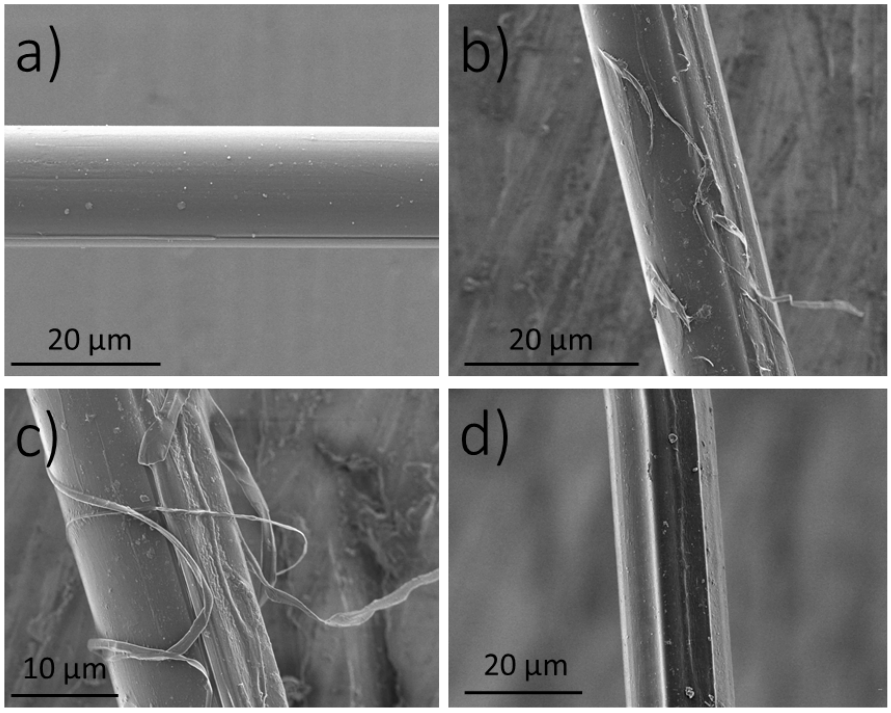


FIGURE 4.10 – Images MEB de la surface d'une fibre K29 (a) et d'une fibre ayant subit 100 cycles à 55 % σ_R (b,c,d).

4.3.2 Etude microstructurale d'une fibre sollicitée

Diffraction des Rayons-X

Une étude de diffraction des rayons X aux grands angles a été menée sur une fibre ayant préalablement subi une sollicitation cyclique longitudinale à 90 % σ_R pendant 100 cycles à basse fréquence. Les plans (110), (200) et (211) sont représentés en figure 4.11. Aucune différence entre la fibre K29 et la fibre sollicitée n'est visible.

Selon les superpositions de pics, la taille apparente des cristallites (TAC) semble augmenter :

- $TAC_{(110)}$ de 4.5 nm à 4.6 nm,
- $TAC_{(200)}$ de 4.6 nm à 4.7 nm.

Cette augmentation n'est pas triviale et la tendance de l'amélioration de l'ordre local est moins marquée que les résultats de l'étude in-situ de Kotera et Nakai [Kotera et al., 2007]. Une étude in-situ s'avère nécessaire pour comprendre les mécanismes induits par une déformation macroscopique longitudinale.

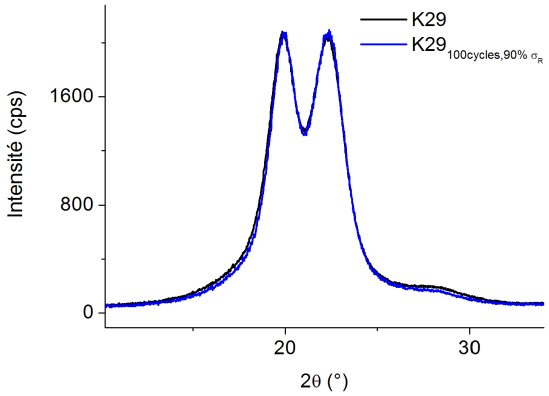


FIGURE 4.11 – Courbe Intensité normalisée en fonction de 2θ pour les plans (110), (200) et (211), K29 et $K29_{100\text{cycles},90\,\%\sigma_R}$

Spectroscopie Raman

L'analyse de ce même échantillon a été menée en spectroscopie Raman mais aucune différence n'est caractérisable lors d'analyses statiques. Les longueurs d'onde, les largeurs à mi-hauteur et l'anharmonicité des différents modes vibrationnels ne présentent pas de différence entre la fibre K29 et la fibre $K29_{100\text{cycles},90\,\%\sigma_R}$. La technique est insensible aux modifications structurales induites par la sollicitation cyclique mécanique.

Ces résultats Raman et DRX sont à considérer avec prudence de par la fibrillation de la surface lors d'une sollicitation, induisant alors de la désorientation dans le signal réponse de l'analyse.

4.4 Effet d'une sollicitation mécanique sur les sollicitations mécaniques monotones

Cette section permet de mettre en avant l'effet d'une sollicitation mécanique longitudinale sur les essais mécaniques monotones dans les directions longitudinale et transverse afin de comprendre les modifications structurales engendrées. La fibre sollicitée est ici une fibre ayant subi 100 cycles à basse fréquence (0.03 Hz).

4.4.1 Effet sur une sollicitation monotone longitudinale

Dans cette étude, l'effet de la charge maximale de sollicitation puis l'effet de l'amplitude de la sollicitation sur le module et la contrainte à rupture obtenus en traction monotone.

Effet de la contrainte de sollicitation

Les essais médians des essais de traction en fonction de la charge maximale appliquée sont présentés en figure 4.12 et les valeurs moyennes sont répertoriées dans le tableau 4.3.

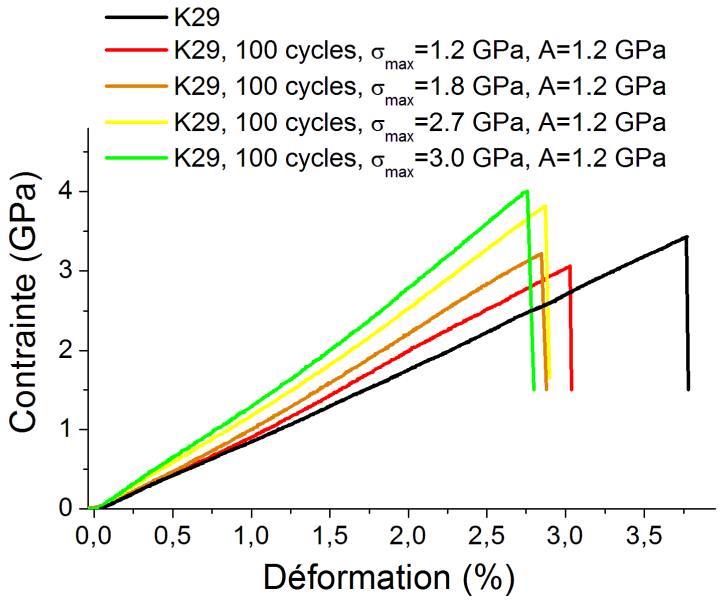


FIGURE 4.12 – Courbes contrainte-déformation d'essais de traction suite à des essais de sollicitation cyclique à différentes contraintes appliquées.

L'évolution des caractéristiques longitudinales observées lors de l'essai de traction monotone est notable, le module croît avec la contrainte appliquée. Au delà de 1.8 GPa, une augmentation plus flagrante du module est accompagnée de l'augmentation de la contrainte à rupture. Cette contrainte représente la contrainte seuil entre les deux mécanismes : la striction (compression des chaînes) et l'élongation des chaînes. L'élongation des chaînes a donc un effet manifestement plus important que la compression des chaînes sur les paramètres mécaniques tels que la raideur ou la résistance à rupture.

Effet de l'amplitude de sollicitation

Les caractéristiques mécaniques en fonction de l'amplitude de sollicitation à contrainte maximale constante (1.8 GPa) sont répertoriées dans le tableau 4.4.

$A = 1.2\,\text{GPa}$	Traction Monotone		
	$E_{L,t}$ (GPa)	σ_R (GPa)	ε_R (%)
K29	84 ± 3	3.4 ± 0.2	4.1 ± 0.2
$\sigma_{max} = 1.2\,\text{GPa}$	92 ± 2	3.3 ± 0.2	3.1 ± 0.3
$\sigma_{max} = 1.8\,\text{GPa}$	97 ± 4	3.2 ± 0.3	2.9 ± 0.2
$\sigma_{max} = 2.7\,\text{GPa}$	110 ± 4	3.7 ± 0.1	2.7 ± 0.2
$\sigma_{max} = 3.0\,\text{GPa}$	117 ± 3	3.7 ± 0.1	2.9 ± 0.3

TABLE 4.3 – Caractéristiques mécaniques de l'essai de traction à la suite de l'essai de sollicitation cyclique : Module initial $E_{L,t}$, Contrainte à rupture σ_R et Déformation à rupture ε_R. Effet de la charge maximale σ_{max}, rapport cyclique fixe (A), au moins 15 essais par condition.

L'évolution du module est indépendante de la charge minimale appliquée, seule la contrainte maximale appliquée est influente. En dessous de 1.8 GPa, le mécanisme moléculaire majoritaire est la compression des chaînes macromoléculaires, l'orientation induite par ce dernier représente un gain de module de 15 %, indépendamment du rapport cyclique appliqué.

$\sigma_{max} = 1.8\,\text{GPa}$	Traction Monotone		
	$E_{L,t}$ (GPa)	σ_R (GPa)	ε_R (%)
K29	84 ± 3	3.4 ± 0.2	4.1 ± 0.2
$A = 1.8\,\text{GPa}$	96 ± 2	3.5 ± 0.3	3.3 ± 0.2
$A = 1.5\,\text{GPa}$	94 ± 2	3.3 ± 0.2	2.8 ± 0.2
$A = 1.2\,\text{GPa}$	97 ± 4	3.2 ± 0.3	2.9 ± 0.4
$A = 0.6\,\text{GPa}$	96 ± 5	3.2 ± 0.6	3.0 ± 0.4

TABLE 4.4 – Caractéristiques mécaniques de l'essai de traction monotone : Module longitudinal initial $E_{L,t}$, Contrainte à rupture σ_R et Déformation à rupture ε_R. Effet du rapport cyclique (A), charge maximale σ_{max} fixée, au moins 15 essais par condition.

4.4.2 Effet sur une sollicitation monotone transverse

L'effet de la charge maximale [4] est étudié dans cette partie, trois charges maximales au delà du seuil sont considérées : 1.8 GPa (55 %), 2.5 GPa (75 %) et 3.0 GPa (90 %). Les courbes médianes de la réponse mécanique sont représentées en figure 4.13 et les valeurs moyennes de l'essai de compression transverse dans le tableau 4.5.

Une fibre sollicitée à différentes charges maximales a des propriétés mécaniques transverses différentes de la fibre K29 mais ces variations de propriétés ne semblent pas dépendre de la charge maximale (ou de l'amplitude) de l'essai de sollicitation cyclique. Une forme différente de courbe entre la fibre K29 et la fibre pré-sollicitée apparaît et peut être associé à des modifications structurales engendrant des modifications au niveau des seuils de plasticité et d'endommagement.

4. Une charge de tension résiduelle quasi-nulle est conservée.

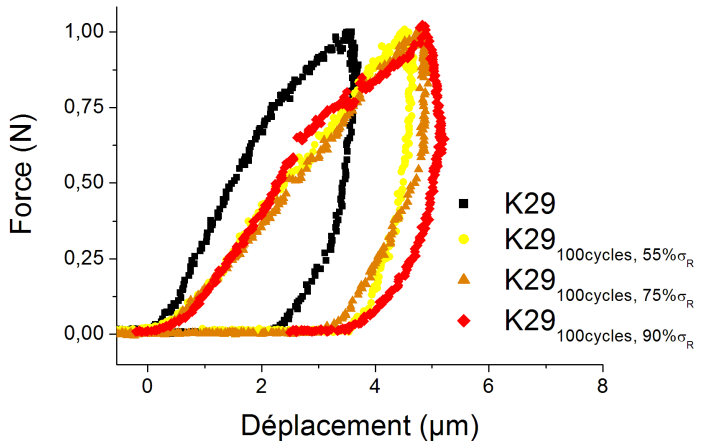


FIGURE 4.13 – Courbes force-déplacement d'essais de compression transverse suite à des essais de sollicitation cyclique à différentes contraintes appliquées.

	Compression transverse	
	$U_{d,T}$ (10^6 J/m^3)	Raideur (N µm^{-1})
K29	1.2 ± 0.2	0.6 ± 0.1
$\sigma_{max} = A = 1.8$ GPa	1.7 ± 0.3	0.3 ± 0.1
$\sigma_{max} = A = 2.5$ GPa	1.8 ± 0.5	0.3 ± 0.1
$\sigma_{max} = A = 2.5$ GPa	1.7 ± 0.4	0.4 ± 0.2

TABLE 4.5 – Caractéristiques mécaniques de l'essai de compression transverse : Raideur et énergie dissipée transverse $U_{d,T}$. Effet de la contrainte maximale σ_{max} et du rapport cyclique (A), au moins 10 essais par condition.

Comme présenté dans le chapitre 3, un chargement de 1 N cause un endommagement irréversible de la fibre, le profil de décharge n'est alors pas comparé ici.

La fibre K29 ayant subi 100 cycles à 55 % σ_R présente des paramètres mécaniques transverses modifiés. Les effets viscoplastiques ou la cinétique d'endommagement peuvent être caractérisés par un essai de relaxation transverse. La figure 4.14 montre une relaxation de contrainte dans la direction transverse modifiée lorsque la fibre a été traitée mécaniquement, les valeurs moyennes des essais de relaxation de contraintes à 1 N sont :

- Complaisance du dispositif : 98 ± 2 %,
- K29 : 84 ± 1 %,
- $K29_{55\,\%\ \sigma_R}$, 1 N : 78 ± 4 %.

Les mécanismes associés au comportement mécanique sont modifiés, des variations structurales sont alors sous-jacentes.

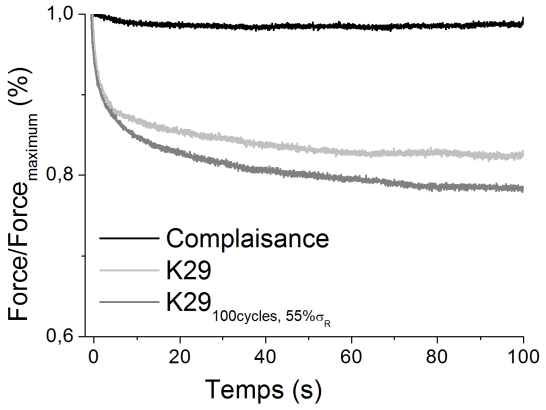


FIGURE 4.14 – Essais de relaxation transverse, évolution de la force normalisée dans le temps pour les fibres K29 et $K29_{55\,\%\ \sigma_R}$, 1 N, 1 µm s^{-1}, 1000 secondes.

4.5 Conclusion

Les essais de sollicitation cyclique ont permis de mettre en avant la dissipation énergétique et de lier les mouvements moléculaires associés à la dissipation et aux modifications des propriétés mécaniques longitudinales pour la fibre K29. Pour rappel, les mouvements induits par un essai de traction monotone sont en figure 3.42.

Les essais de sollicitation à différentes contraintes maximales ont permis de déceler une contrainte seuil entre 1200 MPa et 1800 MPa. En-dessous, seul le module longitudinal est modifié (+15 %) en cyclant. Au-delà, le module est d'autant plus modifié (+30 %) et une légère augmentation de la contrainte à rupture est observable (+14 %) indépendamment de la contrainte appliquée. A noter que dans la direction transverse, les propriétés mécaniques transverses mesurées par des essais de compression sont indépendants de la contrainte appliquée (> 1200 MPa). Ce seuil en traction correspond au seuil mesuré lors du chapitre 3 : $1.5 - 2$ % soit $1300 - 1800$ MPa en se référant aux essais de traction sur fibre unitaire.

La différence de comportement observée en-deçà et au-delà du seuil peut être associée aux différents mouvements moléculaires en jeu. En dessous de ce seuil, la compression des chaînes est le mécanisme majoritaire et les propriétés mécaniques ne sont pas affectées mise à part le module longitudinal. D'un point de vue énergétique, ce phénomène est associé à une dissipation énergétique partiellement recouvrable lors d'un retour à très faibles contraintes (< 300 MPa). Au-delà de ce seuil, l'élongation des chaînes apparaît comme un processus favorable aux propriétés mécaniques longitudinales mais limite les mouvements moléculaires induisant une énergie dissipée diminuée et réduisant les propriétés mécaniques transverses.

Une fibre sollicitée mécaniquement présente une fibrillation à la surface, répartie sur toute la longueur de sollicitation. Les contraintes résiduelles sont difficilement visibles par DRX mais des scissions de chaînes semblent intervenir de par l'augmentation des TAC. Cet effet n'est pas visible par la spectroscopie Raman.

Chapitre 5

CHAPITRE CONFIDENTIEL

Conclusions et perspectives

Rappel des objectifs

Ce travail de thèse visait une meilleure compréhension la corrélation entre le comportement mécanique dans les directions longitudinale et transverse et la morphologie structurale de la fibre unitaire de Kevlar®. Les objectifs de cette étude étaient, dans un premier temps, d'établir une méthodologie pluridisciplinaire pour décrire la microstructure précise de la fibre K29 et de comprendre les mouvements moléculaires associés à une sollicitation mécanique. A ce titre, les réponses mécaniques des fibres unitaires ont été étudiées en sollicitation monotone ou cyclique dans les directions longitudinale et transverse.

Résultats

Structure de la fibre unitaire

Une nette dispersion des paramètres morphologiques est mise en évidence, des défauts de surface apparaissent de façon ponctuelle. La forte anisotropie de la fibre est gouvernée par l'orientation des chaînes macromoléculaires dans l'axe de la fibre et des liaisons de faible énergie qui assurent la cohésion transverse. Le procédé de mise en œuvre implique des cycles thermomécaniques complexes et notamment des vitesses de refroidissement différentes en surface de la fibre et à cœur. En conséquence, la structure du cœur et de la peau diffèrent. Grâce à la mise au point d'essais mécaniques transverses et à l'appui de l'outil numérique, une structure cœur/peau a été clairement mise en évidence, la raideur (module d'Young transverse apparent) de la peau d' 1 µm d'épaisseur semble dix fois plus importante que celle du cœur.

Micro-mécanismes de déformation

Fibre K29

Les micro-mécanismes associés à la sollicitation mécanique longitudinale ont pu être caractérisés, notamment grâce à la micro-extensomètrie Raman. Deux phénomènes apparaissent en fonction de la déformation macroscopique :

En dessous de $< 1.5 - 2\,\%$ de déformation : Effacement des contraintes internes de compression accompagné d'un rapprochement des chaînes par un mécanisme de compression transverse, les liaisons transverses (CO) sont alors sollicitées. Les liaisons le plus rigides du squelette (CC) sont sollicitées dès la mise en charge, les liaisons moins rigides du squelette (CN) ne sont pas sollicitées.

Au dessus de $> 1.5 - 2\,\%$: Sollicitation des liaisons du squelette carboné (CC et CN) et des liaisons transverses (CO), induisant une hétérogénéité localement mais un meilleur ordre global. Macroscopiquement, ce mécanisme est relié à une réorientation des chaînes (augmentation du module tangent longitudinal).

La sollicitation longitudinale engendre une réorganisation des chaînes. La sollicitation transverse (compression) induit un endommagement à l'origine de la perte des propriétés mécaniques longitudinales.

Caractère dissipatif de la fibre unitaire et endurance à la fatigue

L'énergie dissipée, non-négligeable lorsque la fibre est sollicitée dans les directions longitudinale ou transverse, est associée au caractère visqueux du comportement matériau, ici défini comme un comportement viscoelasto-viscoplastique. L'état stabilisé de la réponse à la sollicitation mécanique de la fibre non-traitée est considéré comme référence, la sollicitation dans la zone de compression des chaînes engendre une augmentation du module de +15 % et de +30 % dans la zone d'élongation des chaînes. Les modifications structurales induites par une sollicitation longitudinale, le glissement des chaînes ($< 1.5 - 2\,\%$ de déformation macroscopique) ou une réorganisation des chaînes ($> 1.5 - 2\,\%$ de déformation macroscopique), sont majoritairement irréversibles et ne permettent pas de recouvrer la capacité dissipative initiale de la fibre K29. Le caractère mécanique lors d'une sollicitation ponctuelle en sera aussi modifié : gain de module longitudinal, perte de raideur transverse et d'une part du caractère dissipatif longitudinal, comportement dissipatif transverse inchangé.

Endommagement de la fibre unitaire

Les zones d'endommagement sont mieux comprises grâce à ce travail. Chaque partie de l'étude a permis de localiser l'endommagement, la figure 5.1 rassemble ces différents défauts au niveau de la coupe des fibres ainsi que les paramètres mécaniques mesurés dans cette étude.

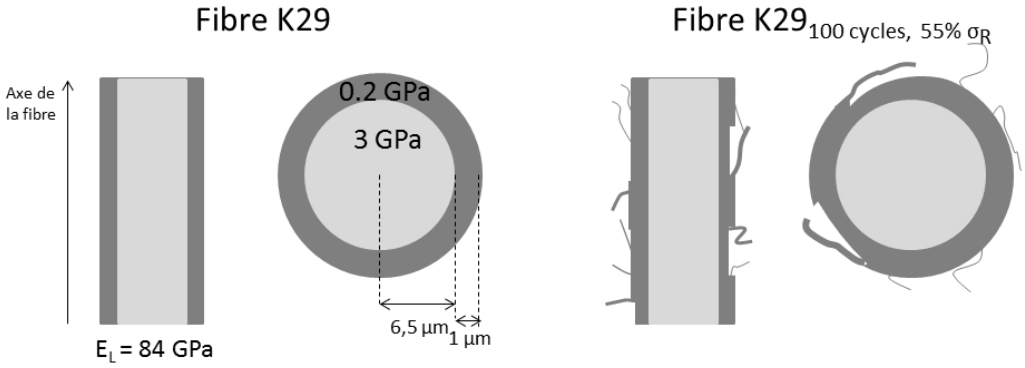


FIGURE 5.1 – Coupes schématisées et caractéristiques mécaniques des échantillons K29 et $K29_{\text{longi.},0-1800\,\text{MPa},100\ \text{cycles}}$.

Perspectives

A l'échelle de la fibre unitaire

Étude des mécanismes de déformation lors d'une sollicitation dans la direction transverse

Un aspect qui a été peu abordé dans ce travail est l'étude des mécanismes moléculaires engendrés lors d'une sollicitation mécanique transverse. Une étude *ex-situ* de caractérisation post-compression transverse en Spectroscopie Raman ou grâce à un micro-faisceau DRX, comme développé par Davies et al. [Davies et al., 2006] aurait permis une meilleure compréhension des mécanismes moléculaires en jeu.

Intégrer des paramètres supplémentaires pour l'outil numérique

L'approche numérique réalisée dans ces travaux se limite à deux phases (un cœur et une peau) dans lesquelles les matériaux sont considérés comme homogènes. Afin d'approfondir la structure, une micro-structure affinée apporterai des informations supplémentaires, par exemple prendre en compte la porosité en utilisant un modèle de type Gurson ou ajouter une couche représentant la zone intermédiaire entre le cœur et la peau. Un autre aspect n'a pas été considéré : l'endommagement lors d'une sollicitation transverse. Ce phénomène n'a pu être mis en place de par deux difficultés : caractériser la nature de l'endommagement (défauts, vides, taille, forme) ainsi que le choix d'un critère local d'endommagement.

De la fibre unitaire au toron

Sollicitation multiaxiale

Cette étude a investigué le comportement de la fibre dans les deux directions. Néanmoins, la fibre est, dans son cycle de vie sollicitée simultanément dans les directions longitudinale et transverse. En effet, lorsque le toron est soumis à une sollicitation longitudinale, la fibre est alors transversalement compressée. Les phénomènes macroscopiques pourraient être compris grâce à un essai de sollicitation biaxiale de type tension longitudinale couplée avec une compression transverse. Il serait intéressant, une fois les paramètres morphologiques et mécaniques de la fibre unitaire obtenus, d'étudier plusieurs fibres simultanément d'un point de vue mécanique et numérique. Ce travail donnerait alors des éléments pour mieux comprendre la dissipation à l'échelle du toron et d'appréhender la contribution de la friction entre fibres et donc les mécanismes de dissipation induits par ce phénomène. La prise en compte du contact entre plusieurs fibres [Durville, 2005] et la nécessité d'introduire les caractéristiques de la fibre unitaire dans un toron [Durville, 2010] ont déjà été considérée.

Bibliographie

[Allen, 1987] Allen, S. R. (1987). Tensile recoil measurement of compressive strength for polymeric high-performance fibers. *Journal of Materials Science*, 22(3) :853–859.

[Allred and Roylance, 1983] Allred, R. E. and Roylance, D. K. (1983). Transverse moisture sensitivity of aramid epoxy composites. *Journal of Materials Science*, 18(3) :652–656.

[Alwis and Burgoyne, 2008] Alwis, K. G. N. C. and Burgoyne, C. J. (2008). Accelerated creep testing for aramid fibres using the stepped isothermal method. *Journal of Materials Science*, 43(14) :4789–4800.

[Andrews et al., 1993] Andrews, M. C., Day, R. J., Hu, X., and Young, R. J. (1993). Deformation micromechanics in high-modulus fibers and composites. *Composites Science and Technology*, 48(1-4) :255–261.

[Andrews and Young, 1993] Andrews, M. C. and Young, R. J. (1993). Analysis of the deformation of aramid fibers and composites using raman-spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 24(8) :539–544.

[Arrieta et al., 2011a] Arrieta, C., David, E., Dolez, P., and Vu-Khanh, T. (2011a). Hydrolytic and photochemical aging studies of a kevlar®-pbi blend. *Polymer Degradation and Stability*, 96(8) :1411–1419.

[Arrieta et al., 2011b] Arrieta, C., David, E., Dolez, P., and Vu-Khanh, T. (2011b). X-ray diffraction, raman, and differential thermal analyses of the thermal aging of a kevlar®-pbi blend fabric. *Polymer Composites*, 32(3) :362–367.

[ASTM, 1989] ASTM (1989). D 3379 - 75 ; standard test method for tensile strength and young's modulus for high-modulus single-filament materials. *ASTM*.

[ASTM, 2007] ASTM (2007). D 3822 - 07 ; standard test method for tensile properties of single textile fibers. *ASTM*.

[Baley, 2004] Baley, C. (2004). Influence of kink bands on the tensile strength of flax fibers. *Journal of materials science*, 39 :331–334.

[Baley et al., 2005] Baley, C., Morvan, C., and Grohens, Y. (2005). Influence of the absorbed water on the tensile strength of flax fibers. *Macromolecular symposium*, 222 :195–201.

[Besson et al., 2001] Besson, J., Cailletaud, G., Chaboche, J.-L., and Forest, S. (2001). *Mécanique non-linéaire des matériaux*. Hermes Science Publication.

[Blades, 1973] Blades, H. (1973). Us patent 3767756 : Dry jet wet spinning process.

[Bourbigot and Flambard, 2002] Bourbigot, S. and Flambard, X. (2002). Heat resistance and flammability of high performance fibres : a review. *Fire and materials*, 26 :155–168.

[Bourbigot et al., 2001] Bourbigot, S., Flambard, X., and Poutch, F. (2001). Study of the thermal degradation of high performance fibres- application to polybenzazole and p-aramid fibres. *Polymer degradation and stability*, 74 :283–290.

[Bourmaud et al., 2010] Bourmaud, A., Morvan, C., and Baley, C. (2010). Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber. *Industrial corps and products*, 32 :662–667.

[Brown et al., 1984] Brown, I., Sandreczki, T., and Morgan, R. (1984). Electron paramagnetic resonance studies of kevlar 49 fibres : Stress-induced free radicals. *Polymer*, 25 :759–765.

[Bunsell et al., 1971] Bunsell, A. R., Hearle, J., and Hunter, R. (1971). Apparatus for fatigue-testing og fibes. *Journal of Physics E : Scientific instrument*, 4(11) :868.

[Bunsell et al., 1986] Bunsell, A. R., Oudet, C., and Veve, J. C. (1986). Fatigue and creep failure of organic fibers subjected to cyclic loading. *Journal of Materials Science Letters*, 5(11) :1101–1103.

[Burgoyne and Alwis, 2008] Burgoyne, C. J. and Alwis, K. G. N. C. (2008). Visco-elasticity of aramid fibres. *Journal of Materials Science*, 43(22) :7091–7101.

[Cain et al., 1991] Cain, E. J., Gardner, K. H., Gabara, V., Allen, S. R., and English, A. D. (1991). Poly(para-phenyleneterephthalamide) chain dynamics. *Macromolecules*, 24(12) :3721–3722.

[Cayzac, 2014] Cayzac, H.-A. (2014). *Analyses expérimentale et numérique de l'endommagement matriciel d'un matériau composite. Cas d'un pultrudé thermoplastique renforcé de fibres de verre.* PhD thesis, Mines ParisTech.

[Chailleux and Davies, 2003] Chailleux, E. and Davies, P. (2003). Modelling the non-linear viscoelastic and viscoplastic behaviour of aramid fibre yarns. *Mechanics of time dependant materials*, 7 :291–303.

[Chambers, 1986] Chambers, J. (1986). *Parallel-lay aramid ropes for use as tendons in prestressed concrete*. PhD thesis, University of London.

[Chang and Hsu, 1990] Chang, C. and Hsu, S. L. (1990). An analysis of strain-induced frequency changes in poly(p-phenylene terephthalamide) single fibers. *Macromolecules*, 23(5) :1484–1486.

[Chen et al., 1998] Chen, C. S., Pan, E., and Amadei, B. (1998). Determination of deformability and tensile strength of anisotropic rock using brazilian tests. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 35(1) :43–61.

[Cheng et al., 2004] Cheng, M., Chen, W. M., and Weerasooriya, T. (2004). Experimental investigation of the transverse mechanical properties of a single kevlar (r) km2 fiber. *International Journal of Solids and Structures*, 41(22-23) :6215–6232.

[Colomban, 2013a] Colomban, P. (2013a). Imagerie raman de matériaux et dispositifs nano/microhétérogènes. *Techniques de l'Ingénieur*.

[Colomban, 2013b] Colomban, P. (2013b). Understanding the nano- and macromechanical behaviour, the failure and fatigue mechanisms of advanced and natural polymer fibres by raman/ir microspectrometry. *Advances in Natural Sciences : Nanoscience and Nanotechnologie*, 13(4) :013001.

[Colomban et al., 2006] Colomban, P., Herrera Ramirez, J. M., Paquin, R., Marcellan, A., and Bunsell, A. (2006). Micro-raman study of the fatigue and fracture behaviour of single pa-66 fibres : Comparison with single pet and pp fibres. *Engineering Fracture Mechanics*, 73(16) :2463–2475.

[Connor and Chadwick, 1996] Connor, C. and Chadwick, M. M. (1996). Characterization of absorbed water in aramid fibre by nuclear magnetic resonance. *Journal of Materials Science*, 31(14) :3871–3877.

[Davies and Burghammer, 2009] Davies, R. J. and Burghammer, M. (2009). Thermal- and stress-induced lattice distortions in a single kevlar49 fibre studied by microfocus x-ray diffraction. *Journal of Materials Science*, 44(18) :4806–4813.

[Davies et al., 2005a] Davies, R. J., Burghammer, M., and Riekel, C. (2005a). Simultaneous micro-raman and synchrotron radiation microdiffraction : Tools for materials characterization. *Applied Physics Letters*, 87(26) :264105.

[Davies et al., 2005b] Davies, R. J., Burghammer, M., and Riekel, C. (2005b). Studying morphological variations across single fibres using an x-ray waveguide. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12 :765–771.

[Davies et al., 2006] Davies, R. J., Burghammer, M., and Riekel, C. (2006). Simultaneous microfocus raman and microfocus xrd : Probing the deformation of a single high-performance fiber. *Macromolecules*, 39(14) :4834–4840.

[Davies et al., 2008] Davies, R. J., Koenig, C., Burghammer, M., and Riekel, C. (2008). On-axis microbeam wide- and small-angle scattering experiments of a sectioned poly(p-phenylene terephthalamide) fiber. *Applied Physics Letters*, 92(10) :101903.

[Derombise, 2009] Derombise, G. (2009). *Comportement à long terme des fibres aramides en milieux neutres et alcalins*. PhD thesis, Ecole des Ponts ParisTech.

[Derombise et al., 2011] Derombise, G., Chailleux, E., Forest, B., Riou, L., Lacotte, N., Van Schoors, L. V., and Davies, P. (2011). Long-term mechanical behavior of aramid fibers in seawater. *Polymer Engineering and Science*, 51(7) :1366–1375.

[Derombise et al., 2010] Derombise, G., Van Schoors, L. V., and Davies, P. (2010). Degradation of aramid fibers under alkaline and neutral conditions : Relations between the chemical characteristics and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(5) :2504–2514.

[Deteresa et al., 1992] Deteresa, S. J., Allen, S. R., and Farris, R. J. (1992). *Composite applications : the role of matrix, fiber, and interface*. VCH publishers, NY.

[Dobb and Dobson, 1987] Dobb, M. G. and Dobson, D. (1987). Developments in oriented fibres. *Ed. IM Ward Elsevier*, 2 :115–131.

[Dobb et al., 1979] Dobb, M. G., Johnson, D. J., Majeed, A., and Saville, B. P. (1979). Microvoids in aramid-type fibrous polymers. *Polymer*, 20(10) :1284–1988.

[Dobb et al., 1977] Dobb, M. G., Johnson, D. J., and Saville, B. P. (1977). Supramolecular structure of a high-modulus polyaromatic fiber (kevlar 49). *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 15(12) :2201–2211.

[Dobb et al., 1992] Dobb, M. G., Park, C. R., and Robson, R. M. (1992). Role of microvoids in aramid fibers. *Journal of Materials Science*, 27(14) :3876–3878.

[Dobb and Robson, 1990] Dobb, M. G. and Robson, R. M. (1990). Structural characteristics of aramid fiber variants. *Journal of Materials Science*, 25(1B) :459–464.

[Downing and Newell, 2004] Downing, J. W. and Newell, J. A. (2004). Characterization of structural changes in thermally enhanced kevlar-29 fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(1) :417–424.

[Durville, 2005] Durville, D. (2005). Numerical simulation of entangled materials mechanical properties. *Journal of Materials Science*, 40 :5941–5948.

[Durville, 2010] Durville, D. (2010). Simulation of the mechanical behaviour of woven fabrics at the scale of fibers. *International journal of material forming*, 3 :S1241–S1251.

[Edmunds and Wadee, 2005] Edmunds, R. and Wadee, M. A. (2005). On kink banding in individual ppta fibres. *Composites Science and Technology*, 65(7-8) :1284–1298.

[El-Ghezal Jeguirim et al., 2012] El-Ghezal Jeguirim, S., Fontaine, S., Wagner-Kocher, C., Moustaghfir, N., and Durville, D. (2012). Transverse compression behavior of polyamide 6.6 rovings : Experimental study. *Textile research journal*, 82(1) :77–87.

[Ericksen, 1985] Ericksen, R. H. (1985). Creep of aromatic polyamide fibers. *Polymer*, 26(5) :733–746.

[Fairhurst, 1964] Fairhurst, C. (1964). On the validity of the 'brazilian' test for brittle materials. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science*, 1 :535–546.

[Fukuda and Kawai, 1993] Fukuda, M. and Kawai, H. (1993). Fundamental-studies on the interaction between moisture and textiles .13. moisture sorption mechanism of aromatic polyamide fibers - diffusion of moisture in poly(p-phenylene terephthalamide) fibers. *Textile Research Journal*, 63(4).

[Galiotis, 1993] Galiotis, C. (1993). A study of mechanisms of stress transfer in continuous-fiber and discontinuous-fiber model composites by laser raman-spectroscopy. *Composites Science and Technology*, 48(1-4) :15–28.

[Galiotis et al., 1985] Galiotis, C., Robinson, I. M., Young, R. J., Smith, B. J. E., and Batchelder, D. N. (1985). Strain dependence of the raman frequencies of a kevlar-49 fiber. *Polymer Communications*, 26(12) :354–355.

[Gardner et al., 1984] Gardner, K., Matheson, R., Avakian, P., Chia, Y., and Gierke, T. (1984). *Polymers for Fibers and Elastomers*, volume 260. American Chemical Society. p. 91.

[Gardner et al., 2004] Gardner, K. H., English, A. D., and Forsyth, V. T. (2004). New insights into the structure of poly(p-phenylene terephthalamide) from neutron fiber diffraction studies. *Macromolecules*, 37(25).

[Garza et al., 1981] Garza, R., Pruneda, C., and Morgan, R. (1981). Bound water in kevlar 49 fibers. *National American Chemical Society summer meeting, New York, NY, USA*.

[Giannopoulos and Burgoyne, 2012] Giannopoulos, I. P. and Burgoyne, C. J. (2012). Accelerated and real-time creep and creep-rupture results for aramid fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 125 :3856–3870.

[Gouadec, 2001] Gouadec, G. (2001). *Analyse (micro)mécanique et (nano)structurale de solides hétérogènes par spectroscopie Raman*. PhD thesis, Université de Rennes I.

[Gouadec and Colomban, 2007] Gouadec, G. and Colomban, P. (2007). Raman spectroscopy of nanomaterials : How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 53 :1–66.

[Graham et al., 2000] Graham, J. F., McCague, C., Warren, O. L., and Norton, P. R. (2000). Spatially resolved nanomechanical properties of kevlar (r) fibers. *Polymer*, 41(12) :4761–4764.

[Guimaraes and Burgoyne, 1992] Guimaraes, G. B. and Burgoyne, C. J. (1992). Creep-behavior of a parallel-lay aramid rope. *Journal of Materials Science*, 27(9) :2473–2489.

[Hadley et al., 1965] Hadley, D. W., Ward, I. M., and Ward, J. (1965). Transverse compression of anisotropic fibre monofilaments. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 285(1401) :275–286.

[Haraguchi et al., 1979] Haraguchi, K., Kajiyama, T., and Takayanagi, M. (1979). Uniplanar orientation of poly(para-phenylene terephthalamide) crystal in thin-film and its effect on mechanical-properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 23(3) :903–914.

[Hasegawa et al., 1973] Hasegawa, R., Chatani, Y., and Tadokoro, H. (1973). Meeting of the crystallographic society of japan. *Osaka, Japan*, 65(13) :21.

[Havel et al., 2004] Havel, M., Baron, D., and Colomban, P. (2004). 'smart' raman/rayleigh imaging of nanosized sic materials using the spatial correlation model. *Journal of Materials Science*, 39 :6183–6190.

[Hearle and Wong, 1977] Hearle, J. W. S. and Wong, B. S. (1977). Flexural fatigue and surface abrasion of kevlar 29 and other high modulus fibers. *Journal of Materials Science*, 12(12) :2447–2455.

[Hindeleh and Abdo, 1989] Hindeleh, A. M. and Abdo, S. M. (1989). Relationship between crystalline-structure and mechanical-properties in kevlar 49 fibers. *Polymer Communications*, 30(6) :184–186.

[Hindeleh et al., 1984] Hindeleh, A. M., Halim, N. A., and Ziq, K. A. (1984). Solid-state morphology and mechanical-properties of kevlar-29 fiber. *Journal of Macromolecular Science-Physics*, B23(3) :289–309.

[Hodson et al., 1983] Hodson, J., Pruneda, C., Kershaw, R., and Morgan, R. (1983). Deformation and failure processes of kevlar 49 single filaments. *Composite Technology Review*, 5(4) :115–117.

[Hsieh et al., 1991] Hsieh, Y. L., Wu, M. P., and Andres, D. (1991). Wetting characteristics of poly(p-phenylene terephthalamide) single fibers and their adhesion to epoxy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 144(1) :127–144.

[Hudson et al., 1972] Hudson, J., Brown, E., and Rummel, F. (1972). The controlled failure of rock discs and ring loaded in diametral compression. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Science*, 9 :241–248.

[Huh et al., 2003] Huh, W., Kumar, S., and Adams, W. W. (2003). Microstructure analysis of high performance fibers in compression. *Polymer Engineering and Science*, 43(3) :684–692.

[Ii et al., 1986] Ii, T., Tashiro, K., Kobayashi, M., and Tadokoro, H. (1986). Thermomechanical and ultrasonic properties of high-modulus aromatic polyamide fibers. *Macromolecules*, 19(7).

[Iyer et al., 2003] Iyer, R. V., Sooryanarayana, K., Row, T. N. G., and Vijayan, K. (2003). Low temperature crystallographic data on kevlar 49 fibres. *Journal of Materials Science*, 38(1) :133–139.

[Iyer and Vijayan, 1999] Iyer, R. V. and Vijayan, K. (1999). Decomposition behaviour of kevlar 49 fibres : Part i. at t approximate to t-d. *Bulletin of Materials Science*, 22(7) :1013–1023.

[Iyer and Vijayan, 2000] Iyer, R. V. and Vijayan, K. (2000). Effect of thermal spikes on the structural characteristics of kevlar fibres. *Journal of Materials Science*, 35(22) :5731–5739.

[Iyer et al., 1999] Iyer, R. V., Vijayan, K., Sooryanarayana, K., and Row, T. N. G. (1999). Crystallographic data on axially compressed kevlar 49 fibres. *Bulletin of Materials Science*, 22(1) :1–7.

[Jaeger and Cook, 1969] Jaeger, J. and Cook, N. (1969). *Fundamentals of rock mechanics*.

[Jauzein and Colomban, 2009] Jauzein, V. and Colomban, P. (2009). Types, structure and mechanical properties of silk. *Handbook of Tensile Properties of Textile and Technical Fibres*, 91 :144–178.

[Jawad and Ward, 1978] Jawad, S. A. and Ward, I. M. (1978). Transverse compression of oriented nylon and polyethylene extrudates. *Journal of Materials Science*, 13 :1381–1387.

[Jiang et al., 1995] Jiang, T., Rigney, J., Jones, M. C. G., Markoski, L. J., Spilman, G. E., Mielewski, D. F., and Martin, D. C. (1995). Processing and characterization of thermally cross-linkable poly p-phenyleneterephthalamide-co-p-1,2-dihydrocyclobutaphenylenetereph thalamide (ppta-co-xta) copolymer fibers. *Macromolecules*, 28(9) :3301–3312.

[Jones et al., 1997] Jones, M. C. G., LaraCurzio, E., Kopper, A., and Martin, D. C. (1997). The lateral deformation of cross-linkable ppxta fibres. *Journal of Materials Science*, 32(11) :2855–2871.

[Josse et al., 2004] Josse, G., Sergot, P., Creton, C., and Dorget, M. (2004). Measuring interfacial adhesion between a soft viscoelastic layer and a rigid surface using a probe method. *Journal of Adhesion*, 80(1-2) :87–118.

[Kamst et al., 1999] Kamst, G. F., Vasseur, J., Bonazzi, C., and Bimbenet, J. J. (1999). A new method for the measurement of the tensile strength of rice grains by using the diametral compression test. *Journal of Food Engineering*, 40(4) :227–232.

[Kawabata, 1990] Kawabata, S. (1990). Measurement of the transverse mechanical-properties of high-performance fibers. *Journal of the Textile Institute*, 81(4) :432–447.

[Kim et al., 2008] Kim, J., McDonough, W., Blair, W., and Holmes, G. (2008). The modified-single fiber test : A methodology for monitoring ballistic performance. *J. Applied Polymer Science*, 108(2) :876–886.

[Kim et al., 1986] Kim, P. K., Chang, C., and Hsu, S. L. (1986). Normal vibrational analysis of a rigid rod polymer - poly(para-phenylene terephthalamide). *Polymer*, 27(1) :34–46.

[Klug and Alexander, 1954] Klug, H. and Alexander, L. (1954). *X-Ray diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*.

[Knoff, 1987] Knoff, W. F. (1987). Relationship between the tensile and shear-strength of aramid fibers. *Journal of Materials Science Letters*, 6(12) :1392–1394.

[Knoff, 1993] Knoff, W. F. (1993). Mechanical-behavior of respirable fibrils of kevlar aramid fiber, glass, and asbestos. *Journal of the Textile Institute*, 84(1) :130–137.

[Konopasek and Hearle, 1977] Konopasek, L. and Hearle, J. W. S. (1977). Tensile fatigue behavior of para-oriented aramid fibers and their fracture morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, 21(10) :2791–2815.

[Kotani et al., 1994] Kotani, T., Sweeney, J., and Ward, I. (1994). The measurement of transverse mechanical properties of polymer fibers. *Journal of Materials Science*, 29(21) :5551–5558.

[Kotera et al., 2007] Kotera, M., Nakai, A., Saito, M., Izu, T., and Nishino, T. (2007). Elastic modulus of the crystalline regions of poly (p-phenylene terephthalamide) single fiber using spring-8 synchrotron radiation. *Polymer Journal*, 39(12) :1295–1299.

[Lacks and Rutledge, 1994] Lacks, D. J. and Rutledge, G. C. (1994). Thermal-expansion and temperature-dependence of elastic-moduli of aromatic polyamides. *Macromolecules*, 27(24) :7197–7204.

[Lafitte, 1981] Lafitte, M. (1981). *Caractérisation de la fibre aramide Kevlar 29 : Etude du comportement et des propriétés mécaniques en tension et en torsion.* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

[Lafitte and Bunsell, 1982] Lafitte, M. H. and Bunsell, A. R. (1982). The fatigue behavior of kevlar-29 fibers. *Journal of Materials Science*, 17(8) :2391–2397.

[Lafitte and Bunsell, 1985] Lafitte, M. H. and Bunsell, A. R. (1985). The creep of kevlar-29 fibers. *Polymer Engineering and Science*, 25(3) :182–187.

[Languerand et al., 2009] Languerand, D. L., Zhang, H., Murthy, N. S., Ramesh, K. T., and Sansoz, F. (2009). Inelastic behavior and fracture of high modulus polymeric fiber bundles at high strain-rates. *Materials Science and Engineering A*, 500(1-2) :216–224.

[Lavrov and Vervoort, 2002] Lavrov, A. and Vervoort, A. (2002). Theoretical treatment of tangential loading effects on the brazilian test stress distribution. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 39(2) :275–283.

[Le Clerc et al., 2006] Le Clerc, C., Bunsell, A. R., and Piant, A. (2006). Influence of temperature on the mechanical behaviour of polyester fibres. *Journal of Materials Science*, 41(22) :7509–7523.

[Lee and Santhosh, 1993] Lee, C. Y. and Santhosh, U. (1993). The role of the fibrillar structures in the compressive behavior of rigid-rod polymeric fibers. *Polymer Engineering and Science*, 33(14) :907–912.

[Lee et al., 1985] Lee, J., Fellers, J., Tang, M., and Lin, J. (1985). A dynamic small angle x ray scattering of stressed kevlar 49/epoxy composites. *Journal of Composite Materials*, 19(2) :114–137.

[Lee et al., 1995] Lee, K. G., Barton, R., and Schultz, J. M. (1995). Structure and property development in poly(p-phenylene terephthalamide) during heat-treatment under tension. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 33(1) :1–14.

[Lefeuvre et al., 2014] Lefeuvre, A., Bourmaud, A., Morvan, C., and Baley, C. (2014). Elementary flax fibre tensile properties : correlation between stress-strain behaviour and fibre composition. *Industrial corps and products*, 52 :762–769.

[Li et al., 2012] Li, C. S., Zhan, M. S., Huang, X. C., and Zhou, H. (2012). The evolution of structure and properties of poly(p-phenylene terephthalamide) during the hydrothermal aging. *Journal of Applied Polymer Science*, 126(2) :552–558.

[Li et al., 2013] Li, C. S., Zhan, M. S., Huang, X. C., Zhou, H., and Li, Y. (2013). Hydrothermal aging mechanisms of aramid fibers via synchrotron small-angle x-ray scattering and dynamic thermal mechanical analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2) :1291–1296.

[Li et al., 1983] Li, L. S., Allard, L. F., and Bigelow, W. C. (1983). On the morphology of aromatic polyamide fibers (kevlar, kevlar-49, and prd-49). *Journal of Macromolecular Science-Physics*, B22(2) :269–290.

[Li et al., 1993] Li, S. F. Y., McGhie, A. J., and Tang, S. L. (1993). Internal structure of kevlar(r) fibers by atomic-force microscopy. *Polymer*, 34(21) :4573–4575.

[Li et al., 1994] Li, S. F. Y., McGhie, A. J., and Tang, S. L. (1994). Comparative-study of the internal structures of kevlar and spider silk by atomic-force microscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 12(4) :1891–1894.

[Lim et al., 2010] Lim, J., Zheng, J. Q., Masters, K., and Chen, W. W. (2010). Mechanical behavior of a265 single fibers. *Journal of Materials Science*, 45 :652–661.

[Lim et al., 2011] Lim, J., Zheng, J. Q., Masters, K., and Chen, W. W. (2011). Effects of gage length, loading rates, and damage on the strength of ppta fibers. *International Journal of Impact Engineering*, 38(4) :219–227.

[Liu et al., 1996] Liu, J., Cheng, S. Z. D., and Geil, P. H. (1996). Morphology and crystal structure in single crystals of poly(p-phenylene terephthalamide) prepared by melt polymerization. *Polymer*, 37(8) :1413–1430.

[Liu et al., 2011] Liu, T.-M., Zheng, Y.-S., and Hu, J. (2011). Surface modification of aramid fibers with novel chemical approach. *Polymer Bulletin*, 66(2) :259–275.

[Liu and Yu, 2005] Liu, X. Y. and Yu, W. D. (2005). Static torsion and torsion fatigue of uhmw-pe and aramid filaments. *High Performance Polymers*, 17(4) :593–603.

[Ma and Hung, 2008] Ma, C. C. and Hung, K.-M. (2008). Structure and dynamic mechanical properties of poly(ethylene terephthalate-co-4,4 '-bibenzoate) fibers. *International Journal of Mechanical Science*, 50 :275–292.

[Marcellan, 2003] Marcellan, A. (2003). *Microstructures, micromécanismes et comportement à rupture de fibres PA 66*. PhD thesis, Ecole des Mines de Paris.

[Marcellan et al., 2006] Marcellan, A., Bunsell, A. R., Laiarinandrasana, L., and Piques, R. (2006). A multi-scale analysis of the microstructure and the tensile mechanical behaviour of polyamide 66 fibre. *Polymer*, 47(1) :367–378.

[Marcellan et al., 2004] Marcellan, A., Colomban, P., and Bunsell, A. (2004). (nano)structure, skin/core and tension behaviour of polyamide fibres. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(4) :308–315.

[Mc Ewen, 1949] Mc Ewen, E. (1949). Stresses in elastic cylinders in contact along a generatrix. *Philosophical Magazine*, 40(303) :454–459.

[Mead et al., 1982] Mead, J., Mead, K., Auerbach, I., and Ericksen, R. (1982). Accelerated aging of nylon 66 and kevlar 29 in elevated temperature elevated humidity smog and ozone. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 21(2) :158–163.

[Meraldi and Ribiere, 1996] Meraldi, J. and Ribiere, J. (1996). Monofilament aramide et procédé pour l'obtenir. *EP Patent 0,435,975*.

[Mirone, 2007] Mirone, G. (2007). Role of stress triaxiality in elastoplastic characterization and ductile failure prediction. *Engineering Fracture Mechanics*, 74(8) :1203–1221.

[Mooney and MacElroy, 2007] Mooney, D. A. and MacElroy, J. M. D. (2007). Differential water sorption studies on kevlar 49 and as-polymerized poly(p-phenylene terephthalamide) : Determination of water transport properties. *Langmuir*, 23(23) :11804–11811.

[Morgan et al., 1984] Morgan, R. J., Pruneda, C. O., and Kong, F. M. (1984). Aging studies of kevlar 49 fibers. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 187.

[Morgan et al., 1983] Morgan, R. J., Pruneda, C. O., and Steele, W. J. (1983). The relationship between the physical structure and the microscopic deformation and failure processes of poly(para-phenylene terephthalamide) fibers. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 21(9) :1757–1783.

[Northolt, 1980] Northolt, M. (1980). Tensile deformation of poly(p-phenylene terephtalamide) fibres, an experimental and theoritical analysis. *Polymer*, 21 :1199–1204.

[Northolt, 1974] Northolt, M. G. (1974). X-ray-diffraction study of poly(p-phenylene terephthalamide) fibers. *European Polymer Journal*, 10(9) :799–804.

[Northolt et al., 1995] Northolt, M. G., Baltussen, J. J. M., and Schaffers-Korff, B. (1995). Yielding and hysteresis of polymer fibers. *Polymer*, 36(18) :3485–3492.

[Northolt et al., 2005] Northolt, M. G., den Decker, P., Picken, S. J., Baltussen, J. J. M., and Schlatmann, R. (2005). The tensile strength of polymer fibres. *Advances in polymer science*, 178 :1–108.

[Northolt and Van Aartsen, 1973] Northolt, M. G. and Van Aartsen, J. (1973). Crystal and molecular-structure of poly-(p-phenylene terephthalamide). *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters*, 11(5).

[Northolt and Van Aartsen, 1977] Northolt, M. G. and Van Aartsen, J. (1977). Chain orientation distribution and elastic properties of poly-(p-phenylene terephthalamide), a "rigid rod" polymer. *Journal of Polymer Science - Polymer Symposia*, 58(1).

[Northolt and Van Der Hout, 1985] Northolt, M. G. and Van Der Hout, R. (1985). Elastic extension of an oriented crystalline fiber. *Polymer*, 26(2) :310–316.

[Oudet, 1986] Oudet, C. (1986). *Contribution à l'étude de l'endommagement par fatigue des fibres de polyester à usage technique.* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

[P. et al., 2012] P., M. Q., J.W., G., and M.R., V. (2012). The role of folding in the degradation of ballistic fibers. *Journal of Materials Research*, 27(1) :1824–1837.

[Panar et al., 1983] Panar, M., Avakian, P., Blume, R. C., Gardner, K. H., Gierke, T. D., and Yang, H. H. (1983). Morphology of poly(para-phenylene terephthalamide) fibers. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 21(10) :1955–1969.

[Pauw et al., 2010a] Pauw, B. R., Vigild, M. E., Mortensen, K., Andreasen, J. W., and Klop, E. A. (2010a). Analysing the nanoporous structure of aramid fibres. *Journal of Applied Crystallography*, 43 :837–849.

[Pauw et al., 2010b] Pauw, B. R., Vigild, M. E., Mortensen, K., Andreasen, J. W., Klop, E. A., Breiby, D. W., and Bunk, O. (2010b). Strain-induced internal fibrillation in looped aramid filaments. *Polymer*, 51(20) :4589–4598.

[Peltier, 1954] Peltier, M. (1954). Etude théorique de l'essai brésilien. *Rilem bulletin*, 19 :33–74.

[Penn and Larsen, 1979] Penn, L. and Larsen, F. (1979). Physicochemical properties of kevlar-49 fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 23(1) :59–73.

[Penn and Milanovich, 1979] Penn, L. and Milanovich, F. (1979). Raman spectroscopy of kevlar 49 fibre. *Polymer*, 20 :31–36.

[Phoenix and Skelton, 1974] Phoenix, S. L. and Skelton, J. (1974). Transverse compressive moduli and yield behavior of some orthotropic, high-modulus filaments. *Textile Research Journal*, 44(12) :934–940.

[Pinnock et al., 1966] Pinnock, P. R., Ward, I. M., and Wolfe, J. M. (1966). Compression of anisotropic fibre monofilaments 2. *Proceedings of the Royal Society of London Series a*, 291(1425) :267–278.

[Pinzelli, 1995] Pinzelli, R. (1995). Fibres aramides pour matériaux composites. *Techniques de l'ingénieur*, (A3985).

[Pisanova et al., 2001] Pisanova, E., Zhandarov, S., Mäder, E., Ahmad, I., and Young, R. J. (2001). Three techniques of interfacial bond strength estimation from direct observation of crack initiation and propagation in polymer-fibre systems. *Composites Part A*, 32 :435–443.

[Prasad and Grubb, 1990] Prasad, K. and Grubb, D. T. (1990). Deformation-behavior of kevlar fibers studied by raman-spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 41(9-10) :2189–2198.

[Ran et al., 2001a] Ran, S., Fang, D., Zong, X., Hsiao, B. S., Chu, B., and Cunniff, P. M. (2001a). Structural changes during deformation of kevlar fibers via on-line synchrotron saxs/waxd techniques. *Polymer*, 42(4) :1601–1612.

[Ran et al., 2001b] Ran, S. F., Zong, X. H., Fang, D. F., Hsiao, B. S., Chu, B., Cunniff, P. M., and Phillips, R. A. (2001b). Studies of the mesophase development in polymeric fibers during deformation by synchrotron saxs/waxd. *Journal of Materials Science*, 36(13) :3071–3077.

[Rao and Farris, 2008a] Rao, Y. and Farris, R. J. (2008a). Fatigue and creep of high-performance fibers : Deformation mechanics and failure criteria. *International Journal of Fatigue*, 30(5) :793–799.

[Rao et al., 2001a] Rao, Y., Waddon, A. J., and Farris, R. J. (2001a). The evolution of structure and properties in poly(p-phenylene terephthalamide) fibers. *Polymer*, 42(13) :5925–5935.

[Rao et al., 2001b] Rao, Y., Waddon, A. J., and Farris, R. J. (2001b). Structure-property relation in poly(p-phenylene terephthalamide) (ppta) fibers. *Polymer*, 42(13) :5937–5946.

[Rao and Farris, 2008b] Rao, Y. Q. and Farris, R. J. (2008b). Thermal transitions studied by iso-strain force-temperature test (iftt). *Polymer Testing*, 27(1) :20–26.

[Rebouillat et al., 1995a] Rebouillat, S., Escoubes, M., Gauthier, R., and Vigier, A. (1995a). Characterization of kevlar fibers using selected probes. *Journal of Applied Polymer Science*, 58(8) :1305–1315.

[Rebouillat et al., 1995b] Rebouillat, S., Escoubes, M., Gauthier, R., and Vigier, A. (1995b). Thermally-induced changes in kevlar fiber surface evidenced by inverse gas-chromatography. *Polymer*, 36(23) :4521–4523.

[Riekel et al., 1999] Riekel, C., Dieing, T., Engstrom, P., Vincze, L., Martin, C., and Mahendrasingam, A. (1999). X-ray microdiffraction study of chain orientation in poly(p-phenylene terephthalamide). *Macromolecules*, 32(23) :7859–7865.

[Rojstaczer et al., 1985] Rojstaczer, S., Cohn, D., and Marom, G. (1985). Thermal expansion of kevlar fibres and composites. *Journal of materials science letters*, 4 :1233–1236.

[Roth et al., 2003a] Roth, S., Burghammer, M., Janotta, A., and Riekel, C. (2003a). Rotational disorder in poly(p-phenylene terephthalamide) fibers by x-ray diffraction with a 100 nm beam. *Macromolecules*, 36(5) :1585–1593.

[Roth et al., 2003b] Roth, S. V., Burghammer, M., Ferrero, C., Diethert, A., and Muller-Buschbaum, P. (2003b). Fatigue behaviour of industrial polymers - a microbeam small-angle x-ray scattering investigation. *Journal of Applied Crystallography*, 36 :684–688.

[Rutledge et al., 1991] Rutledge, G. C., Suter, U. W., and Papaspyrides, C. D. (1991). Analysis of structure and polymorphism in poly(para-phenyleneterephthalamide) through correlation of simulation and experiment. *Macromolecules*, 24(8) :1934–1943.

[Sawyer et al., 1993] Sawyer, L. C., Chen, R. T., Jamieson, M. G., Musselman, I. H., and Russell, P. E. (1993). The fibrillar hierarchy in liquid-crystalline polymers. *Journal of Materials Science*, 28(1) :225–238.

[Schadt et al., 1993a] Schadt, R. J., Cain, E. J., Gardner, K. H., Gabara, V., Allen, S. R., and English, A. D. (1993a). Terephthalamide ring dynamics of poly(p-phenyleneterephthalamide). *Macromolecules*, 26 :6503–6508.

[Schadt et al., 1993b] Schadt, R. J., Gardner, K. H., Gabara, V., Allen, S. R., Chase, D. B., and English, A. D. (1993b). Dynamic structure of poly(p-phenyleneterephthalamide). *Macromolecules*, 26 :6509–6516.

[Schaefer et al., 1995] Schaefer, D. J., Schadt, R. J., Gardner, K. H., Gabara, V., Allen, S. R., and English, A. D. (1995). Microscopic dynamics and macroscopic mechanical deformation of poly(p-phenyleneterephthalamide) fibers. *Macromolecules*, 28 :1152–1158.

[Schulten et al., 1987] Schulten, H. R., Plage, B., Ohtani, H., and Tsuge, S. (1987). Studies on the thermal degradation of aromatic polyamides by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis gas chromatography. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 155(2553) :1–20.

[Shubha et al., 1993] Shubha, M., Parimala, H. V., and Vijayan, K. (1993). Moisture uptake by kevlar fibers. *Journal of Materials Science Letters*, 12(1) :60–62.

[Singletary, 2000] Singletary, J. (2000). Transverse compression of ppta fibers. *Mechanics of Composite Materials*, 36(4) :319–326.

[Singletary et al., 2000a] Singletary, J., Davis, H., Ramasubramanian, M. K., Knoff, W., and Toney, M. (2000a). The transverse compression of ppta fibers - part i - single fiber transverse compression testing. *Journal of Materials Science*, 35(3) :573–581.

[Singletary et al., 2000b] Singletary, J., Davis, H., Song, Y., Ramasubramanian, M. K., and Knoff, W. (2000b). The transverse compression of ppta fibers - part ii - fiber transverse structure. *Journal of Materials Science*, 35(3) :583–592.

[Socci et al., 1996] Socci, E. P., Thomas, D. A., Eby, R. K., Grubb, D. T., and Adams, W. W. (1996). Orientation changes in kevlar(r) 49 under axial compression. *Polymer*, 37(22) :5005–5009.

[Sockalingam and Keefe, 2014] Sockalingam, J. W. and Keefe, M. (2014). On the transverse compression response of kevlar km2 using fiber-level finite element model. *Int. J. of Solids and Structures*, 51 :2504–2517.

[Stuart, 1995] Stuart, B. H. (1995). A fourier-transform raman-study of water sorption by kevlar-49. *Polymer Bulletin*, 35(6) :727–733.

[Sweeney et al., 2002] Sweeney, D. J., Newell, J. A., Picerno, S., and Kurzeja, T. (2002). Influence of thermal treatment conditions on the recoil compressive strength of kevlar-29 fibers. *High Performance Polymers*, 14(2) :133–143.

[Sweeny, 1992] Sweeny, W. (1992). Improvements in compressive properties of high modulus fibers by cross-linking. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 30(6) :1111–1122.

[Tashiro et al., 1977] Tashiro, K., Kobayashi, M., and Tadokoro, H. (1977). Elastic moduli and molecular structures of several crystalline polymers, including aromatic polyamides. *Macromolecules*, 10 :407–420.

[Tavallali and Vervoort, 2010] Tavallali, A. and Vervoort, A. (2010). Failure of layered sandstone under brazilian test conditions : Effect of micro-scale parameters on macro-scale behaviour. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 43(5) :641–653.

[Timoshenko and Goodier, 1951] Timoshenko, S. and Goodier, J. (1951). *Theory of Elasticity.*

[T.S. et al., 1994] T.S., D., H.N.G., W., and M.J., P. (1994). The role of folding in the degradation of ballistic fibers. *Composites Engineering*, 4(10) :995–1009.

[Vanderzwaag et al., 1987] Vanderzwaag, S., Northolt, M. G., Young, R. J., Robinson, I. M., Galiotis, C., and Batchelder, D. N. (1987). Chain stretching in aramid fibers. *Polymer Communications*, 28(10) :276–277.

[Veve, 1987] Veve, J.-C. (1987). *Interprétation microstructurale de l'endommagement par fatigue mécanique des fibres de Polyester pour le renforcement des élastomères.* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

[Wagner et al., 1986] Wagner, H. D., Schwartz, P., and Phoenix, S. L. (1986). Lifetime statistics for single kevlar-49 filaments in creep-rupture. *Journal of Materials Science*, 21(6) :1868–1878.

[Warner, 1983] Warner, S. B. (1983). On the radial structure of kevlar. *Macromolecules*, 16(9) :1543–1546.

[Washer et al., 2008] Washer, G., Brooks, T., and Saulsberry, R. (2008). Investigating the effects of aging on the raman scattering of kevlar strands. *Research in Nondestructive Evaluation*, 19(3) :144–163.

[Washer et al., 2009] Washer, G., Brooks, T., and Saulsberry, R. (2009). Characterization of kevlar using raman spectroscopy. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 21(5) :226–234.

[Wijk, 1978] Wijk, G. (1978). Some new theoritical aspects of indirect measurements of the tensile strength of rocks. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 15 :149–160.

[Wilchinsky, 1959] Wilchinsky, Z. (1959). On crystal orientation in polycrystalline materials. *Journal of applied physics*, (30) :792.

[Wu et al., 1988] Wu, H. F., Phoenix, S. L., and Schwartz, P. (1988). Temperature-dependence of lifetime statistics for single kevlar 49 filaments in creep-rupture. *Journal of Materials Science*, 23(5) :1851–1860.

[Wu et al., 1990] Wu, Z., Zhang, A., and Cheng, S. Z. D. (1990). Changes in crystal structure parameters and thermal mechanical properties of poly(p-phenylene terphtalamide) fibers under different annealing conditions. *Journal of Polymer Science - Part B*, 28 :2565–2583.

[Yabuki et al., 1976] Yabuki, K., Ito, H., and Ota, T. (1976). *Japan Society of Fiber Science and technology*, 32(2).

[Yang, 1993] Yang, H. (1993). *Kevlar Aramid Fiber*. Wiley.

[Yang et al., 1987] Yang, H., Chouinard, M., and Lingg, W. (1987). Strain birefringence of kevlar aramid fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 34 :1399–1414.

[Yeh and Young, 1999] Yeh, W. Y. and Young, R. J. (1999). Molecular deformation processes in aromatic high modulus polymer fibres. *Polymer*, 40(4) :857–870.

[Young et al., 1992] Young, R. J., Lu, D., Day, R. J., Knoff, W. F., and Davis, H. A. (1992). Relationship between structure and mechanical-properties for aramid fibers. *Journal of Materials Science*, 27(20) :5431–5440.

[Yue et al., 2000] Yue, C. Y., Sui, G. X., and Looi, H. C. (2000). Effects of heat treatment on the mechanical properties of kevlar-29 fibre. *Composites Science and Technology*, 60(3) :421–427.

Table des figures

1 Une structure multi-échelle : a) fil torsadé, b) fibre unitaire, c) modèle microstructural : analogie avec un composite unidirectionnel (jaune : liaisons covalentes intramoléculaires ≡ fibres, gris : liaisons intermoléculaires de faible énergie ≡ matrice) et d) structure moléculaire. 10

1.1 Stéphanie Kwolek, née le 31/07/1923, décédée le 18/06/2014, DuPont®. 16
1.2 Image MEB d'une fibre de Kevlar ayant développé des bandes de glissements induites par le cisaillement sans signe de rupture [Lafitte, 1981]. 18
1.3 Effet de la température et du temps d'exposition sur la contrainte à rupture, faisceau de fibres de Kevlar®29, guide technique Dupont®. 19
1.4 Effet de l'exposition aux Ultra-Violet et du temps d'exposition sur la contrainte à rupture, faisceau de fibres de Kevlar®29, différents titrages, guide technique Dupont®. 19
1.5 Principe du gilet pare-balles, source : www.fibrenamics.com. 20
1.6 Applications de fibres de Kevlar®29, gauche : pneu de vélo (www.equinoxefr.org) et droite : Fibre optique (Sommercable®). 20
1.7 Passerelle d'Aberfeldy, Ecosse, suspensions constituées de faisceaux de fibres de Kevlar®29, Sarah Ellis/Hutchinson Library. 20
1.8 Structure d'un canoë de compétition, Pinkandy®. 21
1.9 Génois à recouvrement, fibres de Kevlar®49 tissées au sein d'une membrane « Exxeltech carbone ». 21
1.10 Réaction de polycondensation entre le PPD et le TCl, produit : unité de répétition de longueur 12.9 Å. 23
1.11 Monomères -para et -méta. 23
1.12 Schéma du passage de la solution à travers une filière [Yang, 1993]. 24
1.13 Conformation I de la maille selon Northolt [Northolt, 1974]. 26
1.14 Conformation II de la maille selon Haraguchi [Haraguchi et al., 1979]. 26
1.15 Figures de diffraction de neutrons de fibres (a) deutérées (b) non-deutérées de PPTA [Gardner et al., 2004]. 27
1.16 Figures de diffraction simulée de neutrons de fibres deutérées utilisant le modèle de Northolt (a) et le modèle de Liu (b) [Gardner et al., 2004]. 27
1.17 Organisation structurale des fibres de Kevlar® de l'échelle moléculaire à l'échelle de la fibre [Downing and Newell, 2004]. 28
1.18 a) Modèle structural en « feuillets plissés » [Dobb et al., 1977] et b) Représentation des feuillets plissés [Panar et al., 1983]. 28
1.19 Structure fibrillaire proposée par Panar et al. [Panar et al., 1983]. 28
1.20 Modèle de la coupe d'une fibre de Kevlar® [Yabuki et al., 1976]. 29
1.21 Structure cœur/peau schématisée de la fibre unitaire de Kevlar® selon Panar [Panar et al., 1983]. 30
1.22 Images obtenues par MET et figure de diffraction d'une zone selectionnée d'une fibre de Kevlar®149 (a) Zone située vers l'extérieur et (b) Zone située vers le cœur [Young et al., 1992]. 31

1.23 Variations radiales de biréfringence sur un faisceau de fibres de Kevlar® (biréfringence vs. Position le long de l'axe c) [Warner, 1983]. 31
1.24 Figure de diffraction 2D obtenue par WAXD de fibres de Kevlar®29 [Rao et al., 2001a] (a) et Kevlar®49 [Ran et al., 2001a] (b). Scans de diffraction par WAXD respectifs. 33
1.25 Comparaison des profiles WAXD dans le plan médian des fibres Kevlar®29 et 149 [Rao et al., 2001b]. 34
1.26 Structure de la monophase suggérée des fibres de Kevlar®29 et 149 [Rao et al., 2001b]. 34
1.27 Méthode de déconvolution des trois phases : cristalline, amorphe et la mésophase depuis un cliché de diffraction 2D obtenu en WAXD [Ran et al., 2001b]. 35
1.28 (a) Image IFM 12×12 (b) Image IFM 12×12 du bord d'une fibre microtomée de Kevlar®49. Le module radial du cœur et de la peau ont été évalués respectivement à 60.8 GPa et à 13.4 GPa [Graham et al., 2000]. 36
1.29 Image obtenue par un MET d'une coupe transverse d'une fibre de Kevlar®149 montrant la présence d'un défaut rempli d'air [Dobb et al., 1992]. 36
1.30 Image obtenue par un MET d'une coupe longitudinale d'une fibre de Kevlar®149 préalablement irradiée d'ultraviolet. Une couche entière de 15 nm a été détruite afin de mettre en évidence la présence de vides [Dobb et al., 1992]. 36
1.31 Modèle de l'organisation des bouts de chaînes selon Panar et al. [Panar et al., 1983]. 37
1.32 Modèle de l'organisation des bouts de chaînes dans la structure cœur/peau selon Morgan et Pruneda [Morgan et al., 1983]. 37
1.33 Distribution des bouts de chaîne dans la direction transverse dans un plan de défauts [Morgan et al., 1983]. 37
1.34 Modèle de l'organisation interne de la fibre [Morgan et al., 1983]. 38
1.35 Schéma récapitulatif de la structure de la fibre de Kevlar®. 38
1.36 Courbes de Wöhler, effet de l'amplitude et de la charge maximale appliquée en fatigue ou en fluage sur la durée de vie d'une fibre unitaire de Kevlar®29 ; ligne continue : fluage, lignes pointillées : fatigue [Lafitte and Bunsell, 1982]. 40
1.37 Courbe représentative d'un essai de fluage à la rupture sur faisceau de fibres de Kevlar®29 [Rao and Farris, 2008a]. 41
1.38 Modes de rupture d'une fibre de Kevlar®49 lors d'un essai de traction monotone ; a) : Rupture par propagation transversale, « pointed break » , b) : Rupture par propagation biaxiale, « fractured break » , c) : Rupture par « excoriation », « kink and break » [Hodson et al., 1983][Yang, 1993]. 42
1.39 Propagation d'une fissure dans les zones de défauts selon Morgan et Pruneda [Morgan et al., 1983]. 43
1.40 Image MET prise en champ clair montrant la distribution des microvides plus importante vers l'exterieur dans la fibre de Kevlar®981 [Dobb et al., 1992]. 43
1.41 Dépendance de la position du pic à 1610 cm^{-1} pour une fibre d'un module de 67 GPa et 161 GPa [Young et al., 1992]. 45
1.42 Variation du module longitudinal selon les paramètres cristallins : (gauche) Angle d'orientation et (droite) Paramètre para-cristallin en fonction du module longitudinal [Rao et al., 2001b]. 46
1.43 Courbe Contrainte-Déformation du faisceau de fibres de Kevlar®49 [Chambers, 1986]. 47
1.44 Courbe Déformation-Contrainte d'une fibre de Kevlar®49 [Kotera et al., 2007]. . . 47
1.45 Schéma représentant l'évolution de la surface de contact lors d'un essai de compression transverse avant et pendant le contact vertical [Lavrov and Vervoort, 2002]. . 49
1.46 Vue schématique d'une barre circulaire de rayon R, compressée entre deux surfaces parallèles ; allure du profil de contrainte [Marcellan, 2003]. 50

1.47 Modèle de la compression transverse d'une fibre de Kevlar® 29 (a) Progression des mécanismes de déformation, U le déplacement de la traverse, D le diamètre initial ; (b) Propriétés mécaniques transverses correspondantes, tau max contrainte maximum en cisaillement mesurée en éléments finis, « true strain » $\frac{U}{D}$ [Singletary et al., 2000a]. 55
1.48 Courbe Contrainte-Déplacement d'un essai de trois charge-décharge successifs transverse sur une fibre de Kevlar® KM2 [Cheng et al., 2004]. 56
1.49 Effet de la vitesse de déformation sur le comportement transverse d'une fibre de Kevlar® KM2 [Cheng et al., 2004]. 56
1.50 (a) L'expérience de la boucle élastique (b) Vue du dessus où la taille du faisceau est représentée par un carreau plus sombre [Pauw et al., 2010b]. 57
1.51 Profil d'analyse thermodifférentielle d'une montée en température de fibres de Kevlar®29 [Hindeleh and Abdo, 1989]. 59
1.52 Spectres MAS-RMN de carbone 13 d'une fibre para-aramide (a) sèche (b) 2.7 % d'eau absorbée (c) 5.7 % d'eau absorbée [Connor and Chadwick, 1996]. 61
1.53 Montée en température suivie par Calorimetrie Différentielle à Balayage de Kevlar®49 sous air et sous azote [Penn and Larsen, 1979]. 63
1.54 Processus de transformation macroscopique du Kevlar® en température (a) Ouverture le long de la surface (b) Ouverture localisé d'un noeud (c) Fibrillation de la peau (d) « Ulcération » d'extra-matériau à la surface [Iyer and Vijayan, 2000]. . . 64
1.55 Mécanisme du vieillissement photochimique du Kevlar® selon Arrieta et al. [Arrieta et al., 2011a]. 65
1.56 Mécanisme de l'hydrolyse du Kevlar® [Derombise et al., 2010]. 66
1.57 Mécanisme proposé de décomposition en température du Kevlar® en présence d'impuretés [Sweeny, 1992]. 67
1.58 Évolution de la structure cristalline du Kevlar®29 en température (a) Symboles pleins : Evolution de la longueur de l'axe c ; Symboles creux : Evolution de la cristallinité équatoriale X. (b) Taille des cristallites. (c) Paramètres transverses de la cellule [Rao et al., 2001a]. 68
1.59 Évolution de la maille cristalline du Kevlar®29. Ligne solide : à température ambiante et ligne pointillée : à 350 °C [Rao et al., 2001a]. 69
1.60 Évolution du volume de la maille cristalline du Kevlar®49 de −170 °C à 80 °C [Davies and Burghammer, 2009]. 69
1.61 « Dilatation » axiale de fibres de Kevlar®49 en fonction de la température avec les coefficients thermiques d'expansion [Rojstaczer et al., 1985]. 70
1.62 Evolution de la contrainte appliquée en fonction de la durée de vie lors d'un essai de fluage à l'ambiante, à 80 °C et à 130 °C d'après [Wagner et al., 1986] [Wu et al., 1988]. 70
1.63 Charge à rupture d'un faisceau de fibres de Kevlar®29 exposé à 100 % d'humidité relative pour différentes températures d'exposition [Mead et al., 1982]. 70
1.64 Evolution de la contrainte à rupture (gauche) et du module (droite) en fonction de la température d'exposition, test 5 minutes après la mise en place, sous air [Lafitte and Bunsell, 1985]. 71
1.65 Evolution du module d'Young en fonction de la taille apparente des cristallites (gauche) et du degré d'orientation (droite) d'une fibre de PPTA avec soit la tension fixe (courbe noire) ou la température fixe (courbe rouge) [Wu et al., 1990]. 72

2.1 Principe du spectromètre micro-Raman [Gouadec and Colomban, 2007]. 79
2.2 Informations provenant d'un spectre Raman. 80
2.3 Représentation du potentiel vibrationnel et illustration de la double analyse mécanique et physico-chimique [Marcellan, 2003]. 81
2.4 Spectres de diffusion Raman, laser polarisé à 0 ° ou à 90 °. 85

2.5 Diffraction des Rayons-X par un matériau polycristallin selon Klug et Alexander isotrope [Klug and Alexander, 1954]. 87
2.6 Photo de la machine utilisée pour les essais mécaniques longitudinaux. 94
2.7 Montage et schéma de principe de l'expérience de compression transverse de fibre unitaire. 98
2.8 Maillage utilisé dans l'essai de simulation numérique par éléments finis, ZéBuLon. . 101

3.1 Image MEB de la coupe de fibres enrobées traitée par Matlab, mesure des diamètres automatisée. 106
3.2 Images MEB le long de la fibre, (a) et (b) : surface lisse, (c) : poussières déposées à l'extrême surface, (d) : défibrillation en surface. 108
3.3 Diffractogramme obtenu pour la fibre K29. 109
3.4 Superposition des diffractogrammes $\theta - 2\theta$ pour des angles azimutaux φ variables, K29. 109
3.5 Représentation de la maille cristalline selon Northolt [Northolt, 1974], c étant l'axe de la fibre. 111
3.6 Unité vibrationelle de la fibre para-aramide. 114
3.7 Spectre Raman brut dans la gamme $1150 - 1650\,\mathrm{cm}^{-1}$, K29. 115
3.8 Spectre Raman brut et superposition avec une Gaussienne centrée à $1611.7\,\mathrm{cm}^{-1}$, K29. 115
3.9 Unité de répétition de la fibre de K29 et liaisons intrachaînes, représentation moléculaire des liaisons inter et intra-chaînes, Accelrys Draw. 115
3.10 Courbe médiane Contrainte-Déformation d'un essai de traction monotone sur fibre unitaire de Kevlar® 29. Les marquages correspondent aux essais Raman sous chargements investigués. 117
3.11 Modes vibratoires des raies à $1277\,\mathrm{cm}^{-1}$ et $1329\,\mathrm{cm}^{-1}$ pour différentes déformations macroscopiques. 118
3.12 Modes vibratoires de la raie à $1611\,\mathrm{cm}^{-1}$ pour différentes déformations macroscopiques. 118
3.13 Déplacement de la raie ν_{CN} selon la déformation macroscopique ($\nu_{CN_0} = 1277.4 \pm 0.3\,\mathrm{cm}^{-1}$). 118
3.14 Déplacement de la raie ν_{CC} selon la déformation macroscopique ($\nu_{CC_0} = 1328.8 \pm 0.5\,\mathrm{cm}^{-1}$). 118
3.15 Modification de la largeur à mi-hauteur normalisée de la raie ν_{CN} selon la déformation macroscopique ($FWHM_{CN_0} = 17.7 \pm 0.4\,\mathrm{cm}^{-1}$). 119
3.16 Modification de la largeur à mi-hauteur normalisée de la raie ν_{CC} selon la déformation macroscopique ($FWHM_{CC_0} = 15.3 \pm 0.3\,\mathrm{cm}^{-1}$). 119
3.17 Déplacement de la raie ν_{CO} selon la déformation macroscopique ($\nu_{CO_0} = 1611.2 \pm 0.3\,\mathrm{cm}^{-1}$). 120
3.18 Modification de la largeur à mi-hauteur normalisée de la raie ν_{CO} selon la déformation macroscopique ($FWHM_{CO_0} = 15.1 \pm 0.4\,\mathrm{cm}^{-1}$). 120
3.19 Déplacement de la raie en fonction de la déformation macroscopique ($\nu_{coll_0} = 151.2 \pm 0.6\,\mathrm{cm}^{-1}$). 121
3.20 Modification de la largeur à mi-hauteur normalisée de la raie selon la déformation macroscopique ($FWHM_{coll_0} = 22.3 \pm 0.6\,\mathrm{cm}^{-1}$). 121
3.21 Déplacement de la position des raies en fonction de la déformation macroscopique. 122
3.22 Évolution de la largeur à mi-hauteur des raies en fonction de la déformation macroscopique. 122
3.23 Récapitulatif des micro-mécanismes de déformation reliés à la réponse macroscopique lors d'un essai de traction monotone. 123
3.24 Courbes contrainte-déformation de fibres K29 à différentes températures, $\dot{\varepsilon} = 0.0043\,\mathrm{s}^{-1}$, 50 % H.R.. 125

3.25 Images MEB des faciès de rupture de fibre K29 rompue à l'ambiante (a), à 60 °C (b) et à 100 °C (c). 126
3.26 Courbes contrainte-déformation d'un essai de fluage à différentes charges pour 1000 secondes, $\dot{\varepsilon} = 0.0043\,\mathrm{s}^{-1}$, K29. 127
3.27 Evolution de la déformation en fonction du temps selon la charge appliquée pendant le fluage, $\dot{\varepsilon} = 0.0043\,\mathrm{s}^{-1}$, K29. 127
3.28 Évolution de la déformation (ε) normalisée par la déformation maximale ($\varepsilon_{\max}$) en fonction du temps pendant l'essai de fluage à différentes forces de chargement, $\dot{\varepsilon} = 0.0043\,\mathrm{s}^{-1}$, K29. 128
3.29 Courbes médianes Contrainte normalisée par la contrainte à rupture-Déformation normalisée par la déformation maximum à 55 % σ_R lors d'un essai de sollicitation à l'ambiante (1800 MPa) et à 100 °C (1200 MPa), K29. 128
3.30 Schematic steps of a transverse compression test using the experimental apparatus. Displacement of probe (1) was monitored to a maximum load, F_{max}, here -1 N, then a delay of less than 1 sec was applied before moving probe (2). 132
3.31 SEM images of the as-received K29 fiber surface (a) and a representing the peeling or delamination of fiber skin (b). Enlargement of image (b) is given in (c). The skin width is estimated to be of 1 µm-thick. 134
3.32 Median profile of a tensile curve, longitudinal tensile test, K29. 135
3.33 Experimental protocol for transverse compression test : the steps were successively device compliance C1, single K29 fiber and then device compliance C2. 135
3.34 First transverse loading/unloading cycles for different maximum loads. 136
3.35 Schematic views of the geometry with b defined as the contact half-width and F the applied load normalized by the compressed length. 1 and 2 directions are defined in the scheme. 136
3.36 Transverse residual strains after a transverse compression test at different maximum distributed loads (20 tests per conditions – errors bars correspond to standard deviation). Residual strain was estimated by normalizing the residual displacement by the initial diameter of the fiber. 137
3.37 SEM observation of a fractured surface. The fiber tested was submitted to a SFTCT above the determined elastic limit at $1\,\mathrm{N\,mm^{-1}}$ and then fractured in tension. Fracture systematically occurred in the compressed region, see flattened shape of the fiber. Note that fracture proceeded by two planes, perpendicularly and parallel to the platen. 137
3.38 Calculated loads from analytical models (dashed lines) using eq. 1-3 are compared to 2 experimental results (dots). Using elastic parameters given in Table 3.9, transverse modulus, E_1 was varied from 0.2 to 2 GPa by 0.2 GPa increments. Note that FEM assuming a homogeneous material and a small strain formulation gave rise to a perfect superposition for such range of investigated moduli. Solid lines refer for calculation accounting a fiber with an average diameter of 14.5 µm but varying from 14.4 to 14.6 µm on the 1 mm length of the test, using E_1 of 1.0 and 1.5 GPa, respectively. Experimental transverse elastic limit of $0.25\,\mathrm{N\,mm^{-1}}$ was given as a guideline. 140
3.39 Mesh used for the Finite Element simulation (white : Half of the upper platen, dark grey : Skin of the fiber, light grey : Core of the fiber). 141
3.40 Force-displacement curves of the experimental transverse compression in the elastic domain (dots), of the FE simulation with a skin/core structure $E_{1,core}$=3.0 GPa, $E_{1,skin} = 0.2$ GPa (solid line). Experimental transverse elastic limit of $0.25\,\mathrm{N\,mm^{-1}}$ was given as a guideline. 142
3.41 Stress Fields in the different directions : up left σ_{rr}, up right $\sigma_{\theta\theta}$, down left $\sigma_{r\theta}$ and down right τ_σ with $\tau_\sigma = Tr(\underline{\underline{\sigma}})_{\overline{3}}\,\overline{\sigma_{eq}}$ with σ_{eq}, the von Mises equivalent stress. 142

3.42 Récapitulatif des micro-mécanismes et des macro-mécanismes de déformation en fonction de la déformation macroscopique. 145

@

4.1 Courbes contrainte-déformation d'essais médians de sollicitation sinusoïdale cyclique suite à un essai de fatigue à différentes fréquences (courbes grises) et à différents nombres de cycles (courbes rouges) et la courbe référence (courbe rose). Aucune différence significative. . . . 151
4.2 Evolution du module et de la charge à rupture en fonction du nombre de cycle et de la fréquence de sollicitation lors d'un essai de fatigue. . 152
4.3 Evolution du module tangent lors d'une sollicitation cyclique (100 cycles), comparaison avec le module de traction avant et après (0 jour, 3 jours, 7 jours) la sollicitation cyclique. 153
4.4 Courbes contrainte-déformation de deux séries consécutives de sollicitation cyclique, 0.03 Hz, 55 % σ_R. 154
4.5 Évolution du module lors de deux séries consécutives de 100 cycles, 0.03 Hz, 55 %σ_R. 154
4.6 Évolution de l'énergie dissipée de chaque cycle lors de deux séries consécutives de 100 cycles, 0.03 Hz, 55 %σ_R. 154
4.7 Schéma de l'essai de sollicitation cyclique, étude de la charge maximale, à amplitude constante. 156
4.8 Courbes Contrainte- Déformation d'essais médians de sollicitation sinusoïdale cyclique à rapport cyclique égal mais à différentes charges maximum appliquées. 157
4.9 Courbes Contrainte-Déformation d'essais médians de sollicitation sinusoïdale cyclique à charge maximum égale ($\sigma_{max} = 1800$ MPa) mais à différentes amplitudes. 158
4.10 Images MEB de la surface d'une fibre K29 (a) et d'une fibre ayant subit 100 cycles à 55 % σ_R (b,c,d). 159
4.11 Courbe Intensité normalisée en fonction de 2θ pour les plans (110), (200) et (211), K29 et $K29_{100\text{cycles},90\,\%\sigma_R}$ 160
4.12 Courbes contrainte-déformation d'essais de traction suite à des essais de sollicitation cyclique à différentes contraintes appliquées. 161
4.13 Courbes force-déplacement d'essais de compression transverse suite à des essais de sollicitation cyclique à différentes contraintes appliquées. 163
4.14 Essais de relaxation transverse, évolution de la force normalisée dans le temps pour les fibres K29 et $K29_{55\,\%\ \sigma_R}$, 1 N, 1 µm s^{-1}, 1000 secondes. 164

@

5.1 Coupes schématisées et caractéristiques mécaniques des échantillons K29 et $K29_{\text{longi.},0-1800\,\text{MPa},100\ \text{cycles}}$. 213

Liste des tableaux

1.1 Caractéristiques des fibres de Kevlar®29, 49 et 149 [Yang, 1993]. . . . 24
1.2 Paramètres cristallographiques obtenus par Northolt [Northolt, 1974] et Haragushi [Haraguchi et al., 1979] concernant les deux polymorphes se trouvant au sein du Kevlar® 26
1.3 Expressions des contraintes dans la direction x (axe transverse) selon Mc Ewen [Mc Ewen, 1949], Jawad [Jawad and Ward, 1978] et Phoenix [Phoenix and Skelton, 1974]. 51
1.4 Expressions des contraintes dans la direction y (axe longitudinal) selon Mc Ewen [Mc Ewen, 1949], Jawad [Jawad and Ward, 1978] et Phoenix [Phoenix and Skelton, 1974]. 52
1.5 Coefficients d'expansion de la maille cristalline dans les différentes directions obtenus par Ii [Ii et al., 1986] et Lacks [Lacks and Rutledge, 1994] pour une montée en température jusqu'à 500 K. Les résultats obtenus par Iyer [Iyer et al., 2003] et par Davies [Davies and Burghammer, 2009] concerne un refroidissement jusqu'à −150 °C. 69

2.1 Paramètres d'essais de spectroscopie Raman, λ, longueur d'onde du faisceau incident, Z, zone spectrale étudiée et les types de matériau étudiés. 84
2.2 Caractéristiques mécaniques longitudinales mesurées selon différentes longueurs de jauge, K29 (– valeurs non accessibles car l'allongement maximal de la traverse est atteint). 96
2.3 Paramètres mécaniques utilisés pour les essais mécaniques longitudinaux. 96

3.1 Mesures du diamètre de la fibre unitaire suivant différentes techniques. 107
3.2 Positions 2θ (°) des différents plans mesurées dans cette étude, obtenues par différents auteurs (Rao et al. [Rao et al., 2001b], Rutledge et al. [Rutledge et al., 1991] et Iyer et al. [Iyer and Vijayan, 1999]) et calculées avec la raie CuKα. 110
3.3 Paramètres de la maille cristalline pseudo-orthorhombique [Yang, 1993]. 110

3.4 Valeurs de TAC calculées en utilisant les essais expérimentaux et les différentes valeurs trouvées dans la littérature (nm). Décomposition équatoriale. 111
3.5 Nombres d'onde mesurés par différents auteurs (Chang et Hsu [Chang and Hsu, 1990], Washer et al. [Washer et al., 2008], Penn et Milanovich [Penn and Milanovich, 1979] et Kim et al. [Kim et al., 1986]) et leurs attributions. 114
3.6 Tableau référençant les différentes valeurs de facteurs S^{σ} et S^{ε} dans la littérature pour le pic situé vers $1611\,\mathrm{cm}^{-1}$, fibre K29. 120
3.7 Paramètres mécaniques longitudinaux longueur d'endommagement du faciès de rupture d'un essai de traction monotone en température, $\dot{\varepsilon} = 0.0043\,\mathrm{s}^{-1}$, $\approx$ 30 essais/condition. 125
3.8 Analytical models for the single fiber transverse compression test, assuming transverse isotropy. 139
3.9 Elastic parameters used for FEM and local parameter sensitivity on U1 estimated at a distributed load of $0.25\,\mathrm{N\,mm}^{-1}$. 139

4.1 Caractéristiques mécaniques de l'essai de sollicitation cyclique : Énergie dissipée stabilisée U_d, Module initial $E_{L,s}$. Effet de la charge maximale σ_{max}, rapport cyclique fixe (A). 155
4.2 Caractéristiques mécaniques de l'essai de sollicitation cyclique : Énergie dissipée stabilisée normalisée U_d, Module longitudinal initial $E_{L,s}$. Effet du rapport cyclique (A), charge maximale σ_{max} fixée. 157
4.3 Caractéristiques mécaniques de l'essai de traction à la suite de l'essai de sollicitation cyclique : Module initial $E_{L,t}$, Contrainte à rupture σ_R et Déformation à rupture ε_R. Effet de la charge maximale σ_{max}, rapport cyclique fixe (A), au moins 15 essais par condition. 162
4.4 Caractéristiques mécaniques de l'essai de traction monotone : Module longitudinal initial $E_{L,t}$, Contrainte à rupture σ_R et Déformation à rupture ε_R. Effet du rapport cyclique (A), charge maximale σ_{max} fixée, au moins 15 essais par condition. 162
4.5 Caractéristiques mécaniques de l'essai de compression transverse : Raideur et énergie dissipée transverse $U_{d,T}$. Effet de la contrainte maximale σ_{max} et du rapport cyclique (A), au moins 10 essais par condition. 164

Comportement mécanique longitudinal et transverse, micro-mécanismes de déformation et effet de la température sur la fibre Kevlar®29.

Résumé : Concevoir des moyens de mobilité plus sûrs et plus légers est un défi majeur des constructeurs automobiles. Dans ce contexte, l'intégration des matériaux dans le pneumatique a elle aussi été soumise à de nouvelles éxigences : concilier performances et économie d'énergie. Les renforts traditionnels à forte densité comme les tréfilés d'acier sont peu à peu et en partie remplacés par des matériaux polymères hautes-performances plus légers tel que le para-aramide. Le Kevlar® est le nom industriel du composé polyamide aromatique : poly(paraphénylène téréphtalamide), integré à l'architecture du pneumatique sous forme d'un fil torsadé. La structure rigide et fortement orientée de l'aramide confère à ce polymère de hautes performances mécaniques, telles qu'un module élevé dans la direction longitudinale, de l'ordre de 85 GPa, et une grande résistance mécanique de plus de 2.8 GPa. Les hautes performances de cette fibre de 15 micromètres de diamètre sont dues à son organisation multi-échelles isotrope transverse avec des liaisons covalentes dans la direction longitudinale et des liaisons de plus faibles énergies dans la direction radiale. L'objectif de cette étude est de comprendre, à l'échelle de la fibre unitaire, les corrélations entre l'architecture microstructurale et la réponse mécanique dans les directions longitudinale et transverse. Une approche expérimentale multi-échelle a été adoptée (Extensometrie Raman, DRX, MEB, caractérisation mécanique sur fibre unitaire), couplée à l'outil numérique afin d'apporter des nouveaux éclairages sur les micro-mécanismes de dissipation. Ce travail a mené à une identification expérimentale du comportement mécanique anisotrope ainsi qu'à établir une limite de plasticité transverse. De plus, grâce à l'approche numérique, une architecture cœur/peau a été mise en avant en modélisant le comportement par une loi viscoélasto-viscoplastique anisotrope. Enfin, des éléments sur le couplage thermo-mécanique sont apportés en vue de mieux comprendre le cycle de vie de la fibre au sein du pneumatique.
Mots clés : Fibre, Kevlar®, Microstructure, Comportement longitudinal, Comportement transverse, Compression transverse, Essai Brésilien, Micro-mécanismes de déformation, Traitements thermiques, Modélisation Éléments finis, Dissipation.

Longitudinal and transverse mechanical behaviour, Deformation micromechanisms and temperature effect on a single Kevlar®29 fibre.

Abstract : Designing safer and lighter vehicles is a major challenge for manufacturers. Nowadays, a vehicle needs to be eco-friendly and conciliate efficiency and energy-saving. Considering these requirements, tire materials are subject to change : high performance polymers are a good replacement, in terms of weight and dissipation, for traditional reinforcements such as drawn steel. For instance, aramid strand (1000 single fibres) are used because the single fibre exhibits good mechanical properties such as its high modulus (85 GPa) conferred by its anisotropy or its high temperature resistance. The mechanical performance of a Kevlar® fibre is due to its different scale organisation : the primary (molecular chains held by covalent bonds), the secondary (pleated sheets held by interactions) and the tertiary structure (sheets stacked together). Because of the cooling thermodynamics during the fabrication process, the 15 microns diameter fibre seems to have a skin/core structure with ponctual more or less critical defects. To go further in the understanding of the complex structure, the contribution of the skin/core structure in the mechanical performance in the transverse and the longitudinal directions is investigated through a multi-disciplinary approach made of a numerical and an experimental study. During its use, an aramid single fibre undergoes cyclic multiaxial loading and harmful thermal treatments, at the origin of structural and mechanical properties modifications but also dissipative behaviour evolution, still misunderstood. To deal with these change in depth, an experimental and numerical multiscale caracterisation is used. Mechanical and thermal treatments are realised and their impact on the microstructure, on the micromechanisms and on the mechanical properties including the dissipative behaviour are investigated. Limiting use values in terms of temperature, longitudinal and transverse stresses are highlighted in this work in order to understand modifications enhanced by the fibre life cycle.
Keywords : Fibre, Kevlar®, Microstructure, Longitudinal behaviour, Transverse behaviour, Transverse compression, Brazilian test, Micro-mecanisms, Thermal treatments, Finite Elements Simulation, Dissipation.

MINES ParisTech

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY