

MATERIAUX POUR L'INGENIEUR : EXAMEN 2009-2010 (ENONCE)

A.-F. GOURGUES-LORENZON

Durée : 2h30.

Tous documents, calculatrice et double décimètre autorisés. Ce sujet comporte 9 pages.

Il est demandé de **justifier chaque réponse** par un argument qualitatif ou par un calcul simple. Les valeurs **numériques** seront considérées avec grande attention, en particulier les ordres de grandeur. Les deux exercices sont totalement indépendants. Les différentes parties des exercices sont largement, mais non totalement indépendantes. Les questions sont en *italiques*.

EXERCICE 1 : MOUSSES DE NICKEL POUR BATTERIES DE VEHICULE ELECTRIQUE

Cet exercice s'appuie sur la thèse de doctorat de Virginie Goussery-Vafiadès, soutenue à l'Ecole des Mines de Paris en 2004 en partenariat avec NiTECH. Il concerne des mousses de nickel dont la principale utilisation est dans les batteries de véhicules automobiles hybrides. L'objectif de la thèse était de participer au développement de mousses plus performantes, plus légères et à moindre coût de fabrication. Pour fabriquer une batterie de 1,3V, la mousse est remplie de la poudre de NiOOH qui assure les réactions électrochimiques en face de l'hydrure métallique. Elle est calandree puis enroulée sous forme d'éléments de batterie de 1,3 V.

1.1 MICROSTRUCTURE DE LA MOUSSE

La Figure 1 montre la microstructure de la mousse de nickel disponible en feuille de 1.5 mm d'épaisseur. Elle est composée de brins creux, initialement déposés par voie électrolytique sur un polymère (polyuréthane) que l'on a éliminé par oxydation à haute température.

1.1.a. Par quelles techniques a-t-on pu obtenir chacun des deux images de la Figure 1 ?

1.1.b. Donner au moins trois longueurs caractéristiques de la microstructure ainsi que les éléments de la microstructure qu'elles caractérisent.

1.1.c. Quels peuvent être les avantages de brins creux par rapport à des brins pleins ?

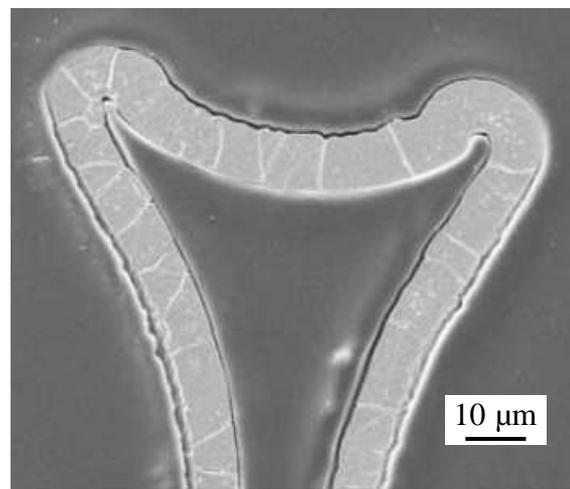
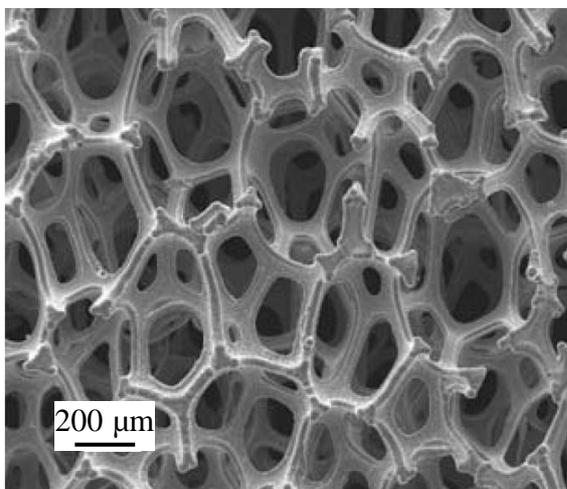


Figure 1 : Vue générale de la mousse (à gauche) et vue en coupe d'une partie d'un brin (à droite)

1.2 PROPRIETES MECANIQUES DE LA MOUSSE

- 1.2.a. *Que doit-on privilégier pour une mousse de batterie fixée en vue de son chargement et de son enroulement, la tenue en contrainte ou la capacité de déformation ?*
- 1.2.b. *Commenter l'évolution des propriétés mécaniques de la mousse au cours du procédé de fabrication.*
- 1.2.c. *D'après la Figure 2, la mousse peut-elle être utilisée juste après le dépôt électrolytique de nickel ?*
- 1.2.d. *La mousse peut-elle être utilisée juste après le traitement thermique d'élimination du polymère, par oxydation à 600°C (« pyrolyse ») ?*

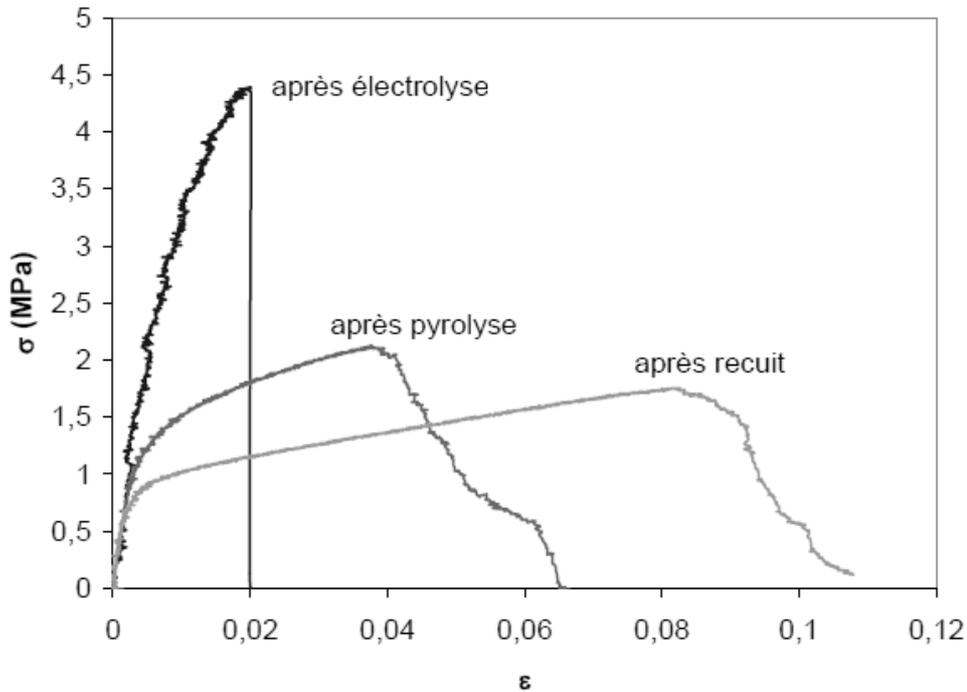


Figure 2 : Courbes de traction sur des échantillons de mousse (densité relative 0,035), pour une vitesse de déformation de $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, à la température ambiante

1.3 RECUIT FINAL DE LA MOUSSE

Afin d'étudier la croissance des grains lors du recuit et son influence sur la tenue mécanique de la mousse, on élargit l'étude à des tôles très minces (feuillards) d'épaisseur contrôlée, en nickel massif, pour lesquels l'interprétation des essais mécaniques est plus simple.

La Figure 3 montre l'évolution de la limite d'élasticité en fonction de la taille des grains, pour du nickel massif, pour les feuillards de nickel (échelle verticale de gauche) et pour la mousse de nickel (échelle verticale de droite).

- 1.3.a. *Quel effet de la taille de grains attend-on sur la limite d'élasticité ? Quelle est la loi qui y est associée ? Quel est le mécanisme physique sous-jacent ?*
- 1.3.b. *Quels sont les matériaux qui suivent cette loi d'après la Figure 3 ?*
- 1.3.c. *En relevant la taille des grains et l'épaisseur du produit, donner une raison pour laquelle la limite d'élasticité des mousses à gros grains et de certains feuillards ne suit pas cette loi.*
- 1.3.d. *Sachant que la croissance des grains s'effectue lors du recuit final, expliquer pourquoi la croissance des grains serait ralentie à partir d'une certaine taille évoquée dans la question précédente. On pourra raisonner sur les mécanismes qui pilotent généralement la croissance des grains lors du recuit d'un matériau métallique.*

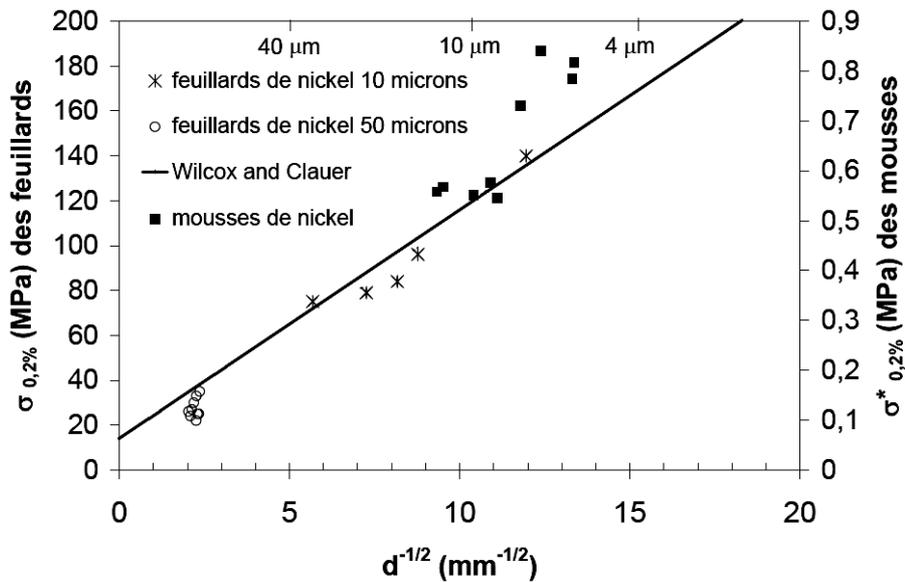


Figure 3 : Limite d'élasticité de différents produits en nickel pur : mousses, feuillards minces (leur épaisseur est indiquée en μm) et nickel massif (« Wilcox and Clauer ») en fonction de la taille des grains

1.4 MODES DE RUPTURE DES MOUSSES

On envisage une application de ces mousses dans des piles à combustibles travaillant à 600°C .

1.4.a. Quelle propriété mécanique complémentaire faut-il impérativement évaluer ?

1.4.b. Le mode de rupture à 600°C , sous faible charge, est illustré sur la Figure 4. Quel est le point faible de la microstructure ?

1.4.c. D'après la Figure 5, la mousse est-elle totalement immunisée face à ce même type de rupture à la température ambiante ?

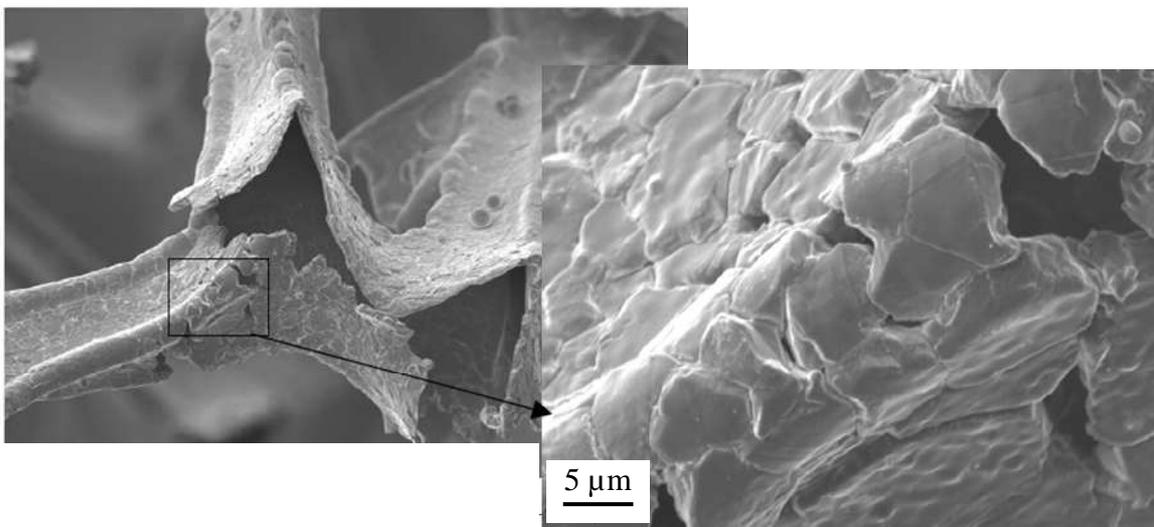


Figure 4 : Rupture d'un échantillon de mousse après sollicitation en traction à 600°C sous faible charge (0,28 MPa)

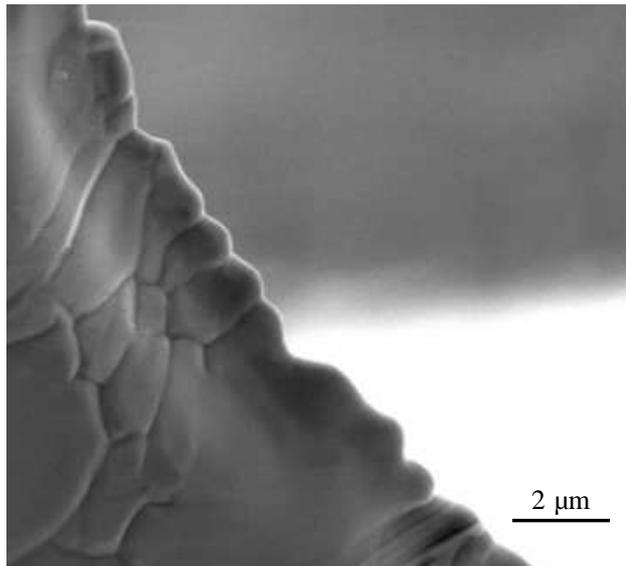


Figure 5 : Rupture d'un échantillon de mousse après un essai de traction à la température ambiante

EXERCICE 2 : FIBRES THERMOPLASTIQUES POUR RENFORTS PNEUMATIQUES

Cet exercice s'appuie sur la thèse de doctorat de Christophe Le Clerc, soutenue à l'Ecole des Mines de Paris en 2006 en partenariat avec Michelin. Il concerne des fibres polymères à hautes performances utilisées comme renforts dans des pneumatiques.

2.1 SOLLICITATIONS IMPOSEES A LA FIBRE

2.1.a. *Rappeler les principales fonctions d'un pneumatique. En déduire les sollicitations imposées aux fibres de renfort.*

2.1.b. *En déduire les propriétés attendues de ces fibres.*

2.2 CAS PARTICULIER : LES FIBRES POLYMERES.

Il existe deux types de fibres dans un pneumatique : les fibres métalliques (acier) et les fibres organiques. On s'intéresse ici à un type de fibre organique : celles en poly (téréphtalate d'éthylène) ou PET, également couramment appelé « polyester ». Le PET est un polymère thermoplastique semi-cristallin.

2.2.a. *Quelles sont a priori les particularités de ces fibres par rapport à des fibres métalliques ?*

2.2.b. *Rappeler les particularités d'un polymère thermoplastique.*

2.2.c. *Dans quel état physique peut-on mettre en forme de telles fibres ?*

2.2.d. *Quelles phases s'attend-on à trouver dans ces fibres à la température ambiante ?*

2.2.e. *Quelles transitions s'attend-on à trouver dans ce matériau en fonction de la température ?*

2.3 LE CRISTAL DE PET

La Figure 6 représente la maille conventionnelle du PET. On donne les valeurs des arêtes de la maille mesurées par diffraction des rayons X sur deux mèches de fibres : $a = 0,4643 \text{ nm}$; $b = 0,5770 \text{ nm}$; $c = 1,0519 \text{ nm}$. Les angles α , β et γ valent respectivement $98,4^\circ$, $117,6^\circ$ et $112,2^\circ$.

Le volume de la maille est donné par la formule suivante :

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad [1]$$

2.3.a. A quel système la structure cristalline du PET appartient-elle ?

2.3.b. Quel est le motif associé à cette maille ? Le dessiner en faisant figurer le nom de tous les atomes. Combien la maille conventionnelle du PET contient-elle d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène en propre ?

2.3.c. En déduire la masse volumique des cristaux de PET pour ces fibres.

2.3.d. Par diffraction des rayons X, on accède à la taille apparente des cristallites selon la direction a ($4,8 \text{ nm}$) et selon la direction b ($6,7 \text{ nm}$). Donner le nombre moyen de chaînes par cristallite dans les directions a et b . Attendrait-on un tel résultat avec une microstructure en sphérolites ?

2.4 MICROSTRUCTURE DE LA FIBRE DE PET

2.4.a. Toujours par diffraction des rayons X, on met en évidence une périodicité de la fibre avec une longueur caractéristique de $13,9 \text{ nm}$. A quoi cette longueur peut-elle correspondre dans ce type de polymère ?

2.4.b. En déduire deux valeurs approximatives du taux de cristallinité à partir de la taille des cristallites. Comparer avec la valeur moyenne de 40% mesurée par calorimétrie. Quelle peut être l'origine des écarts constatés ?

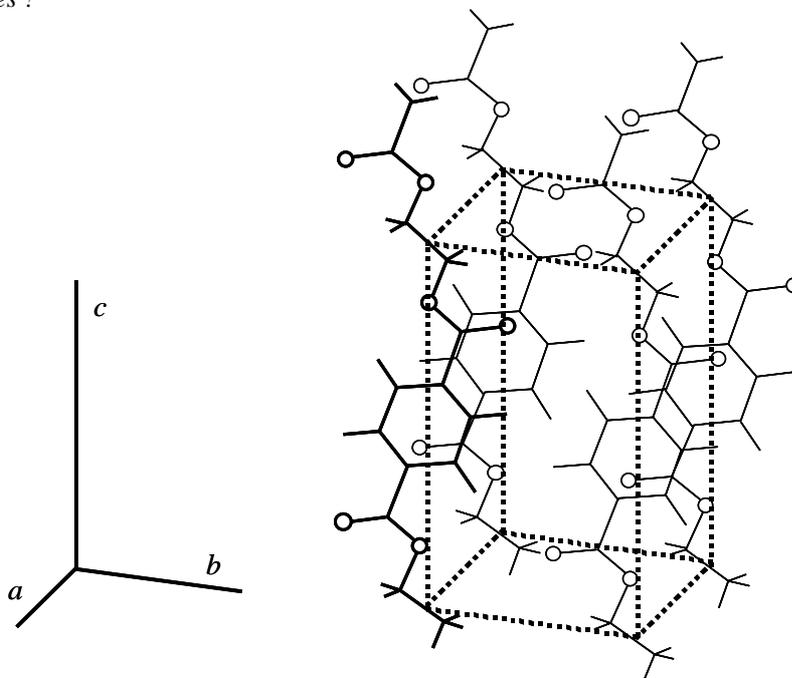


Figure 6 : Maille conventionnelle du PET (pointillés). Par souci de clarté, seuls les atomes d'oxygène ont été représentés (« o »). Les atomes non représentés sont soit des atomes de carbone, soit des atomes d'hydrogène. La molécule passant par l'arête en avant à gauche a été artificiellement dessinée en traits plus gras. D'après Daubeny (1954)

2.5 TEMPERATURES CARACTERISTIQUES DU POLYMER DE LA FIBRE

La Figure 7 montre deux détails d'un thermogramme obtenu par une méthode calorimétrique (calorimétrie différentielle à balayage) sur des échantillons de fibre. La vitesse de chauffage est de 5°C par minute jusqu'à 160°C et de 10°C/min au-delà de 160°C.

- 2.5.a. *Quelle transition détecte-t-on sur la Figure 7a ? Quelle en est la température ? Quelle est la phase concernée ?*
- 2.5.b. *La même transition pour un PET massif se produit vers 65°C. L'écart provient probablement de la microstructure de la fibre. En considérant que la microstructure d'une fibre de PET est proche de celle d'une fibre de polyéthylène ou de polyamide, interpréter l'écart constaté.*
- 2.5.c. *Quelle transition détecte-t-on sur la Figure 7b ? Quelle en est la température (minimum du pic) ? Quelle est la phase concernée ?*
- 2.5.d. *Pourquoi ne peut-on pas utiliser une fibre de PET au-delà de 260°C ?*
- 2.5.e. *La présence de plusieurs pics sur la Figure 7b renvoie à plusieurs morphologies pour la phase concernée. Expliquer qualitativement pourquoi une différence de morphologie peut entraîner une différence de température de changement de phase.*

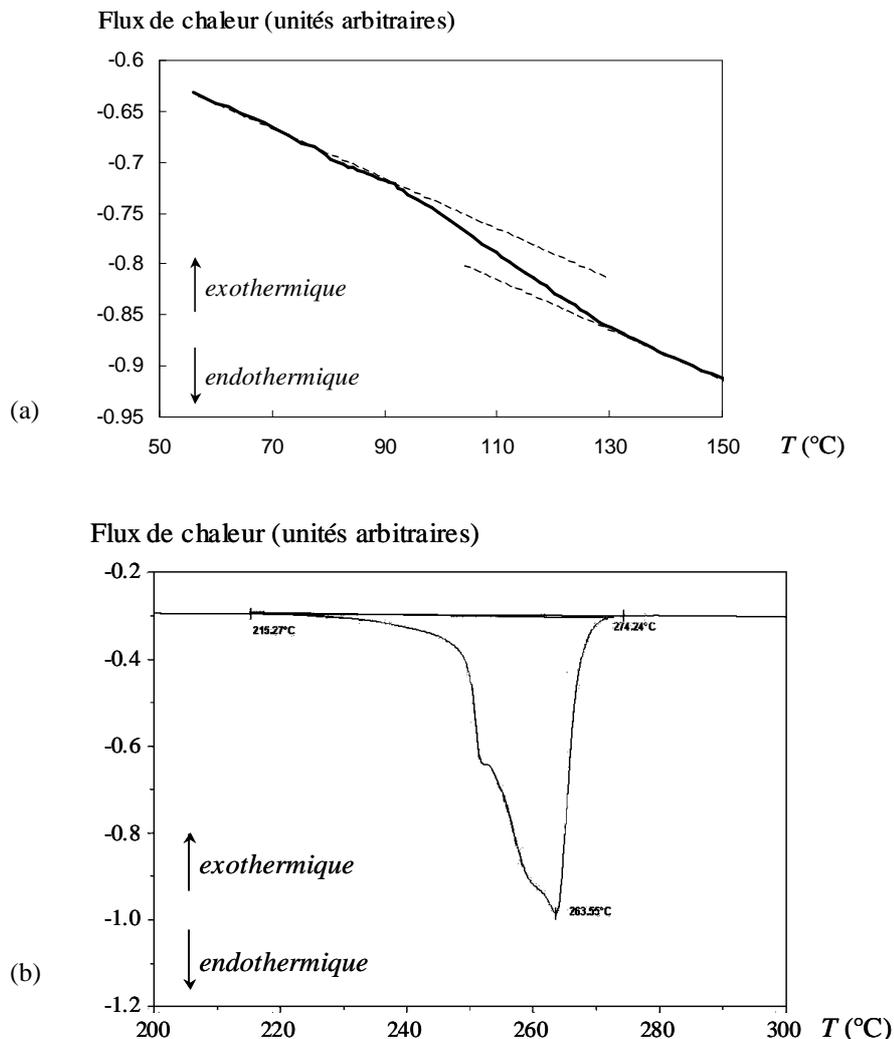


Figure 7 : Thermogramme obtenu par chauffage d'échantillons de fibres de PET. (a) Détail de la première transition ; (b) détail de la seconde transition

2.6 COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DE LA FIBRE (PETITES DEFORMATIONS)

La Figure 8 résulte d'un essai de spectrométrie mécanique par traction cyclique sur fibre, à une fréquence de 50 Hz et pour une vitesse de chauffage de 5 °C par minute.

- 2.6.a. Etant donné le diamètre de la fibre (18,4 μm), voyez-vous des précautions particulières à prendre pour réaliser ce type d'essai ?
- 2.6.b. Rappeler ce que représentent E' et $\tan \delta$. Quel est le type de comportement mécanique de la fibre dans ce domaine de température ?
- 2.6.c. La valeur de E' à basse température vous paraît-elle cohérente avec ce que vous savez de la microstructure de la fibre ?
- 2.6.d. A quel phénomène physique correspond la transition observée à la fois sur E' et $\tan \delta$? Comparer la température de transition relevée par spectrométrie mécanique avec la valeur relevée par calorimétrie.
- 2.6.e. La valeur de E' à 170°C vous paraît-elle cohérente avec ce que vous savez de l'état de la fibre à cette température ?
- 2.6.f. Attend-on une seconde transition sur E' en dehors du domaine de température testé ici ? Si oui, vers quelle température ? Aura-t-on augmentation ou diminution de E' et pourquoi ?

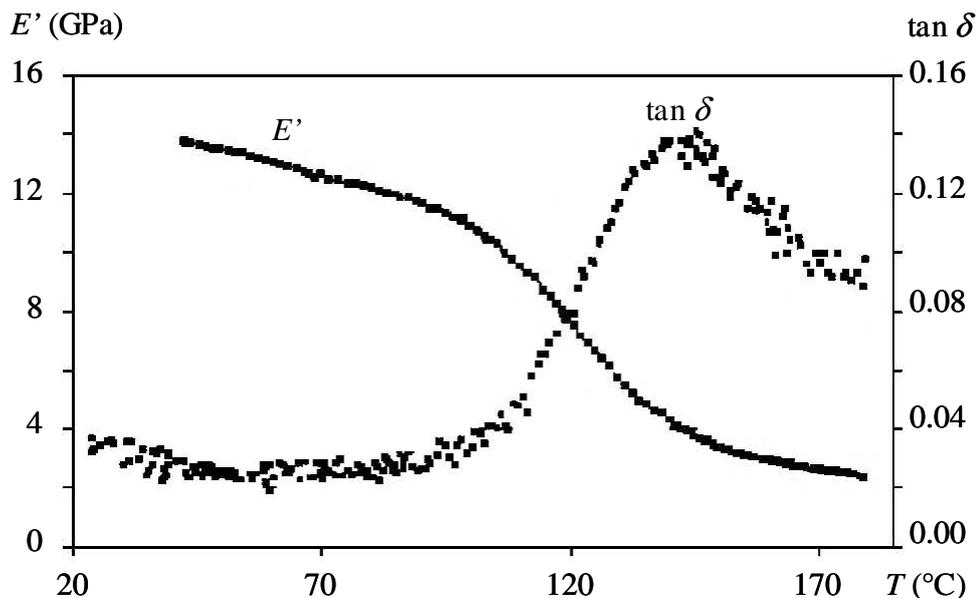


Figure 8 : Propriétés mécaniques de la fibre mesurées par spectrométrie mécanique en traction cyclique

Le Tableau 1 montre l'effet de la fréquence de sollicitation sur la température de transition (relevée pour la valeur maximale de $\tan \delta$).

- 2.6.g. En assimilant le temps caractéristique de relaxation à l'inverse de la fréquence de sollicitation, proposer une loi d'évolution de ce temps avec la température d'essai.
- 2.6.h. En traçant les données (soit au chauffage, soit au refroidissement) dans un diagramme judicieusement choisi, calculer l'énergie d'activation du processus physique sous-jacent.

TABLEAU 1 : TEMPERATURE DE TRANSITION EN FONCTION DE LA FREQUENCE DE SOLLICITATION, POUR UNE VITESSE DE CHAUFFAGE DE 5 °C/MIN.

fréquence de sollicitation f (Hz)	Température de transition au chauffage, T_1 (°C)	Température de transition au refroidissement, T_2 (°C)
5	132,9	128,3
20	137,0	132,6
50	141,6	136,9
100	144,5	141,1

2.7 COMPORTEMENT MECANIQUE DE LA FIBRE EN TRACTION

Des essais de traction uniaxiale sur fibres ont été effectués à la température ambiante et les résultats sont illustrés sur la Figure 9.

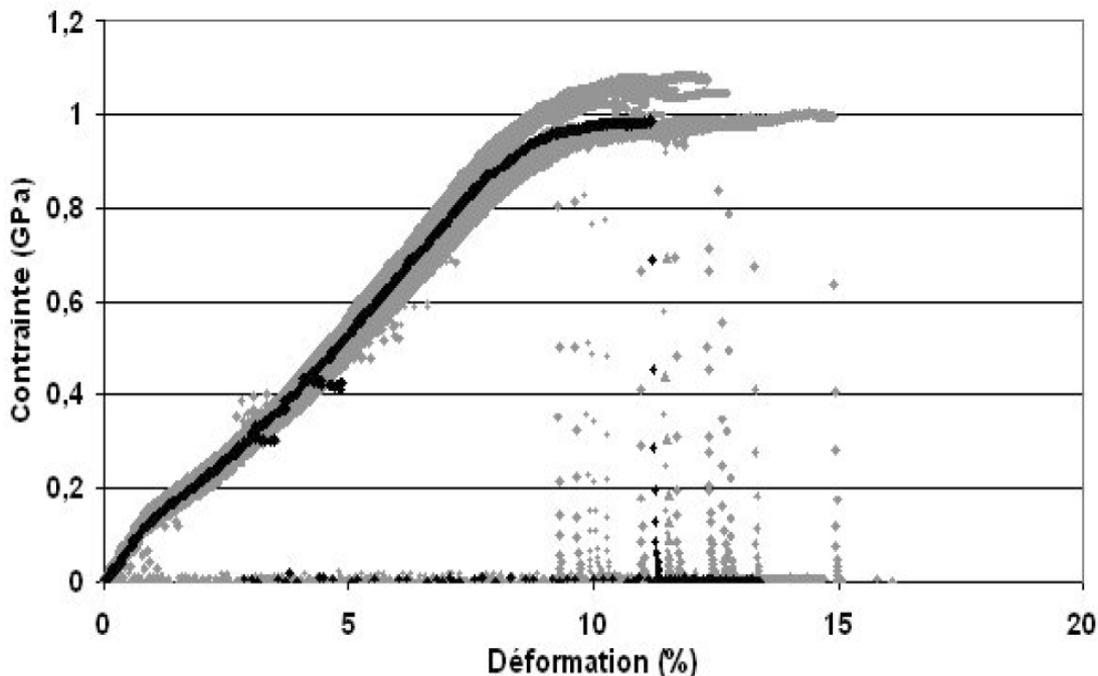


Figure 9 : Courbes de traction sur fibres unitaires à 20°C. La courbe noire représente une courbe « moyenne »

- 2.7.a. A quoi la brusque chute de contrainte correspond-elle ? A quoi pourrait-on attribuer l'origine de la dispersion de la déformation maximale atteinte ?
- 2.7.b. Situer le domaine d'élasticité et comparer la valeur du module d'Young à celle donnée par la spectrométrie mécanique.
- 2.7.c. A quel mécanisme physique peut-on attribuer le durcissement du matériau qui apparaît entre 3 et 8% environ d'allongement ?
- 2.7.d. La fibre est vendue par mèches de 391 fibres en moyenne, pour un effort à rupture de l'ordre de 9,7 daN (pour la mèche). Le produit étudié ici satisfait-il cette spécification ? (On détaillera les hypothèses faites). Pourquoi la contrainte à rupture est-elle bien plus élevée sur une fibre de PET que pour un PET « massif » ?

La sensibilité du comportement en traction vis-à-vis de la vitesse de sollicitation est montrée sur la Figure 10.

2.7.e. Quelle est la partie de la courbe la plus sensible à la vitesse de déformation ?

2.7.f. Quelle phase contrôle la déformation en fin d'essai ? Est-ce compatible avec l'effet de la vitesse de déformation, au vu des questions précédentes ?

2.7.g. Commenter la sensibilité à la vitesse de la fibre au vu des sollicitations attendues en service.

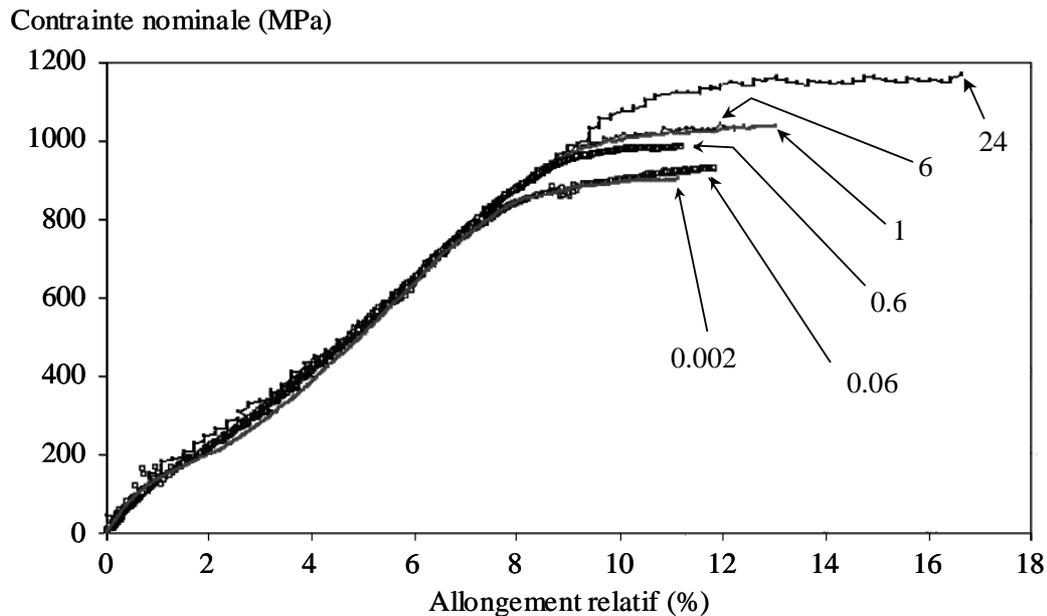


Figure 10 : Effet de la vitesse de sollicitation sur le comportement en traction d'une fibre unitaire de PET à la température ambiante. La vitesse de déformation imposée est indiquée (en % par seconde) au droit de chaque courbe

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

P. Daubeny, C.W. Bunn, C.J. Brown, *The crystal structure of polyethylene terephthalate*, Proceedings of the Royal Society of London (A), 1954, 226, p. 531.

C. Le Clerc, *Mécanismes microstructuraux impliqués dans la fatigue des fibres thermoplastiques*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006. En partenariat avec Michelin. Document disponible à l'adresse suivante : <http://pastel.paristech.org/2798/>

MATERIAUX POUR L'INGENIEUR : EXAMEN 2009-2010 (CORRIGE)

A.-F. GOURGUES-LORENZON

Les réponses sont en caractères droits. Des précisions complémentaires, non demandées à l'examen mais utiles pour le lecteur intéressé, sont données en *italiques*.

EXERCICE 1 : MOUSSES DE NICKEL POUR BATTERIES DE VEHICULE ELECTRIQUE**1.1 MICROSTRUCTURE DE LA MOUSSE**

- 1.1.a.* La figure de gauche présente une image à fort relief. Elle a été obtenue par microscopie électronique à balayage. L'image de droite présente nettement moins de relief, elle a été obtenue soit par microscopie optique, soit par microscopie électronique à balayage (en l'occurrence, ici, par microscopie optique).
- 1.1.b.* On relève la taille des cellules (l'une d'entre elles est cerclée en pointillés noirs sur la figure de gauche) : typiquement, 300 à 500 μm . La deuxième est la largeur d'un brin, typiquement, 50 à 100 μm (cercle blanc au centre de la figure de gauche). La troisième est à la fois l'épaisseur de la paroi des brins et la taille des grains, typiquement, 10 μm . Elle est bien visible sur la figure de droite.
- 1.1.c.* Un brin creux présente, pour une masse donnée, une rigidité et une résistance mécanique supérieure à celle d'un brin plein. C'est intéressant pour minimiser la masse de la mousse, à propriétés mécaniques (résistance ou rigidité) fixée.

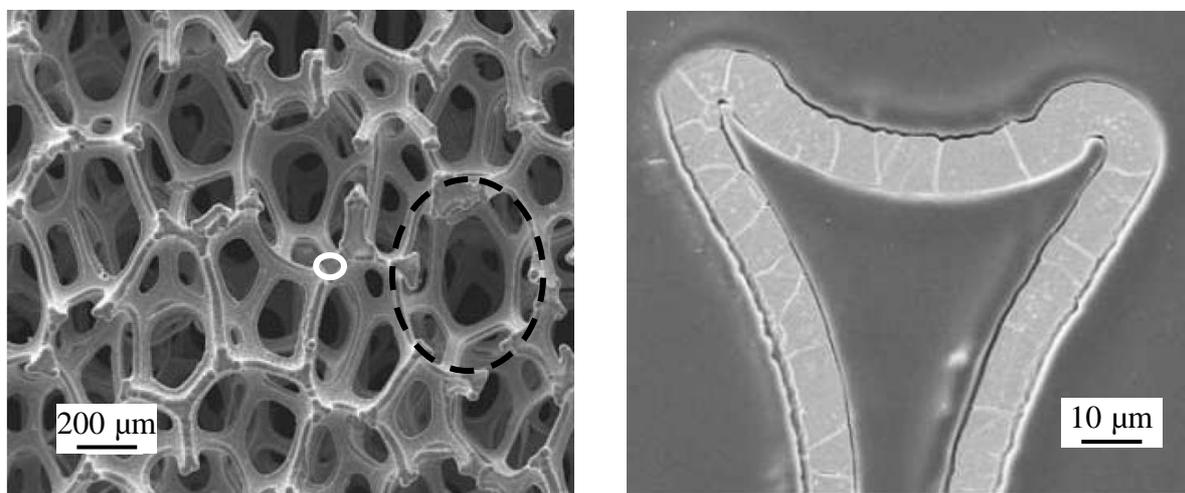


Figure 1 de l'énoncé (annotée) : Vue générale de la mousse (à gauche) et vue en coupe d'une partie d'un brin (à droite)

1.2 PROPRIETES MECANIQUES DE LA MOUSSE

- 1.2.a.* La batterie étant fixée sur un support, elle aura sans doute des charges très modérées à supporter. Comme le suggèrent les questions suivantes, on privilégie la capacité de déformation.

- 1.2.b. Après électrolyse, la mousse a une résistance élevée mais une très faible capacité de déformation (environ 2%). Après pyrolyse, la capacité de déformation a augmenté (environ 4%) au détriment de la résistance mécanique (2 MPa au lieu de 4,5 MPa). Après recuit, la capacité de déformation est encore plus élevée (8% environ) pour une faible diminution de la résistance mécanique (environ 20%).
- 1.2.c. Juste après le dépôt, la mousse est fragile : la rupture est brutale. On ne peut donc pas l'utiliser dans cet état.
- 1.2.d. Après pyrolyse, la rupture est moins brutale et la capacité de déformation a augmenté. Il est cependant préférable de l'augmenter encore par le recuit.

1.3 RECUIT FINAL DE LA MOUSSE

- 1.3.a. D'après le chapitre sur le durcissement des alliages métalliques, plus le grain est petit, plus la limite d'élasticité est élevée. Cet effet est décrit par la loi de Hall-Petch : la contrainte d'écoulement est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la taille de grains (loi représentée par une droite sur la Figure 3). Physiquement, les joints de grains sont des obstacles au glissement des dislocations, qui assure la déformation plastique dans ces matériaux.
- 1.3.b. Le nickel massif et le feuillard d'épaisseur 10 μm suivent très bien la loi de Hall et Petch.
- 1.3.c. Pour les mousses à gros grains, la taille des grains est au moins aussi élevée que l'épaisseur de paroi des brins. Pour les feuillards d'épaisseur 50 μm , la taille des grains excède l'épaisseur du feuillard. Dans ces deux cas, le matériau est formé de grains « aplatis » avec un seul grain dans l'épaisseur. Chaque grain contient des surfaces libres, qui ne font pas obstacle de la même manière que les joints de grains au glissement des dislocations. On dit que « la plasticité s'échappe par les surfaces libres ».
- 1.3.d. Lorsque la taille de grains est de l'ordre de l'épaisseur du produit, la croissance des grains (pilotée par l'élimination des joints de grains) ne peut plus se faire que perpendiculairement à la surface libre. Elle donne donc lieu à une élimination moindre d'interfaces, puisque les surfaces libres demeurent. Ce sont de véritables « surfaces libres » puisqu'elles ne sont pas oxydées.

1.4 MODES DE RUPTURE DES MOUSSES

- 1.4.a. 600°C est une température élevée pour le nickel, il faut impérativement penser à la tenue en fluage. *Note : la température de fusion du nickel est donnée dans la table périodique des éléments (cf. chapitre Introduction, structure, défauts).*
- 1.4.b. La Figure 4 montre une rupture intergranulaire. Comme souvent en fluage, le point faible de la microstructure est le joint de grains.
- 1.4.c. La rupture illustrée sur la Figure 5 fait également penser que les joints de grains pourraient être fragiles à la température ambiante.

EXERCICE 2 : FIBRES THERMOPLASTIQUES POUR RENFORTS PNEUMATIQUES

2.1 SOLLICITATIONS IMPOSEES A LA FIBRE

- 2.1.a. Comme évoqué dans la séance de TD consacrée à la fatigue des élastomères, le pneumatique assure le contact entre le véhicule et la route. Il doit résister à des sollicitations de traction et de cisaillement, notamment en fatigue.
- 2.1.b. On attend d'une fibre pour renforcement de pneumatique : une résistance mécanique élevée, une rigidité élevée, une masse la plus faible possible et un coût le plus bas possible.

2.2 CAS PARTICULIER : LES FIBRES POLYMERES.

- 2.2.a Les fibres de renfort sont principalement sollicitées en traction monotone et en fatigue. Une fibre polymère telle que le polyester est à bas coût. Sa densité est faible, sa rigidité peut être élevée (*cf. chapitre sur le renforcement des composites par des fibres*).
- 2.2.b. Un polymère thermoplastique peut être mis en forme à l'état fondu. Il est également recyclable : on peut le remettre en forme sans dégrader excessivement la molécule (c'est impossible pour un thermodurcissable). Les polymères thermoplastiques sont généralement moins chers que les polymères thermodurcissables.
- 2.2.c. Le PET étant un polymère thermoplastique semi-cristallin, on peut faire fondre la phase cristalline pour mettre en forme le polymère à l'état de fluide visqueux. *On ne parle pas de mise en forme à l'état caoutchoutique : comme un « élastique » le matériau reprendrait sa forme initiale après déchargement...*
- 2.2.d. A la température ambiante on s'attend à trouver : de la phase amorphe (*il y en a toujours dans un polymère*) et de la phase cristalline qui assure la résistance mécanique de la fibre (*cf. chapitre sur le renforcement des composites*).
- 2.2.e. La phase amorphe subira une transition vitreuse tandis que la phase cristalline peut fondre (au chauffage) ou cristalliser (au refroidissement).

2.3 LE CRISTAL DE PET

- 2.3.a. D'après le chapitre sur la cristallographie, le PET cristallise dans le système triclinique (trois angles différents de 90° , trois arêtes de la maille de longueurs différentes).
- 2.3.b. Le motif associé à la maille est dessiné sur la Figure 2 de ce corrigé. C'est en fait, d'après le chapitre sur le renforcement des composites, une unité constitutive, également rappelée dans la Figure 2 de ce corrigé. La maille possède un motif en propre, soit 10 atomes de carbone, 4 atomes d'oxygène et 8 atomes d'hydrogène.

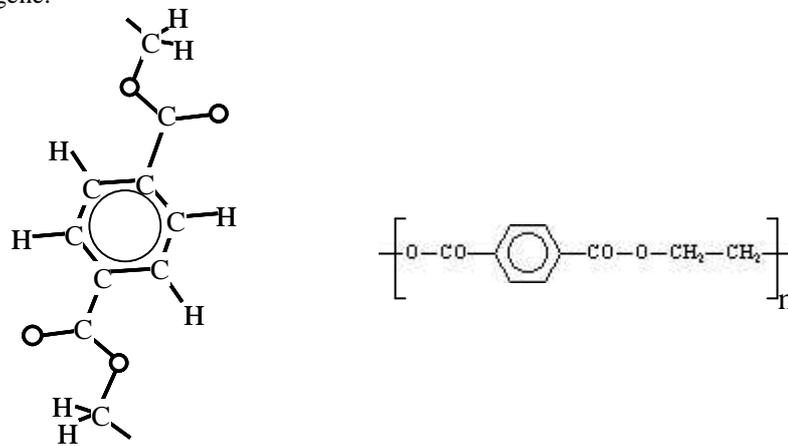


Figure 2 (partiellement tirée de la figure 6 de l'énoncé) : Motif de la maille conventionnelle du PET (à gauche) et formule chimique du PET (à droite)

2.3.c. La masse totale d'une maille vaut :

$$M_{\text{maille}} = \frac{10 M_C + 4 M_O + 8 M_H}{N_A} \text{ avec } N_A \text{ le nombre d'Avogadro, soit } M_{\text{maille}} = 3,19 \cdot 10^{-22} \text{ g.} \quad [1]$$

Le volume de la maille, donné par la formule de l'énoncé, vaut $V = 0,213 \text{ nm}^3$.

La masse volumique du cristal de PET (*considéré comme infini, nous verrons cependant que c'est loin d'être le cas*) vaut le rapport entre la masse et le volume de la maille, soit environ $1,50 \text{ g.cm}^{-3}$.

2.3.d. A l'aide des paramètres de maille dans la direction *a* et dans la direction *b* on trouve que la cristallite contient en moyenne 10,3 chaînes dans la direction *a* et 11,6 chaînes dans la direction *b*. Comme les molécules sont, de plus, repliées dans la direction *c*, il y a donc très peu de chaînes dans chaque cristallite. *Ceci est conforme au schéma du chapitre sur le renforcement des composites.* Dans un sphérolite, il y a beaucoup plus de chaînes dans les directions *a* et *b* que dans la direction *c*.

2.4 MICROSTRUCTURE DE LA FIBRE DE PET

2.4.a. La périodicité est légèrement supérieure à la taille des cristallites dans les directions *a* et *b* (*et sans doute c d'après le cours sur la microstructure des polymères*). Il s'agit probablement de la longue période (somme de l'épaisseur d'une cristallite et de l'épaisseur de la zone amorphe). A noter que les dimensions de la cristallite sont similaires dans les trois directions de l'espace.

2.4.b. Le taux de cristallinité peut être estimé en divisant la taille moyenne d'une cristallite par la longue période. On trouve, selon qu'on considère la direction *a* ou la direction *b* : 34,5% et 48,2% respectivement. Ces valeurs sont en accord raisonnable avec la valeur trouvée par calorimétrie. La calorimétrie fournit cependant un taux massique, mesuré sur l'ensemble du volume d'un échantillon, tandis que les valeurs approximatives donnent des taux « linéiques » qui ne tiennent pas compte, notamment, de la direction *c*.

2.5 TEMPERATURES CARACTERISTIQUES DU POLYMER DE LA FIBRE

La Figure 2 montre deux détails d'un thermogramme obtenu par une méthode calorimétrique (calorimétrie différentielle à balayage) sur des échantillons de fibre. La vitesse de chauffage est de 5°C par minute jusqu'à 160°C et de 10°C/min au-delà de 160°C.

2.5.a. La Figure 7a montre la transition vitreuse, qui se produit vers 110°C et concerne la phase amorphe.

2.5.b. La même transition pour un PET massif se produit vers 65°C. Dans la microstructure des fibres (*chapitre sur le renforcement des matériaux*), on trouve de la phase amorphe « non orientée » (semblable à celle qu'on trouverait dans un PET massif) et de la phase amorphe orientée (molécules déjà étirées). Cette dernière a peut-être une transition vitreuse à une température plus élevée, du fait qu'elle est « confinée » par le reste de la microstructure.

2.5.c. La Figure 7b montre un pic endothermique qui correspond à la fusion de la phase cristalline. Celle-ci se produit vers 263°C.

2.5.d. Au-delà de 260°C le PET est à l'état de fluide visqueux. On ne peut donc pas l'utiliser dans cet état (*à part, bien sûr, pour le mettre en forme*).

2.5.e. *De par la loi de Gibbs-Thomson*, plus un cristal est petit, plus il est instable du fait de l'énergie d'interface élevée qu'il stocke (par rapport à son volume). Il fond donc plus facilement, c'est-à-dire, pour une vitesse de chauffage donnée, à plus basse température. Une cristallite plus grosse fondra à une température plus élevée.

2.6 COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DE LA FIBRE (PETITES DEFORMATIONS)

2.6.a. Il faut appliquer des charges très faibles et éviter de mettre la fibre en compression. *Il faut également la maintenir dans la machine sans casser au niveau des mors, ce qui est difficile. La fibre est sans doute également sensible à son environnement chimique (la distance de diffusion à parcourir par une espèce donnée est très courte : 9 μm pour gagner le cœur de la fibre).*

2.6.b. *E'* est le module réel, *tan δ* est un facteur de perte (*cf. TD sur le comportement mécanique des polymères*). Au vu du facteur de perte élevé, la fibre présente un comportement viscoélastique.

- 2.6.c. A basse température la valeur de E' est d'environ 14 GPa. C'est élevé pour un polymère semi-cristallin, du fait que les chaînes moléculaires sont orientées dans l'axe de la fibre, les liaisons covalentes interviennent davantage que dans un PET massif.
- 2.6.d. On a affaire à la transition vitreuse. La température de transition est d'environ 120°C (point d'inflexion sur la courbe du module en fonction de la température). Elle est proche de celle mesurée par calorimétrie.
- 2.6.e. A 170°C, la phase amorphe est caoutchoutique et ne participe plus guère à la rigidité de la fibre. On retrouve un module de polymère thermoplastique « massif » (quelques GPa). *La phase cristalline assure la rigidité ; au vu des valeurs encore élevées du module, la phase cristalline n'a sans doute pas fondu.*
- 2.6.f. On attend la fusion de la phase cristalline, qui devrait faire chuter le module réel. Cette fusion devrait intervenir vers 260°C, d'après les questions précédentes. Le module serait alors caractéristique de celui d'un polymère amorphe à l'état de fluide visqueux (zone d'écoulement).
- 2.6.g. L'inverse de la fréquence représente un « temps de réponse » accordé au matériau pour relaxer son énergie potentielle ; Cette relaxation étant un processus thermiquement activé, on peut proposer une loi d'Arrhénius pour représenter ces données :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{avec } \tau \text{ le temps de relaxation, } Q \text{ l'énergie d'activation et } \tau_0 \text{ une constante.} \quad [2]$$

- 2.6.h. On peut alors tracer $\ln(\tau)$ en fonction de $1/T$, en prenant soin de mettre la température en Kelvin. On trouve le graphe de la Figure 3 de ce corrigé. La pente du graphe vaut $(-Q/R)$, ce qui conduit à $Q = 354$ kJ/mol pour la courbe tracée avec les données de chauffage et 321 kJ/mol pour la courbe tracée avec les données de refroidissement. *Ces deux valeurs sont (heureusement) relativement proches.*

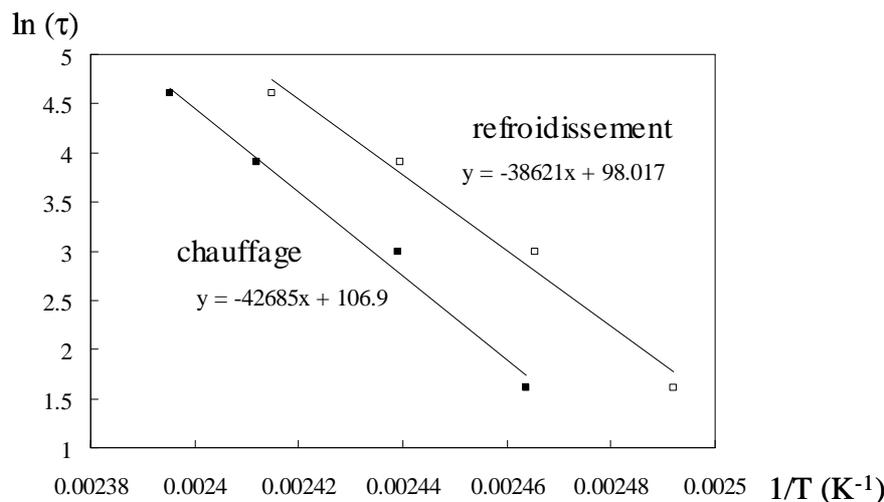


Figure 3 : Logarithme népérien du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température. Les droites mettent en évidence une loi d'Arrhénius

2.7 COMPORTEMENT MECANIQUE DE LA FIBRE EN TRACTION

- 2.7.a. La brusque chute de contrainte correspond à la rupture de la fibre. La dispersion de la déformation maximale atteinte pourrait être due à une dispersion de la distribution des défauts qui conduisent à la rupture.
- 2.7.b. Le domaine d'élasticité est situé au tout début de la courbe (entre 0 et 1% d'allongement environ). En prenant le point (0,41% ; 102 MPa) on trouve un module de 14,7 GPa, cohérent avec celui donné par la spectrométrie mécanique (environ 14 GPa).
- 2.7.c. Pour un allongement compris entre 5 et 8%, on peut envisager un étirage des molécules de la phase amorphe, qui devient alors majoritairement orientée. Les molécules étant alignées selon l'axe de la fibre, celle-ci est difficile à déformer, d'où le durcissement observé.

- 2.7.d. En faisant l'hypothèse que chaque fibre supporte l'effort total divisé par le nombre de fibres (pas de couplage mécanique entre les fibres de la mèche) et que la première fibre à casser entraîne la rupture de toute la mèche, on trouve une contrainte de 933 MPa par fibre, ce qui est inférieur à la contrainte à rupture des fibres isolées. Sous ces hypothèses, la mèche satisfait la spécification. *Ici encore, l'alignement des molécules dans la direction de la fibre assure une contrainte à rupture bien plus élevée que dans un polymère massif.*
- 2.7.e. C'est la partie finale de la courbe (plateau aux fortes contraintes) qui est la plus sensible à la vitesse de déformation.
- 2.7.f. En fin d'essai, la déformation est contrôlée par la phase amorphe orientée. C'est bien le comportement de la phase amorphe qui est sensible à la vitesse de déformation (viscoélasticité). De plus, cette phase amorphe s'est orientée du fait de la déformation depuis le début de l'essai. *On remarque que plus on déforme vite, plus la déformation à rupture est élevée. Ceci pourrait être dû à un échauffement important de la fibre au cours de la déformation.*
- 2.7.g. La sollicitation mécanique d'un pneumatique est rapide, dans un domaine de vitesse de déformation où, en cas de grande déformation (choc sur un obstacle, par exemple), la fibre est à la fois résistante et très déformable, ce qui est un bon moyen de prévenir sa rupture.