

**ANALYSE RAMAN DES CONTRAINTES DE FIBRES DE CARBONE
DANS DES MATRICES EPOXY « INDUSTRIELLES » MISES EN TENSION**

**RAMAN MEASUREMENT OF THE CARBON FIBRES STRESS WITHIN
INDUSTRIAL EPOXY MATRICES UNDER CONTROLLED TENSILE STRAIN**

Ph. Colomban*, J. Mathez*, J. Tschiember* et P. Pérès**

*Groupe des Nanophases et Solides Hétérogènes
LADIR-UMR7075 CNRS & Université Pierre et Marie Curie
2 rue Henry Dunant, 94320 Thiais
colomban@glvt-cnrs.fr

**EADS Launch Vehicules
Avenue du Général Niox, BP11, 33165 St Médard en Jalles Cedex

RESUME

Deux composites « industriels », unidimensionnels, associant des fibres de carbone IM7 (« mal cristallisées ») et des matrices époxy (polymérisée thermiquement ou par irradiation) ont été analysées par micro-spectrométrie Raman. La fluorescence d'une des matrices limitant la profondeur d'investigation, différentes stratégies pour recueillir des informations sur l'état de contrainte des fibres ont été appliquées : analyse de fibres et de fragments affleurants, fibres s'enfonçant dans la matrice... La loi d'extensométrie a été déterminée sur mono-filament soumis à des niveaux d'allongement croissants ($S \sim -4.5 \text{ (}^{C-C} \text{sp}^{2/3})$ et $-5.2 \text{ (}^{C-C} \text{sp}^2) \text{ cm}^{-1}/\% \pm 0.3$). Les fibres affleurant la surface ont été analysées tant que l'épaisseur de matrice le permettait, sur des composites polis, sans ou sous allongement imposé (< 1.5%). Les niveaux de contrainte et les profils/longueurs de rechargement dans chaque composite et leur évolution en tension sont comparés. La méthodologie d'analyse d'échantillons industriels est discutée.

ABSTRACT

Two IM7 fiber reinforced epoxy matrix composites (A and B), both processed according industry requirements have been analyzed by Raman micro-spectrometry whatever the bad crystallinity of these fibers. Matrix A is polymerized by thermal treatment. B-matrix is radical-polymerized under γ irradiation. Various strategies of analysis are applied in order to overcome the limited translucency range, or even opacity, of the matrices preventing a in-depth-focusing of the laser beam: study of fragments, semi-infinite or long fibers near the surface, or sinking down into the matrix... The extensometry law has been measured using single fiber submitted to different level of strain ($S \sim -4.5 \text{ (}^{C-C} \text{sp}^{2/3})$ et $-5.2 \text{ (}^{C-C} \text{sp}^2) \text{ cm}^{-1}/\% \pm 0.3$). Near-surface fibers has been studied in A and B composites loaded at different level of strain (up to 1-1.5%). The load transfer length and profile have been determined. Finally the different ways to obtained information on "industrial" composite are discussed.

MOTS CLES : FIBRE C, EPOXY, RAMAN, EXTENSOMETRIE, PROFIL DE RECHARGEMENT

KEYWORDS : C FIBER, EPOXY, RAMAN, EXTENSOMETRY, LOAD TRANSFER PROFILE

INTRODUCTION

La spectroscopie Raman permet non seulement d'identifier les phases présentes dans des matériaux, leurs structures..., mais aussi de mesurer (quantitativement) le niveau des contraintes des phases présentes. En effet, l'allongement macroscopique d'un solide se répercute au niveau des liaisons chimiques et les nombres d'ondes Raman sont décalés (Colomban, 2002). Il est cependant nécessaire que le spectre utilisé comme sonde soit suffisamment intense et représentatif du système. En outre la puissance du laser doit rester suffisamment faible pour ne pas induire un décalage thermique non contrôlé des nombres d'onde, l'élévation de température comme les contraintes décalant les modes de vibration (Gouadec et al., 2001). Ce type de mesures a déjà été conduit sur de nombreux composites « modèles » associant des fibres « modèles » (haute cristallinité garante d'un spectre intense et de raies de faible largeur) et des matrices époxy « modèles » (bien transparentes) (Galiotis, 1993 ; Beyerlein et al., 1998 ; Young, 1994 ; Van de Heuvel et al., 1997). Récemment cette méthode a été appliquée à des composites à matrice métallique ou céramique, sans recourir à des échantillons modèles (Gouadec et al., 2000 ; Gouadec et al., 2001 ; Wu et al., 1997), bien que la transparence de ces matrices soit faible ou nulle.

Dans ce travail nous considérerons deux composites « industriels » à matrices époxy (notées A et B, élaborées respectivement par polymérisation thermique catalysée et radicalaire sous irradiation γ) renforcés par des fibres de carbone répondant à un bon compromis prix/performance mais « mal-cristallisées », des IM7 au spectre Raman très large, a priori peu favorable à ce type de mesure.

Au travers de ces deux exemples, nous essayerons de définir la meilleure méthodologie pour analyser des matériaux « industriels ». Dans un premier temps nous établirons la loi de proportionnalité entre l'allongement imposé à une fibre tendue et le décalage résultant des différents modes Raman utilisables comme sonde. Nous analyserons ensuite les contraintes résiduelles de fibres affleurantes ou insérées dans la matrice en nous attachant à sélectionner le mode Raman le plus approprié à la mesure. Les perturbations provoquées par l'élévation en température sous illumination laser seront étudiées afin de définir les paramètres Raman de référence d'une fibre libre de contrainte. Enfin des mesures seront effectuées sur des composites soumis à un allongement imposé en considérant différentes configurations de fibres (fragments courts ou semi-infinis, fibres longues, ...).

EXPERIMENTAL

Echantillons : les échantillons se présentent sous forme de plaques 1D. Les échantillons sont polis sur une face puis découpés à la scie de précision STRUERS diamant en baguettes de 20mm de long pour une section de 2mm², afin que l'effort maximal applicable en traction par notre dispositif puisse conduire à un allongement proche de la limite de rupture des fibres (~1.7%).

Les fibres IM7 ensimée et désensimée, irradiées ou non ont été collées sur cadre-support celluloïd comme décrit dans la référence (Gouadec et al., 1998). Le cadre est ensuite collé sur les mini-mors du dispositif de mise-en-tension, puis coupé juste avant l'expérience. Le contrôle de l'allongement est effectué optiquement à partir de marques peintes sur le composite ou la fibre.

Analyse Raman : les mesures ont été faites principalement avec la raie violette (457,9nm) d'un laser Ar⁺-Kr⁺ pouvant délivrer différentes raies. Le spectrographe est un Dilor XY à double monochromateur et détection par détecteur mosaïque CCD illuminé par l'arrière et refroidi à 140K par de l'azote liquide. On réduit la zone de travail du CCD à 1024x20 (ou 50) afin de diminuer au maximum le bruit électronique. Une lampe à

mercure est placée dans la chambre objet comme référence absolue (pic apparaissant à 1596.5 cm^{-1}). Compte-tenu du nombre de pixels (mesure à $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$), de la dérive du zéro et de la procédure de décomposition des spectres $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ l'erreur maximale est de $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$. L'incorporation de la référence absolue et une procédure standardisée de décomposition permet d'abaisser l'incertitude à $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Mise en tension des fibres, contrôle des puissances d'illumination : la procédure a été décrite dans les références (Gouadec et al., 1998, ib. 2002).

Mise en tension des composites : le dispositif de sollicitation d'éprouvettes en traction / compression a été réalisé au laboratoire. La charge maximale est de 400Kg. Un capteur de déplacement de type inductif au noyau solidaire du mors mobile permet de contrôler les vitesses de traction entre $4 \mu\text{m}$ et 4 mm/min . La machine a deux mors, l'un fixe à 3 degrés de liberté, l'autre mobile à 2 degrés de liberté. La course maximale est de 65mm. Deux plaques de laiton ont été fixées aux mors (Figure 1) pour abaisser à 10mm la distance minimale de travail afin de pouvoir coller avec une araldite rapide le composite sur une surface suffisante (séchage 1 heure à 80°C). Le déplacement des mors a été calibré en contrôlant au microscope le déplacement effectif. La loi tension/déplacement est bien linéaire.

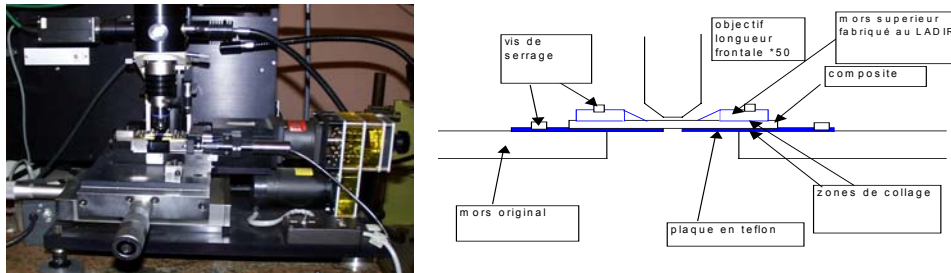


Figure 1 : Dispositif et schéma de traction sous microscope Raman.
Tension/compression device under Raman microscope and schematic.

RESULTATS

ANALYSE DES MATRICES

La Figure 2 montre le spectre Raman de la matrice B obtenue par polymérisation radicalaire dans le domaine $750\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$. A faible puissance ($<0.3 \text{ mW}$) un bon spectre est obtenu. On reconnaît le massif large de déformation des cycles aromatiques vers 825 cm^{-1} , les pics fins des modes d'élongation $\nu \text{ C-O}_{\text{ar}}$ et de déformation $\delta \text{ C-H}_{\text{ar}}$ (9a selon la notation de Wilson) vers $1100\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$, les modes $\delta \text{ CH}_2$ vers 1250 et $\delta \text{ CH}_3$ vers 1450 cm^{-1} ainsi que le pic (8a) $\nu \text{ C-C}_{\text{ar}}$ vers 1620 cm^{-1} . Par contre une forte fluorescence empêche l'analyse de la matrice « thermique » A. L'examen des fibres au-travers de cette matrice A sera donc difficile, voire impossible.

ANALYSE DES FIBRES

La figure 2 montre un spectre d'une fibre IM7 décomposé en ses différentes composantes. Il est important de noter qu'une décomposition n'est pas totalement univoque. Elle dépend du modèle vibrationnel choisi : nombre de composantes, largeurs, forme. La décomposition doit rester stable avec seul un décalage des nombres d'onde avec la contrainte appliquée. Les spectres sont décomposés sur la base d'une composante vers 1380 cm^{-1} notée « 3 » sur la Figure 2, correspondant aux liaisons C-C hybridées $\text{sp}^{2/3}$, située en surface des cristallites « graphitiques », d'une composante vers 1600 cm^{-1} (5)

correspondant aux liaisons sp^2 des cristallites « graphitiques », une composante vers 1500cm^{-1} (4) attribuée aux liaisons sp^2 liées à d'autres atomes (e.g. O) et des composantes vers $1100\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ (1,2) attribuées aux liaisons sp^3 hydrogénées. Par rapport à des fibres bien cristallisées comme les FT700, les M46J... les fibres IM7 présentent des composantes larges, peu propice à l'extensométrie Raman. Il a été vérifié que l'irradiation ne modifiait pas le spectre Raman.

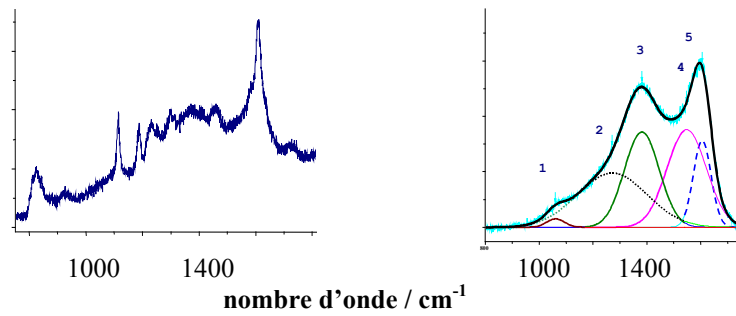


Figure 2 : Spectre Raman de la matrice B et d'une fibre IM7 (457.94nm, 0.25mW).
B-matrix and IM7 fiber Raman spectrum.

La première étape est de contrôler le déplacement du nombre d'onde en fonction de la puissance du laser. La Figure 3 montre la variation mesurée pour la raie $sp^{2/3}$ excitée en violet (457.94nm). La puissance de 1,5mW pour un spot de $1\mu\text{m}^2$ apparaît être le seuil au delà duquel la dérive thermique doit être soustraite. Pour la raie sp^2 , le seuil est encore réduit ($<0.5\text{mW}$).

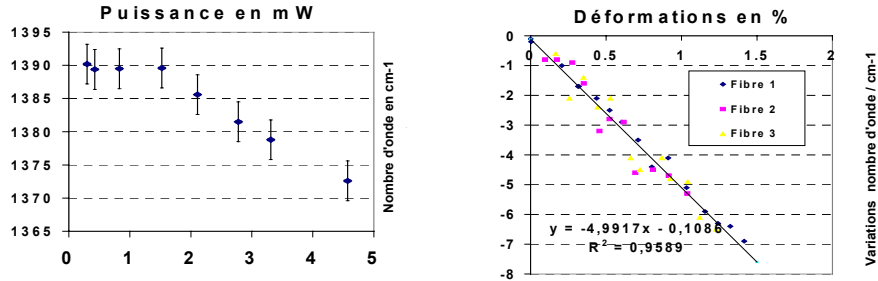


Figure 3: Mesure de la dérive du nombre d'onde de la raie $sp^{2/3}$ en fonction de la puissance ($\lambda = 457.94\text{nm}$, spot $\sim 1\mu\text{m}^2$) et calibration de la loi d'extensométrie d'allongement pour la raie sp^2 de 3 fibres IM7.
 $sp^{2/3}$ peak wavenumber shift vs laser illumination power and strain extensometry law recorded with the sp^2 probe for 3 IM7 fibers.

DETERMINATION DE LA LOI D'EXTENSOMETRIE : $\Delta\nu = S\Delta\varepsilon$

Les mesures sont faites sous différents niveaux d'allongement imposé. La moyenne est calculée sur plusieurs lots de fibres (3 à 5, typiquement). Avec la décomposition à largeur de bande constante présentée Figure 2, pour la raie $sp^{2/3}$ $S = -4.55 \pm 0.65 \text{ cm}^{-1}$ tandis que pour la raie sp^2 $S = -5.30 \pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$. Des exemples de configurations (fragment de fibre, fibre s'enfonçant dans la matrice) sont montrés Figure 4. La comparaison des mesures faites à différentes puissances laser sur des fragments de

fibres affleurantes confirme que la raie $sp^{2/3}$ est peu sensible à la puissance d'illumination dans la gamme utilisée. L'écart est de l'ordre de grandeur de la précision ($\sim 1\text{cm}^{-1}$) alors

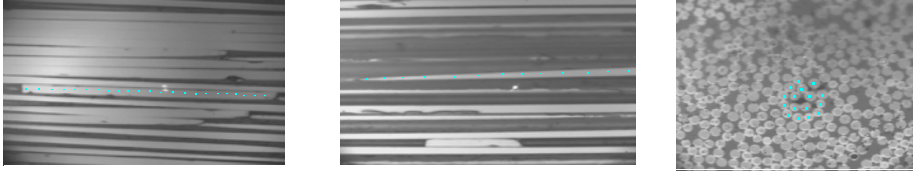


Figure 4: Surfaces polies parallèlement (composites A, à gauche et B, au centre) et perpendiculairement (A) aux fibres (diamètre fibre $\sim 8-10\mu\text{m}$). Noter les exemples de configurations « fragment de fibre » (composite A, à gauche) ou de « fibre s'enfonçant dans la matrice » (composite B, au centre).

Composite sections polished parallel (A and B composites) and perpendicular (A) to the fiber direction. Note the fiber fragment (A, left) and fiber sinking down under matrix (B, center) configurations.

que pour la raie sp^2 une dérive thermique de près de 3cm^{-1} est observée entre les deux niveaux de puissance laser utilisés. Cet écart reste cependant inférieur à celui observé pour une fibre isolée dans l'air ($\sim 4-5\text{cm}^{-1}$), ce qui indique un meilleur transfert thermique en présence de la matrice. Les valeurs mesurées pour les différentes fibres sont variables, surtout pour le composite à matrice A, mais elles restent \sim constantes le long d'une même fibre. Ceci prouve que la valeur mesurée est bien une caractéristique de la fibre. Cette valeur est bien sûr perturbée par le fait que les longueurs de rechargement sont beaucoup plus longues que l'épaisseur de matrice restant autour de la fibre. Aussi, pour une comparaison des deux matrices nous considérerons des fibres affleurantes dans des configurations comparables : fragments de fibre affleurantes de longueur similaire, fibres s'enfonçant graduellement dans la matrice (Figure 4).

La comparaison des nombres d'onde mesurés le long de fragments de fibre dans les deux matrices A et B en utilisant les raies sp^2 et $sp^{2/3}$ est donnée Tableau 1. Les puissances d'illumination sont légèrement différentes, 1,5 (A) et 1,8mW (B) ce qui devrait décaler les nombres d'onde mesurés dans B vers le bas. Or on observe comme le montraient déjà les mesures d'autres fibres « isolées » que les valeurs dans la matrice B sont supérieures. En comparant ces résultats aux mesures sur fibres libres, on voit que les fibres sont en compression dans le composite B obtenu par polymérisation radicalaire ($\sim 4,5 \pm 1\text{GPa}$). Dans le composite A les valeurs sont légèrement supérieures à celles de la fibre libre, mais le décalage reste faible si l'on tient compte de l'effet de thermostat.

P = 1,8 mW	Fibre isolée	composite B 3539
Nombre d'onde (cm^{-1})	1590	1598
Déformation (%)	0	-1.55 +/- 0.5
P = 1,5 mW	Fibre isolée	composite A E3R2
Nombre d'onde (cm^{-1})	1592	1595
Déformation (%)	0	-0.60 +/- 0.4

Tableau 1 : Comparaison des niveaux moyens d'allongement mesurés pour des fragments isolés de fibres.

Comparison of the mean strain measured for fiber fragments.

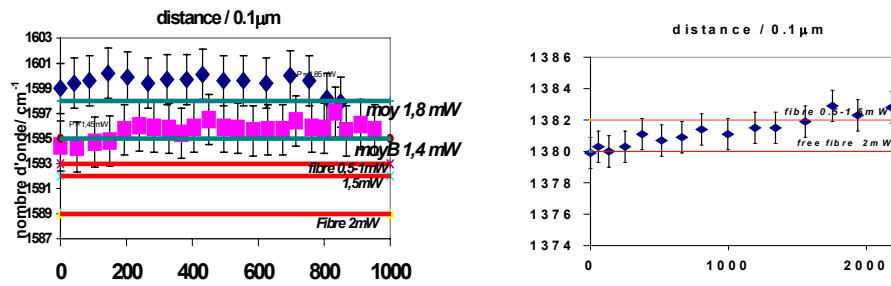


Figure 5 : A gauche, variation du nombre d’onde de la raie sp^2 le long d’une fibre depuis son extrémité (matrice A) pour deux puissances d’illumination (1,5 et 1,9mW). Les trois droites du bas indiquent respectivement les valeurs moyennes pour plusieurs fibres illuminées sous 2, 1,5 et 0,5 mW. Les deux droites supérieures donnent les valeurs moyennes pour 1,4mW (carrés) et 1,8mW (losanges) respectivement. A droite, évolution des nombres d’onde pour la raie $sp^{2/3}$ (sous 1,8mW) le long d’une fibre d’enfonçant dans la matrice B. Les droites indiquent les valeurs moyennes mesurées pour une fibre libre sous différents niveaux d’illumination laser (~0.5 et 2mW).

Left, sp^2 wavenumber shift along a fiber from its end tip (A-matrix) for two illumination powers (1.5 & 1.9mW). The three straight lines show the mean values measured for free-standing fibers under 2, 1.5 and 0.5mW laser power. The up-lines correspond to the mean values of 1.4 (squares) and 1.8mW (lozenges) measurements. Right, $sp^{2/3}$ peak wavenumber (1.8mW) shift for a fiber sinking down under the matrix. The horizontal lines correspond to the mean values measured for free-standing fibers under 0.5 and 2mW laser excitation, respectively.

L’absence de fluorescence de la matrice B permet de suivre l’enfoncement d’une fibre dans cette matrice. Les valeurs obtenues avec la raie $sp^{2/3}$ sont présentée sur la Figure 5. La comparaison avec le nombre d’onde des fibres libres de contraintes confirme l’état de compression dans la matrice B. On observe une augmentation régulière du nombre d’onde au fur et à mesure que la matrice enrobe la fibre pour les deux sondes sp^2 et $sp^{2/3}$.

En conclusion, dans les deux matrices la fibre IM7 est comprimée, mais beaucoup plus dans la matrice B. Cela peut provenir soit d’un retrait plus important de cette matrice, soit d’une interface plus « collante ».

ANALYSE SOUS TRACTION - FRAGMENTS DE FIBRE

Deux configurations de fibres sont analysées : un fragment de fibre et une fibre continue. Les pas d’allongement sont de 0,2%. L’allongement est contrôlé par la mesure du déplacement d’une marque peinte sur les fibres « infinies » affleurantes. Avec l’objectif x50 donnant un grossissement de 500 la précision est de l’ordre de 2 μm . On observe au delà de 0,6 % un retard à l’allongement (0,6 effectif pour un déplacement de 0,8% du mors) puis un « fluage » jusqu’à environ 1 % théorique. La déformation reste ensuite constante (Figure 6). Le spectre Raman est mesuré en différents points le long de la fibre considérée et la moyenne des nombres d’onde est calculée pour chaque niveau d’allongement appliqué. Les moyennes sont calculées soit en considérant toutes les mesures, soit en éliminant le premier et le dernier point ou bien les points les plus éloignés de la valeur moyenne. On voit que toutes les moyennes sont comparables (Figure 6), ce qui prouve la cohérence des résultats. La comparaison avec le déplacement global confirme que la raie sp^2 est sensible à la contrainte axiale tandis que la raie $sp^{2/3}$

serait aussi dépendante des contraintes radiales et en particulier du décollement fibre-matrice qui semble survenir vers 0,4% d'allongement des fibres (Figure 6).

Le Tableau 2 compare les résultats obtenus avec la sonde sp^2 .

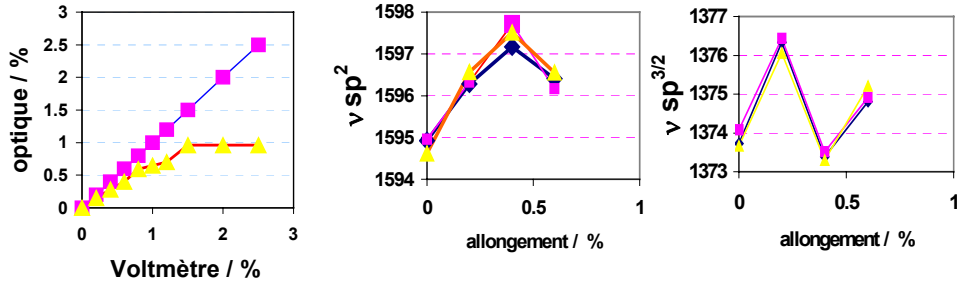


Figure 6 : Correspondance entre le déplacement attendu (déplacement optique réel) avec celui des mors calibré avec le voltmètre (carrés) et le déplacement d'une marque sur les fibres (triangles, gauche). Comparaison des variations des nombres d'onde en fonction de l'allongement du composite A (valeurs brutes, losanges), sans les valeurs extrêmes (carrés), points « aberrants » exclus (triangles) pour les raies sp^2 et $sp^{2/3}$; les allongements en abscisse sont les allongements effectifs (mesure optique).

Left, comparison between the expected (square) and effective (triangle) displacement of a paint mark on the A composite; center, sp^2 wavenumber shift versus real composite strain (lozenges, all data measured along the fiber; squares, except the first and final values; triangles, without some extreme data) for sp^2 and $sp^{2/3}$ peaks; strain in abscissas is the effective strain.

Allongement appliqué (%)	0.2	0.4	0.6
nombre d'onde moyen sp^2 (cm^{-1})	1596.28	1597.17	1596.4
Allongement de la fibre (%)	0.25	0.5	0.3

Tableau 2 : Evolution de l'état de contrainte d'un fragment de fibre IM7 dans un composite à matrice A sous différents niveaux de tension.
Strain level of a fiber fragment in A-composite at different composite strains.

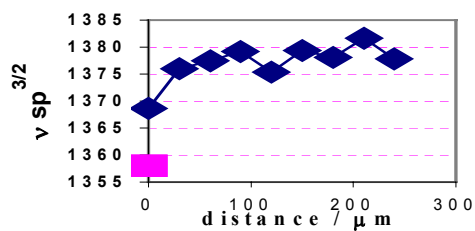
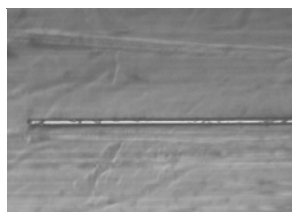


Figure 7 : Fibre longue semi-infinie près de la surface du composite B soumis à un allongement réel de 1% et évolution le long de la fibre du nombre d'onde de la raie $sp^{3/2}$ depuis l'extrémité de la fibre à 0 (carré) et 1% (losanges) d'allongement efficace.

Semi-infinite long fiber in B-composite at 1% strain and corresponding $sp^{3/2}$ wavenumber measured along the fiber at 0 (square) and 1% (lozenges) applied strain.

ANALYSE SOUS TRACTION – FIBRE « LONGUE »

Les mesures des états de contraintes ont été réalisées avec la sonde sp^2 sur une fibre affleurante assez isolée, de longueur $\sim 300\mu\text{m}$ pour des niveaux d'allongement imposés de 0,2, 0,4 et 0,6 %. La fibre est choisie beaucoup plus longue que la longueur de rechargement habituellement rencontrée dans les composites à matrice époxy. Un point mesure est effectué tous les $30\mu\text{m}$ (illumination : 1,5mW). Le profil de rechargement a été mesuré jusqu'à $300\mu\text{m}$ de son extrémité (Figure 7). Il peut être représenté par une loi

$$\sigma_f = -\sigma_{\max} \frac{(1 - \cosh(\beta(\frac{l}{2} - x)))}{\cosh(\frac{\beta l}{2})} - 3.7 \text{ GPa}$$

(Chawla, 1998) avec $E_f = 276\text{GPa}$, l est la longueur de la fibre, σ_{\max} la contrainte maximale mesurée, x la longueur le long de la fibre et

$$\beta = \frac{1}{r} \left[\frac{E_m}{(1 + \nu_m) E_f \ln(\frac{rm}{r})} \right]^{1/2}$$

avec r rayon de la fibre, ν_m le coefficient de poisson de la matrice, E_f et E_m les modules d'Young de la fibre et de la matrice et enfin r_m la distance à partir de laquelle la présence de la fibre n'influence plus le calcul de la contrainte. Ici β a été évalué à 0.03 micron^{-1} . La longueur de rechargement est voisine de $\sim 100\mu\text{m}$. Le niveau de contrainte apparaît très sensible à l'environnement local (cf sonde $sp^{3/2}$, Fig. 7 ; fissures, distance des autres fibres ?). L'état de compression (à 0%) confirme les mesures sur fibre affleurantes.

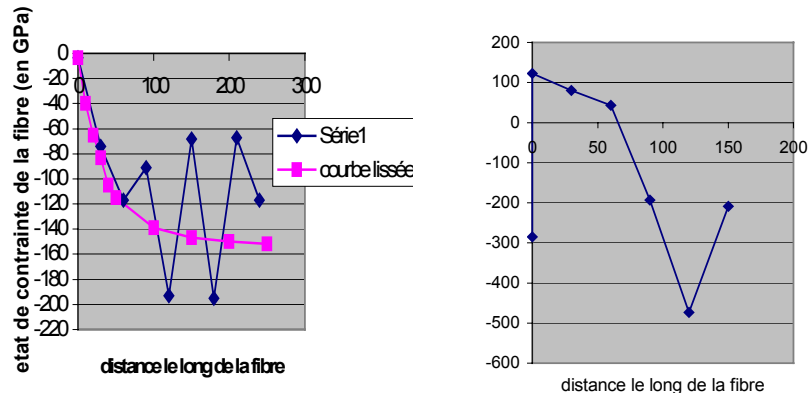


Figure 8 : Evolution de la contrainte (sonde sp^2) depuis l'extrémité d'une fibre longue soumise à un allongement de 1% dans les matrices B (gauche) et A (droite).
Stress evolution measured from the fiber end tip in B (left) and A(right) matrices at 1% of strain using sp^2 Raman probe

Dans la matrice A (Figure 8) le résultat est différent. Les conditions expérimentales sont les mêmes, si ce n'est que la puissance a été abaissée à 1mW. Une mesure est faite tous les $30\mu\text{m}$ mais seulement pour 0 et 1% d'allongement imposé. La distance de rechargement semble égale à 120-150 μm mais le nombre de points limités ne permet pas une détermination plus précise. L'état de contrainte initial (à 0%), proche du niveau zéro, mesuré sur fibres affleurantes est donc cohérent avec la courbe obtenue.

ANALYSE DE FIBRES « INFINIES »

Composite A : Une fibre apparaissant non fragmentée sur toute la longueur d'observation (plus de 500 μm) a été analysée tous les 20 μm tout en imposant un allongement au composite par pas de 0.4%. Les résultats sont donnés Figure 9 pour les deux raies-sondes. La courbe de la sonde sp^2 montre bien la mise en tension de la fibre. La Figure 10 donne le résultat converti en niveau de contrainte. Loin de ses extrémités les fibres s'allongent quand le composite est soumis à une traction.

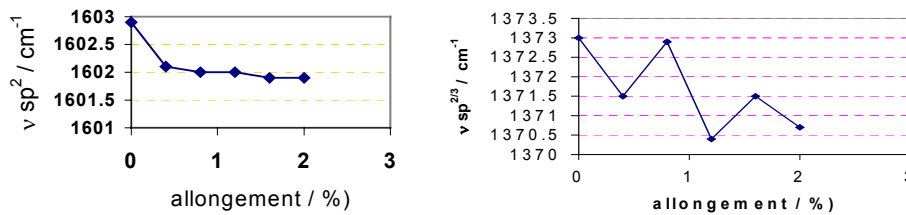


Figure 9 : Evolution des nombres d'onde sp^2 et $sp^{2/3}$ en un point pour une fibre longue dans la matrice A soumise à allongement.
 sp^2 et $sp^{2/3}$ wavenumber shift measured on a long fiber in A-matrix composite.

Composite B : La fibre a été étudiée sur seulement 340 μm , durant les 180 premiers μm d'une fibre s'enfonçant dans la matrice n'étant que partiellement enrobée. L'échantillon est incrementé en tension par palier de 0,2% jusqu'à 1,5% puis détendu en deux étapes, à 1 et 0,4%. Une courbe typique avec la sonde sp^2 est donnée Figure 10. Les résultats pour la sonde $sp^{2/3}$ sont similaires. Avant la mise en traction du composite B, la fibre étudiée est déjà en compression. Pendant la mise en tension du composite la fibre « infinie » va se détendre.

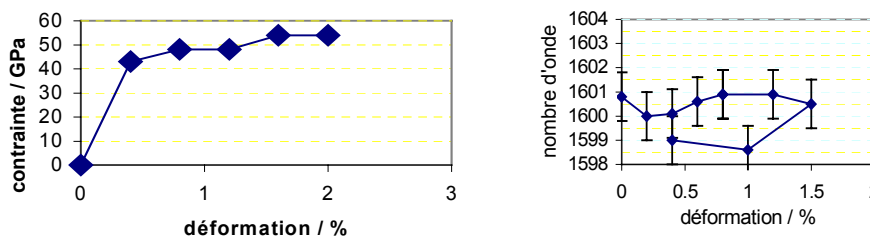


Figure 10 : Evolution (gauche) de la contrainte d'une fibre « infinie » dans la matrice A en fonction de l'allongement appliqué au composite A et (droite) du nombre d'onde sp^2 en fonction de l'allongement appliqué au composite B.
 Stress measured along an infinite fiber in A (left) and B (right) composites using sp^2 peak for different strain levels.

CONCLUSION

Ce travail montre que l'analyse Raman peut être appliquée à l'étude de « systèmes industriels » dont les échantillons ont été élaborés par les mêmes filières que celles des pièces finales. Malgré les difficultés expérimentales, des informations peuvent être obtenues. La raie sp^2 est sensible aux contraintes axiales et peut servir de sonde, même pour des fibres très près de la surface ou affleurantes. La raie $sp^{2/3}$ apparaît très perturbée par l'environnement local (contraintes radiales, fissures ou décollement fibre-matrice ?). L'étude de fibres proche de la surface, sur une longueur suffisante, permet de mesurer la longueur de rechargement et ainsi de comparer les propriétés de l'interface fibre/matrice.

Des différences de comportement peuvent être associées aux propriétés du système fibre/matrice. Ainsi, les fibres renforçant la matrice B sont plus comprimées que celles renforçant la matrice A. Soumis à un effort de traction, les modifications sont plus importantes pour le composite utilisant la matrice A. Lorsque le composite est soumis à un effort de traction, les fibres « infinies », et la partie centrale des fibres longues, sont mises en traction alors que les extrémités des fibres semblent comprimées. La matrice environnante semble aussi être déformée pour les fort niveaux d'allongement imposé ce qui expliquerait que l'allongement mesuré reste < 1%. Une multiplication des mesures serait indispensable pour certifier quantitativement ces résultats et déterminer la dispersion des mesures. S'il est certain que seule une bonne transparence de la matrice permet un travail rigoureux, des comparaisons de mesures sur fibres longues près de la surface doivent permettre de classifier les modifications de l'état de contrainte de fibres suite à une modification de la matrice ou de son protocole de mise en œuvre.

BIBLIOGRAPHIE

- Beyerlein I.J., Amer M.S., Schadler L.S. et Phoenix S.L., 1998. "New Methodology for Determining in-situ Fibres, Matrix and Interfaces Stresses in damaged Multifiber Composites", *Science and Engineering Composites Materials*, v. 7, no. 1-2, pp. 151-204.
- Chawla K, 1998. *Composite Materials-Science and Engineering*, Springer-Verlag, New-York.
- Colomban Ph., 2002. "Analysis of Strain and Stress in Ceramic, Polymer and Metal Matrix Composites by Raman Spectroscopy", *Adv. Engn Mater*, v. 4, no 8, pp. 535-42.
- Galiotis C., 1993. "Laser Raman Spectroscopy, a New Stress/Strain Measurement Technique for the Remote and On-line Non-destructive Inspection of Fiber Reinforced Polymer Composites", *Materials Technology*, v. 8, no. 9-10, pp. 203-9.
- Gouadec G. et Colomban Ph., 2000. «De l'analyse micro/nanostructural et micromécanique à l'imagerie des fibres de renfort d'un composite à matrice métallique», *Journal de Physique IV France*, v. 10, pp. Pr4-69-PR4-70.
- Gouadec G., Karlin S et Colomban Ph., 1998. «Raman Extensometry Study of NLM202 and Hi-Nicalon SiC Fibres», *Composites Part B*, v. 29, no 3, pp. 41-50.
- Gouadec G., Colomban Ph. et Bansal N. P., 2001. «Raman Study of Hi-Nicalon Reinforced Celsian Composites. Part II: Residual Stress in the Fibers», *Journal of The American Ceramic Society*, v. 84, no. 5, pp 1136-42.
- Gouadec G., Forgerit J.P. et Colomban Ph., 2002. "Choice of the Working Conditions for Raman Extensometry of Carbon and SiC Fibers by 2D Correlation", *Composites Sci. & Techn.*, v. 62, pp.505-511.
- Young R.J. 1994. "Raman Spectroscopy and Mechanical Properties", in *Characterization of Solid Polymers*, S.J. Spels Ed., London, Chapman & Hall, pp.224-75.
- Van De Heuvel P.W., Peijs T. et Young R.J., 1997. «Failure Phenomena in Two-Dimensional Multifibre Minicomposites », *Comp. Sci. Techn.*, v.57, no 8, pp. 899-911.
- Wu J. et Colomban Ph., 1997. "Raman Spectroscopy Study on the Stress Distribution in the Continuous Fibre Reinforced Ceramic Matrix Composites", *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 28, pp.523-29.