



**HAL**  
open science

# Impact du vieillissement humide sur le comportement d'un composite à matrice organique tissé fabriqué par injection RTM : Mise en évidence d'un couplage entre absorption d'eau et thermo-oxydation de la matrice

Aline Simar

## ► To cite this version:

Aline Simar. Impact du vieillissement humide sur le comportement d'un composite à matrice organique tissé fabriqué par injection RTM : Mise en évidence d'un couplage entre absorption d'eau et thermo-oxydation de la matrice. Autre. ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique - Poitiers, 2014. Français. NNT : 2014ESMA0021 . tel-01127544

**HAL Id: tel-01127544**

**<https://theses.hal.science/tel-01127544>**

Submitted on 7 Mar 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.

# THESE

Pour l'obtention du Grade de

## DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE ET D'AEROTECHNIQUE

(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

Secteur de Recherche : Mécanique des Solides, des Matériaux, des Structures et des Surfaces

*Présentée par :*

Aline SIMAR

\*\*\*\*\*

### **Impact du vieillissement humide sur le comportement d'un composite à matrice organique tissé fabriqué par injection RTM : *Mise en évidence d'un couplage entre absorption d'eau et thermo-oxydation de la matrice***

\*\*\*\*\*

*Directeurs de thèse :* Marco GIGLIOTTI & Jean-Claude GRANDIDIER

\*\*\*\*\*

*Soutenance prévue le 4 Décembre 2014*

- JURY -

\*\*\*\*\*

I. AMMAR-KHODJA	Responsable équipe Composites R&T, Aircelle, SAFRAN	Examineur
X. COLIN	Professeur, ENSAM, ParisTech	Rapporteur
P. DAVIES	Ingénieur de Recherche, HDR, IFREMER, Brest	Examineur
M. GIGLIOTTI	Professeur, Université de Poitiers	Examineur
J.C. GRANDIDIER	Professeur, ISAE-ENSMA, Poitiers	Examineur
P. HENRAT	Directeur Technologies, SAFRAN Composites	Examineur
F. JACQUEMIN	Professeur, Université de Nantes	Rapporteur
G. MENSITIERI	Professeur, Université de Naples (Italie)	Président



# REMERCIEMENTS

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du PRC Composites, projet de recherche financé par la DGAC, impliquant le Groupe SAFRAN, l'ONERA et le CNRS. Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une coopération entre la société Aircelle du groupe SAFRAN et le Département de Physique et Mécanique des Matériaux à l'Institut P' (ISAE-ENSMA).

J'adresse donc mes remerciements à ces différents partenaires pour le soutien et le financement de ce projet.

*« Conseils : Ne respirez pas sans avoir, au préalable, fait bouillir votre air »*

Erik Satie



Quelle ironie que de confier l'étude du vieillissement humide à une Normande !... L'aboutissement de ce travail n'aurait toutefois jamais pu être possible sans la contribution de nombreux collaborateurs que j'aimerais ici remercier.

Mes premières pensées vont vers mes encadrants, à savoir madame Isabelle Ammar-Khodja de la société Aircelle et messieurs Jean-Claude Grandidier et Marco Gigliotti de l'institut P' à Poitiers. Ce fut un grand honneur pour moi d'avoir pu naviguer à vos côtés durant ces trois années. Je suis très reconnaissante du temps que vous m'avez accordé et de l'investissement dont vous avez fait preuve pour l'accomplissement de ces travaux. Cette aventure n'aurait pas été la même sans un Grand capitaine à la barre !

Je remercie également Frédéric Joubert (Aircelle) et Clémence Dutot (Aircelle) pour m'avoir fait confiance et permis de prendre part à ce projet d'envergure. J'adresse aussi ma reconnaissance aux collègues (et anciens collègues) du Département Matériaux et Procédés d'Aircelle. Bien que vos fonctions aient évoluées au cours des ces trois années, j'ai personnellement apprécié d'avoir pu travailler avec vous.

D'autre part, je souhaite apporter mes remerciements au professeur Giuseppe Mensitieri pour avoir accepté de présider le jury de thèse ; ainsi qu'aux professeurs Xavier Colin et Frédéric Jacquemin pour m'avoir fait l'honneur d'être mes rapporteurs. Merci également à messieurs Peter Davies et Patrick Henrat d'avoir partagé votre savoir au cours de la soutenance de thèse.

J'en profite pour saluer et adresser un grand merci aux collaborateurs du groupe SAFRAN, et notamment Loïc Olivier (Snecma), Carole Rakotoarisoa (Snecma) et Lionel Marcin (Snecma) pour votre implication dans ces travaux.

Il me tient particulièrement à cœur d'adresser ma reconnaissance à Marie-Christine Lafarie-Frenot (P'/ENSMA), Yannick Pannier (P'/ENSMA) et Christian Jochum (ENSTA Bretagne) pour l'aide que vous m'avez apporté. Vos conseils furent précieux.

Durant ce beau voyage, il m'est arrivé de « *naviguer en eaux troubles* », c'est pourquoi j'adresse un grand merci à toutes les personnes de l'institut P' qui m'ont aidé à surmonter les obstacles, et plus particulièrement à Eliane, Brigitte, Denis, David, Damien, Anne-Laure, Guillaume, Médéric, Jacques, Laurence, Sylvie, ... Je vous suis énormément reconnaissante.



Un immense merci à mes anciens collègues doctorants, Marion, Thibault, Baptiste, Benjamin, Aurélien, Luc, Rémi, et notamment les plus téméraires, c'est-à-dire ceux du B38 : Fabien, Flo, mon jumeau de thèse Camille, Andrea, Gaëlle, qui savent désormais qu'« *il n'est pire eau que l'eau qui dort* ». A mon jumeau : ces trois années auraient été bien plus ternes sans toi.

J'adresse une mention particulière également à Jonathan, Alexis et Audrey pour votre contribution dans cette étude et votre sympathie.

Toute mon estime se tourne à présent vers ma famille, et particulièrement vers mon père et Julien qui n'ont cessé de me soutenir, de près ou de loin..., toutes ces années. Merci pour tout !

A la personne m'ayant fait l'honneur de lire ce manuscrit de thèse, et accessoirement pour Alexis, n'ayez pas de regret car « *sachez que le travail ... c'est la liberté... - ... la liberté... des autres... - Pendant que vous travaillez, ... vous n'ennuyez personne ...* » (Erik Satie).

Enfin, à tous les doctorants en fin de thèse, n'oubliez pas que « *la logique mène à tout, à condition d'en sortir* » (Alphonse Allais).



# **SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>13</b>
CHAPITRE I CONTEXTE INDUSTRIEL ET SCIENTIFIQUE .....	15
CHAPITRE II BIBLIOGRAPHIE .....	18
II.1 Généralités sur les vieillissements .....	18
II.2 La matrice organique .....	20
II.3 L'interphase et l'interface résine/fibre .....	35
II.4 Le composite.....	38
CHAPITRE III OBJECTIF DE L'ETUDE .....	42
CHAPITRE IV STRUCTURE DU RAPPORT.....	44
<b>PARTIE A COMPORTEMENT HYGRO THERMO OXYDO MECANIQUE DE LA RESINE .....</b>	<b>47</b>
CHAPITRE I INTRODUCTION.....	49
CHAPITRE II MATERIAU, FABRICATION ET PREPARATION.....	51
II.1 Définition de la résine .....	51
II.2 Réalisation des éprouvettes en résine : Modèle de cuisson .....	53
II.3 Fabrication et préparation des éprouvettes en résine .....	56
II.4 Ce qu'il faut retenir sur la résine ... ..	60
CHAPITRE III CARACTERISATION DE LA RESINE SOUS ATMOSPHERE HUMIDE OXYDANTE .....	61
III.1 Introduction .....	61
III.2 Suivi gravimétrique .....	62
III.3 Propriétés mécaniques macroscopiques.....	77
III.4 Propriétés mécaniques locales du matériau séché.....	83
III.5 Propriétés thermomécaniques (DMA).....	85
III.6 Propriétés physico-chimiques .....	95
III.7 Synthèse et Discussion.....	98
CHAPITRE IV DECOUPLAGE DES MECANISMES « HUMIDITE ET OXYDATION ».....	100
IV.1 Introduction .....	100
IV.2 Enceintes de confinement .....	101
IV.3 Suivi gravimétrique .....	104
IV.4 Propriétés mécaniques macroscopiques.....	110
IV.5 Propriétés mécaniques locales .....	115
IV.6 Propriétés thermomécaniques (DMA).....	118
IV.7 Propriétés physico-chimiques .....	121
IV.8 Synthèse et Discussion.....	126
CHAPITRE V MODELE DE DIFFUSION HUMIDITE/OXYGENE DANS LA RESINE .....	128
V.1 Cinétique de diffusion/réaction d'eau (VHN).....	129
V.2 Cinétique de diffusion/réaction d'oxygène (VON et VO).....	135
V.3 Couplage .....	143
V.4 Ce qu'il faut retenir du modèle de diffusion/réaction.....	145
CHAPITRE VI CONCLUSION .....	146
<b>PARTIE B COMPORTEMENT DE LA RESINE AU VOISINAGE DES FIBRES.....</b>	<b>149</b>
CHAPITRE I INTRODUCTION.....	151
CHAPITRE II EPROUVETTES TECHNOLOGIQUES & PROTOCOLE D'ESSAI.....	153
II.1 Fabrication des éprouvettes technologiques .....	153
II.2 Morphologie des torons dans l'éprouvette .....	154
II.3 Conditionnements des éprouvettes technologiques .....	156
II.4 Protocole de polissage couche par couche .....	157
II.5 Ultra Micro Indentation en bord de toron .....	159

CHAPITRE III DIFFUSION D’HUMIDITE ET D’OXYGENE AU VOISINAGE DES FIBRES .....	160
III.1 Suivi gravimétrique .....	160
III.2 Modélisation homogène du toron.....	163
III.3 Synthèse et Discussion.....	168
CHAPITRE IV CARACTERISATION DE LA RESINE AU VOISINAGE DES FIBRES .....	170
IV.1 Ultra Micro Indentation de la résine au bord des fibres .....	170
IV.2 Observations optiques des éprouvettes technologiques .....	175
IV.3 Synthèse et Discussion.....	177
CHAPITRE V CONCLUSION.....	178
<b>PARTIE C COMPORTEMENT HYGRO THERMO OXYDO MECANIQUE DU COMPOSITE.....</b>	<b>179</b>
CHAPITRE I INTRODUCTION.....	181
CHAPITRE II MATERIAU COMPOSITE DE L’ETUDE.....	183
II.1 Composants, architecture du renfort et empilements .....	183
II.2 Fabrication par injection RTM .....	185
CHAPITRE III DIFFUSION D’HUMIDITE ET D’OXYGENE DANS LE COMPOSITE.....	186
III.1 Préparation des éprouvettes avant conditionnement .....	186
III.2 Description des conditionnements .....	189
III.3 Diffusion d’espèces dans le composite .....	190
III.4 Influence du tissu 2D sur la diffusion d’eau dans le composite .....	193
III.5 Modélisation de la diffusion d’eau dans le MER.....	196
III.6 Identification des coefficients de diffusivité orthotrope du composite à travers un modèle « homogène équivalent ».....	201
III.7 Ce qu’il faut retenir sur la diffusion d’espèces dans le composite... ..	205
CHAPITRE IV CARACTERISATION DU COMPOSITE VIEILLI.....	206
IV.1 Propriétés mécaniques macroscopiques.....	206
IV.2 Propriétés thermomécaniques (DMA) .....	215
CHAPITRE V CONCLUSION.....	216
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>219</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>225</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>239</b>
CHAPITRE I ELABORATION DE SYSTEMES DE CONDITIONNEMENT HUMIDE .....	241
I.1 Prototype.....	241
I.2 Conception.....	245
I.3 Optimisation des paramètres PID .....	246
I.4 Gestion des sels.....	247
I.5 Test d’ouverture d’enceinte.....	248
CHAPITRE II ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA RESINE SOUS SOLLICITATION MECANIQUE DYNAMIQUE (DMA).....	249
II.1 Double transition vitreuse de la résine.....	249
II.2 Double transition vitreuse de la résine en présence d’eau .....	251



# INTRODUCTION



## CHAPITRE I

### CONTEXTE INDUSTRIEL ET SCIENTIFIQUE

---

Dans le domaine de l'aéronautique, les problématiques majeures actuelles sont centrées autour de la réduction de la consommation d'énergie, la diminution d'émission de gaz à effet de serre ainsi que du bruit des appareils pour optimiser les coûts des transports aériens mais également pour réduire leur empreinte environnementale. Plus concrètement, pour y répondre dans les années futures, le conseil Européen ACARE (*Advisory Council for Aeronautics Research in Europe*) formé de l'association des acteurs de la recherche aéronautique a défini clairement les objectifs d'ici 2020 de l'ensemble du secteur et qui sont :

- Réduire de 50% la consommation et les émissions de dioxyde de carbone des avions
- Réduire de 80% leurs émissions d'oxydes d'azote
- Diviser par deux le bruit perçu par le trafic aérien

Pour y parvenir, les industriels concentrent leurs travaux de recherche et d'innovation sur la réduction de masse des structures en remplaçant peu à peu les matériaux métalliques par des solutions en matériaux composites. Ceux-ci sont de plus en plus utilisés dans différents domaines et notamment en aéronautique pour leurs propriétés par unité de masse. Ainsi, de nombreux procédés innovants tendent à se développer et permettent peu à peu d'envisager la fabrication de pièces plus complexes en matériaux composites.

Un de ces procédés est l'injection RTM (*Resin Transfer Molding*) ou plus communément appelé moulage par transfert de résine. Celui-ci consiste à injecter de la résine à l'état liquide dans une préforme textile sèche. Cette technique permet d'envisager la fabrication de pièces de géométries diverses et variées dans des temps raisonnables.

C'est pourquoi, les entreprises Aircelle et Snecma du groupe SAFRAN utilisent le procédé RTM pour fabriquer différentes pièces de structure d'aéronefs. Plus particulièrement, Aircelle, leader européen dans la conception, l'intégration et la fabrication de nacelles de moteurs d'avions, travaille à la confection des poutres de nacelles de l'A320neo et du C919 en composites à matrice organique. Snecma, motoriste d'envergure mondiale, fabrique des aubes de soufflantes de moteurs d'avions en composite pour le futur moteur LEAP-X (*Leading Edge Aviation Propulsion*) qui équiperont l'A320neo et le Boeing 737 MAX.

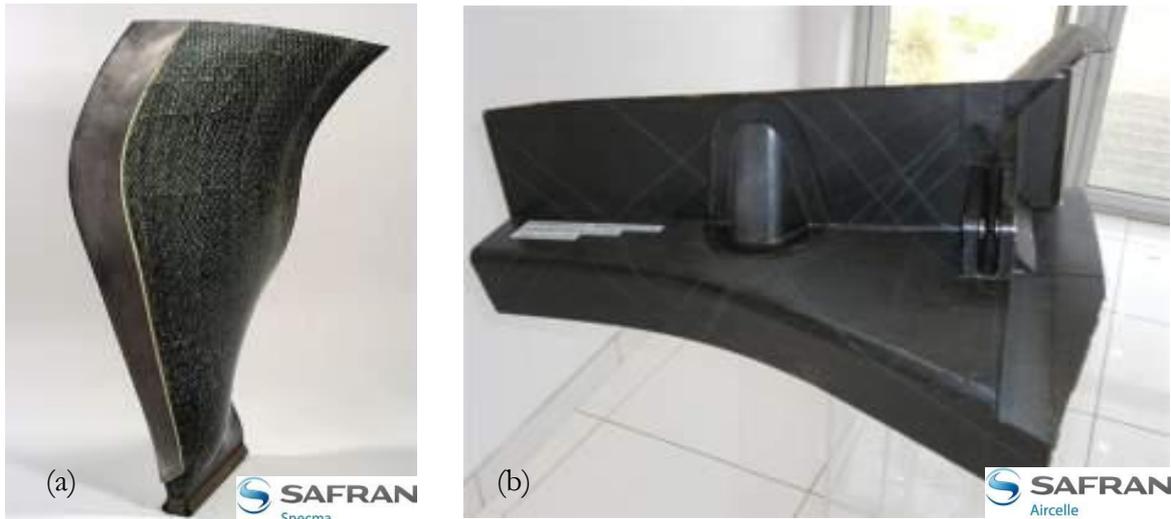


Figure 1. Pièces fabriquées en CMO, (a) Aube FAN du moteur LEAP Snecma et (b) Poutre (nœud structural de Cadre Avant) de nacelle Aircelle.

L'emploi de tels procédés nécessite l'utilisation de nouveaux composants (résine et préforme fibreuse) adaptés au procédé de mise en œuvre, permettant d'épouser des formes complexes (2,5D, 3D, tufté, cousu, ...) tout en assurant de bonnes propriétés dans le temps. Cependant, avant d'envisager une utilisation de nouveaux couples résine/fibre, il est nécessaire d'étudier leur durabilité dans le temps dans des conditions représentatives de l'usage. Les pièces de structure peuvent être assujetties à différentes sollicitations environnementales tels que l'absorption d'eau, le cyclage thermique et hygrothermique, la fatigue thermomécanique, ou bien la thermo-oxydation. Alors, les matériaux composites sont assujettis à des variations perpétuelles de température et d'hygrométrie durant leur vie, ce qui modifie considérablement leurs propriétés physiques et mécaniques. Il est donc important d'étudier la durabilité de ces nouveaux couples matériaux et évaluer ainsi l'évolution de leur comportement dans les conditions les plus sévères d'utilisation des aéronefs.

Cette thèse s'inscrit donc dans le projet de recherche concerté PRC-Composites, financé par la DGAC (*Direction Générale de l'Aviation Civile*) et impliquant le groupe SAFRAN, l'ONERA, et le CNRS ainsi que de nombreux laboratoires partenaires. Depuis Septembre 2010, ce projet vise à :

- Etablir une base de connaissances sur la mise en œuvre, le comportement, l'endommagement et la durée de vie des composites à matrice organique CMO et à matrice céramique CMC
- Mettre en place les modèles associés en vue de l'industrialisation et de la certification

- Evaluer les solutions de matériaux innovants pour élargir le domaine et répondre aux problématiques industrielles

Plus particulièrement, cette thèse se situe dans l'axe Durabilité des Matériaux (WP5) du projet PRC Composites qui vise à caractériser et modéliser le comportement des effets dus à l'environnement sur la durée de vie des pièces composites.

Le Département de Physique et Mécanique des Matériaux de l'Institut P<sup>2</sup> (*Institut Polytechnique de Poitiers : Recherche et Ingénierie en Matériaux, Mécanique et Energétique*), localisé à l'ENSMA (Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique) est spécialisé dans l'endommagement et la durabilité des matériaux pour des applications aéronautiques. Pour étudier le comportement des matériaux dans le temps, ils procèdent à leur expertise dans des environnements sévères et accélérés.

C'est donc dans ce contexte partenarial que ce projet d'étude vise à la compréhension des mécanismes de vieillissement humide de composites à matrice organique élaborés par procédé RTM. L'objectif de la recherche est de mettre en évidence, d'analyser, de comprendre puis de modéliser d'une part les mécanismes d'absorption d'eau dans un composite à matrice organique (CMO) tissé et d'autre part d'évaluer l'influence de l'humidité sur son comportement mécanique.

La matrice organique est le principal acteur lors du vieillissement humide des matériaux composites fabriqués à partir de fibres de carbone. Ces dernières étant considérées insensibles à l'humidité, l'eau peut en principe agir à l'interface entre la résine et la fibre ou bien sur la résine située à proximité des fibres, parfois considérée comme issue du mélange de la matrice organique et de produits adjuvants ajoutés lors du procédé de fabrication des préformes textiles sèches, ou communément nommé interphase. Ainsi, pour comprendre les mécanismes de vieillissement intervenant à l'échelle du composite, il est nécessaire de les appréhender à l'échelle des constituants, à savoir : la matrice organique, l'interface ou interphase résine/fibre, et la fibre. Cette étude est donc présentée dans ce sens.

## CHAPITRE II

### BIBLIOGRAPHIE

---

#### II.1 Généralités sur les vieillissements

Le terme matériau composite évoque l'association de plusieurs matériaux non miscibles, de nature et de propriétés différentes, permettant d'aboutir à un matériau dont les performances sont spécifiques. Il s'agit d'un matériau hétérogène et anisotrope. En règle générale, dans le domaine de l'aéronautique, les plus utilisés sont les **Composites à Matrice Organique (CMO)**. Ils sont composés d'une ou plusieurs phases discontinues « **le renfort** » réparties dans une phase continue « **la matrice** ». Celle-ci conserve la disposition géométrique des fibres et leur transmet les sollicitations auxquelles est soumise la pièce. Le renfort est le plus souvent sous forme fibreuse et sert à assurer l'essentiel des propriétés mécaniques.

Ces matériaux avancés permettent d'obtenir des propriétés physiques et mécaniques variables. Par exemple, le module d'Young d'une structure composite peut varier de 50GPa à 500GPa selon les paramètres matériaux utilisés. Ce sont donc des matériaux dits « à la carte » qui sont adaptés au besoin selon la structure de la pièce. Les méthodes de fabrication sont diverses ce qui permet de générer des pièces de plus en plus complexes et dans un autre temps de réduire les coûts de fabrication. Le calcul de structure est, par conséquent, plus complexe que pour les matériaux métalliques car il doit tenir compte des nombreux paramètres matériaux. Leur **durabilité** est spécifique pour chaque couple de composants mais en règle générale, ils sont résistants à la traction et à la fatigue mais ont une tenue moindre à l'impact et à la compression [Bathias, 2009].

Comme le soulignent beaucoup d'auteurs, par exemple [Bathias, 2009 ; Gates, 2000], les matériaux composites à matrice organique ne se corrodent pas comme les métaux mais ils vieillissent. On parle généralement de **vieillissement des matériaux** lorsqu'il s'agit de mécanismes d'évolution dans le temps de sa composition ou de sa structure. Cette modification peut être due à une instabilité propre du matériau, une interaction avec l'environnement, des sollicitations mécaniques, ... ou une combinaison des ces différents effets donnant lieu à des couplages multi physiques [Colin et Verdu, 2005 ; Fayolle et Verdu, 2005 ; Lafarie-Frenot, 2006]. Les principaux facteurs généralement rencontrés durant la durée de vie des pièces et étudiés de près par les industriels du fait de leur impact sur la tenue du matériau au cours du temps sont : la **température** [Hancox, 98 ; Schieffer and al., 2001 ; Park et al., 2010] et le **cyclage thermique**

[Lafarie-Frenot et al., 2005], l'**humidité** [Fayolle et Verdu, 2005 ; Mortaigne, 2005 ; Weitsman, 2000], l'**oxygène** [Gigliotti et al, 2011 ; Lafarie-Frenot et Rouquie, 2004 ; Colin et Verdu, 2005], la lumière, les espèces chimiques en contact avec la pièce et nocives (carburant, liquide de dégivrage, gaz d'échappement...), la pression, les efforts appliqués (fatigue, contraintes) et les endommagements subis (impacts, chocs).

Le comportement d'un matériau n'est pas également affecté par les différents facteurs environnementaux. De plus, un même vieillissement n'a pas le même impact sur toutes les propriétés d'un matériau. Il convient donc de s'intéresser particulièrement aux **facteurs environnementaux** ayant un effet clairement marqué sur la tenue du matériau lors de son utilisation. C'est pourquoi, dans cette étude, nous nous intéresserons particulièrement aux **effets du vieillissement sur la réponse mécanique du matériau**, utile au dimensionnement des pièces de structure. Cela permet donc d'écarter des processus de vieillissement tels que les radiations et rayonnements, les vieillissements dus à des espèces chimiques spécifiques (produits d'entretien, carburant...) et l'ensemble de l'expertise mécanique (fluage, fatigue, choc thermique, ...) en gardant cependant à l'esprit que les vieillissements mécaniques et physico-chimiques sont souvent intimement liés et que des couplages peuvent avoir lieu.

Il reste donc deux domaines, couvrant la majorité des cas de vieillissement rencontrés dans la pratique et correspondant à deux types d'environnement : **hydrique** et **thermique** ou hygrothermique. Ces facteurs environnementaux entraînent différents vieillissements qui peuvent être répertoriés en deux domaines : le vieillissement physique et le vieillissement chimique [Fayolle et Verdu, 2005 ; Gates, 2000] qui sont parfois intimement liés.

Le **vieillissement physique** n'est pas, comme le vieillissement chimique, le résultat d'une altération de la structure chimique du réseau macromoléculaire. Seule leur organisation dans l'espace est modifiée et le plus souvent de façon réversible. Parmi les vieillissements physiques recensés dans la littérature, on note essentiellement : la relaxation structurale, la migration d'adjuvants (pas d'interaction avec l'environnement) et l'absorption de solvants (interaction avec l'environnement). Le **vieillissement chimique**, quant à lui, affecte la composition chimique du polymère ou de ses adjuvants par des phénomènes combinés de coupures de chaînes statiques, de dépolymérisation et de réticulation... La dégradation du matériau est dans ce cas irréversible conduisant également au vieillissement physique du polymère. Parmi les vieillissements chimiques en milieu hygrothermique, on note principalement : l'**hydrolyse** (interaction de l'eau avec le polymère), la **thermolyse** (décomposition du polymère avec la chaleur), la **thermo-oxydation** (interaction de l'oxygène avec le polymère).

Les études portant sur le vieillissement des composites à matrice organique sont nombreuses mais se heurtent toutefois à de nombreuses problématiques qui sont liées à la complexité et à l'hétérogénéité du matériau (propriétés différentes des composants, disposition, structure, interphase ou interface résine/fibre) à la diversité des facteurs de vieillissement environnementaux (température, humidité, pression, gaz...), à l'hétérogénéité de la dégradation (gradients de propriétés, phénomènes locaux) et à la représentativité des vieillissements vus en service (reproduction de l'environnement hostile, accélération des mécanismes, ...).

C'est pourquoi, pour comprendre l'effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement mécanique du composite, nous distinguerons l'influence de celui-ci sur les composants du matériau pris séparément et à savoir : la **résine**, l'**interphase** ou interface résine/fibre et le **composite** final.

Les matériaux composites à matrice organique les plus répandus dans le domaine de l'aéronautique et plus particulièrement étudiés dans cette étude sont fabriqués en **fibre de carbone** et **résine époxyde**. Cette classe de matériaux fera donc l'objet des recherches ultérieures.

## II.2 La matrice organique

### II.2.1 Caractéristiques des polymères amorphes

Les polymères contiennent un nombre élevé de macromolécules. Dans le cas des thermodurcissables, elles sont en désordre et reliées entre elles par des segments qui ont été ajoutés lors du processus de réticulation [Fayolle et Verdu, 2005 ; Valançon, 2005]. Le réseau polymère tridimensionnel issu des ponts de réticulation entre les chaînes macromoléculaires est donc désigné comme étant amorphe et est composé de deux types de liaisons, qui sont :

- Covalentes, liaisons primaires de forte énergie (environ 2eV) se situant entre les atomes d'une même chaîne et aux points de réticulation
- Van der Waals et hydrogènes, liaisons de faible énergie reliant les chaînes moléculaires entre elles.

Les polymères amorphes sont présents sous deux états distincts qui sont : l'état vitreux et l'état caoutchoutique. Les mouvements moléculaires du réseau polymère sont fortement influencés par

la température. C'est pourquoi, pour passer d'un état à l'autre, on chauffe ou refroidit le polymère. La température de transition vitreuse, appelée  $T_g$ , est couramment utilisée car elle caractérise le passage de l'état vitreux à caoutchoutique du polymère, ce qui traduit une modification significative des propriétés mécaniques de celui-ci.

- **Etat vitreux**

Lorsque le polymère est placé à une température inférieure à  $T_g$ , sa structure atomique est désordonnée mais elle reste compacte et figée. Beaucoup d'énergie est nécessaire pour atteindre une position de moindre énergie et se rapprocher d'un état d'équilibre thermodynamique. Les chaînes moléculaires cherchent constamment à atteindre leur état d'équilibre mais le temps nécessaire pour y parvenir est très long.

- **Etat caoutchoutique**

Lorsque le polymère est placé à une température supérieure à  $T_g$ , sa structure moléculaire est semblable à celle d'un "liquide", cependant, grâce aux ponts de réticulation, le matériau garde un aspect solide. La répartition inégale du volume induit des fluctuations locales de densité qui facilitent le mouvement des chaînes. Ainsi, la variation de température est du même ordre de grandeur que la vitesse de réarrangement moléculaire ce qui permet d'obtenir l'équilibre thermodynamique en même temps que la variation de température.

### II.2.2 Les résines époxydes

Les résines époxydes font partie de la famille des polymères et plus particulièrement de celle des résines thermodurcissables et sont très largement utilisées pour la fabrication de matériaux composites à hautes performances et notamment dans le domaine de l'aéronautique [Bardonnet, 1992 ; Bathias, 2009]. La fabrication de ces polymères résulte de la réticulation de prépolymères comportant un ou plusieurs motifs époxydiques avec un durcisseur amine ou anhydride. L'ajout d'un accélérateur est parfois nécessaire pour faire démarrer la réaction, et des adjuvants supplémentaires peuvent être présents dans le mélange réactionnel afin d'améliorer les propriétés du polymère thermodurcissable, ou du composite final. Les systèmes époxydes sont connus pour leur faible retrait matriciel, leur bonne adhésion au renfort fibreux (souvent des fibres de carbone), leur tenue aux produits chimiques, leur tenue mécanique (mis à part à l'impact) et leur bonnes propriétés électriques [Bardonnet, 1992 ; Bathias, 2009].

### II.2.3 Effet de l'eau sur la résine

#### (a) Mécanismes d'absorption

En milieu humide, c'est-à-dire sous atmosphère contenant de la vapeur d'eau ou bien sous immersion d'eau liquide, de nombreuses matrices organiques, comme par exemple la plupart des résines époxydes, absorbent de l'eau [Fayolle et Verdu, 2005]. Celle-ci est en premier lieu adsorbée par les surfaces en contact avec l'environnement humide. Ensuite, l'eau pénètre et diffuse dans le volume du matériau en phase gazeuse ou liquide, par le biais de processus physiques et/ou chimiques [Bathias, 2009 ; Fayolle et Verdu, 2005]. **Deux approches** sont très largement citées dans la littérature pour expliquer ce phénomène d'absorption d'eau : la théorie des volumes libres et **l'interaction de l'eau avec le polymère**. Les avis de la communauté scientifique sont toutefois encore partagés à ce sujet.

#### Approche « volumique »

[Adamson, 1980 ; Bellenger et al., 1989 ; Defois, 1995 ; Mckague et al., 1978 ; Soles et Yee, 1999 ; Wong et Broutman, 1985] étudient la théorie des volumes libres pour décrire la diffusion d'eau dans des résines époxydes puisque ces dernières présentent des microvides, des zones nodulaires ou des défauts morphologiques susceptibles d'accueillir et/ou de faciliter le cheminement de l'eau à travers le réseau macromoléculaire. [Defois, 1995] mesure et classe la taille des pores d'une résine époxyde/amine par le biais d'un porosimètre à mercure. La plupart d'entre eux ont un diamètre de 30 à 200 Å et ne dépassent pas 0.5 µm, pour une molécule d'eau de la taille de l'Å.

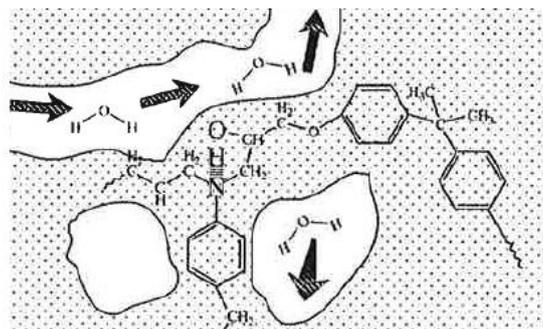


Figure 2. Schématisation de la diffusion d'eau dans les volumes libres du polymère [Soles et Yee, 1999].

Le transport de matière se produit alors par capillarité, c'est-à-dire grâce aux forces de tension superficielle entre les différentes phases en présence. L'eau s'engouffre alors dans les vides ou micro-vides du polymère et est pilotée par les mécanismes des milieux poreux, régis par la loi de Darcy. Pour les résines époxydes, cette théorie est écartée par de nombreux auteurs. [Bellenger et al., 1989] montrent que la diffusivité est indépendante de la morphologie et des volumes libres ;

[Defois, 1995] dévoile que la structure microporeuse a une faible influence sur la teneur en eau que peut contenir le matériau ; [Soles et Yee, 1999] concluent que l'eau peut diffuser dans le réseau à travers les nanopores mais en se fixant aux sites hydroxyles et amines.

### Approche « interactionnelle »

[De'Nève et Shanahan, 1993 ; Bellenger et al., 1989 ; El Yagoubi et al., 2012 ; Merdas et al., 2002 ; Soles et Yee, 1999 ; Zhou et Lucas, 1999] défendent quant à eux l'approche interactionnelle considérant que les molécules sont fixées par liaison hydrogène à des sites hydrophiles particuliers. Des études par Résonance Magnétique Nucléaire (NMR) [Popineau et al., 2005 ; Zhou et Lucas, 1999], ou par Spectrométrie Infra Rouge (FTIR) [Cotugno et al., 2001 ; Mensitieri et al., 2006 ; Soles et Yee, 1999] permettent de quantifier ce que l'on nomme l'eau libre (considérée diffusante dans les volumes libres et n'entraînant pas d'augmentation du volume) et l'eau liée au polymère (considérée dissoute dans ce dernier). [Mensitieri et al., 2006 ; Zhou et Lucas, 1999] différencient les types de liaisons hydrogènes de l'eau avec le polymère (cf. Figure 3). Il semblerait que les liaisons hydrogènes simples soient majoritaires dans les résines époxydes car elles ont une basse énergie d'activation (10-15kcal/mol) et sont facile à bouger, contrairement aux liaisons multiples qui sont activées à plus haute température ou hygrométrie et après de longs temps d'exposition. Dans ses travaux, [Tcharkhtchi et al., 2000] conclut que la proximité des sites hydroxyles joue un rôle important dans la diffusion d'eau.

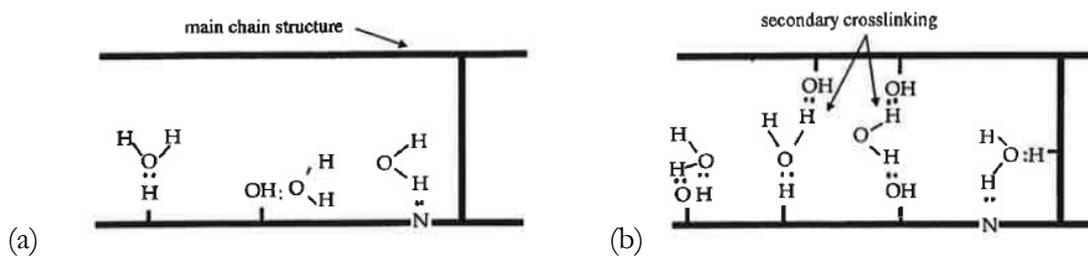


Figure 3. Schématisation des liaisons (a) simple, (b) multiples entre l'eau et le réseau. [Zhou et Lucas, 1999].

Cette théorie est renforcée par les études de [Frank et al., 2013 ; Mensitieri et al., 1995 ; Perrin et al., 2009 ; Tcharkhtchi et al., 2000 ; Vanlandingham et al., 1999] effectuées sur le comportement en milieu humide des polymères contenant un degré de polymérisation variable. [Frank et al., 2013 ; Perrin et al., 2009] montrent qu'en augmentant la densité de réticulation de systèmes époxydes/amines, on augmente le nombre de groupes hydroxyles et donc la concentration d'eau dans le polymère. [Bellenger et al., 1989 ; Merdas et al., 2002] établissent ainsi une classification des groupements ayant une affinité plus ou moins marquée avec l'eau, permettant d'évaluer la concentration d'eau à saturation dans les systèmes réticulés dont le réseau durci est connu.

**(b) Cinétique de diffusion (gravimétrie)**

La cinétique de diffusion d'eau dans les matrices organiques est très largement étudiée dans la littérature depuis l'utilisation des polymères dans la fabrication des matériaux composites. En plus de la quantité d'eau maximale que peut contenir ces polymères, la vitesse de diffusion d'eau dans ceux-ci intéresse particulièrement les industriels en charge de dimensionner les structures. Pour ce type de matériau, la réglementation aéronautique préconise un conditionnement de 70°C et 85% d'humidité relative en enceinte climatique jusqu'à stabilisation de la masse.

Pour décrire cette cinétique, la loi de [Fick, 1995] fait l'unanimité dans la littérature car elle correspond au scénario le plus simple, soit une pénétration libre de l'eau sans interaction avec la matrice. Néanmoins, de nombreux auteurs ont montré des anomalies diverses par rapport à la diffusion de matière Fickienne sur différentes résines époxydes, et qui sont regroupées dans les processus non Fickiens [Adamson, 1980 ; Crank, 1975 ; De'Nève et Shanahan, 1993 ; Gates, 2000 ; Merdas et al., 2002 ; Weitsman, 2000 ; Le Gac et al., 2014].

**Processus Fickien**

La première loi de [Fick, 1995] décrite par analogie avec la loi de Fourier sur la conduction de la chaleur, définit le flux de diffusion de matière proportionnel au gradient de concentration. En faisant l'hypothèse que la vitesse de diffusion est proportionnelle au gradient de concentration d'eau, l'équation de [Fick, 1995] peut s'écrire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \text{ grad } C \quad \text{Équation 1}$$

Avec C la concentration d'eau qui diffuse dans le polymère, et D le coefficient de diffusion.

Une solution analytique de cette équation est proposée par [Crank, 1975] dans le cas d'une plaque infiniment grande d'épaisseur h, pour retranscrire la variation de la teneur en eau  $m_e(t)$  en fonction du temps.

$$\frac{m_e(t)}{m_{e\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{e^{-Qt}}{(2n+1)^2} \quad Q = \pi^2 D \left( \frac{2n+1}{e} \right)^2 \quad \text{Équation 2}$$

Ce modèle se caractérise par une prise de poids linéaire en fonction de la racine carrée du temps en début de conditionnement, suivie d'un palier de stabilisation correspondant à la masse  $m_{e\infty}$  quand le polymère est à l'équilibre avec l'environnement (cf. Figure 4).

### Processus non Fickien

Le premier modèle souvent cité lorsque la loi de [Fick, 1995] ne retranscrit pas fidèlement la diffusion d'eau dans les résines époxydes est le modèle de Langmuir [Carte et Kibler, 1978] développé par [Crank, 1975]. Celui-ci est basé sur l'hypothèse que l'eau est présente sous deux formes dans la résine : libre et liée. Ainsi, chaque molécule d'eau de chaque phase possède une probabilité de se fixer ou de se détacher. La cinétique d'absorption est alors décrite par :

$$\frac{m_e(t)}{m_{e\infty}} = 1 - \frac{\beta}{\alpha+\beta} e^{-\alpha t} - \frac{8}{\pi^2} \frac{\alpha}{\alpha+\beta} e^{-\beta t} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{e^{-Rt}}{(2n-1)^2} \quad R = D \left( \frac{\pi (2n-1)}{h} \right)^2 \quad \text{Équation 3}$$

Avec  $\alpha$  la probabilité qu'une molécule d'eau de la phase liée se libère et  $\beta$  la probabilité qu'une molécule d'eau de la phase libre se lie. Ces deux grandeurs sont considérées infiniment petites par rapport au terme  $D \left( \frac{\pi}{h} \right)^2$ . Ce modèle génère une diffusion d'eau similaire à celle obtenue par [Fick, 1995], c'est-à-dire une variation de masse linéaire en fonction de la racine carrée du temps et un palier de saturation. La principale distinction se situe entre ces deux stades puisque le modèle de Langmuir permet d'atteindre un palier intermédiaire avant la stabilisation finale (cf. Figure 4). [Sar et al., 2012 ; Gueribiz et al., 2013] ont récemment couplé ce modèle de diffusion avec l'état mécanique du polymère (gonflement hydrique), via des relations empiriques basées sur la théorie des volumes libres.

[El Yagoubi et al., 2012 ; Tcharkhtchi et al., 2000 ; Thomimette et al., 2006] mettent en avant les réactions chimiques mises en jeu lors du vieillissement humide. Le processus d'absorption d'eau de ces réseaux est régi par deux phases dont la première est physique et la seconde chimique. [Li et al., 2001] considèrent que l'eau liée se greffe à un site polaire pour former de l'eau liée plus de la chaleur due à la réaction. [Merdas et al., 2002 ; Tcharkhtchi et al., 2000] traduisent schématiquement la diffusion d'eau  $W$  d'un site hydroxyle  $P_1$  à une autre comme ci-dessous :



Le modèle de Langmuir cité ci-dessus permet de retranscrire ce phénomène numériquement.

Dernièrement, [El Yagoubi et al., 2012] ont montré qu'une diffusion non linéaire d'eau dans des réseaux époxy/amine pouvait être due à une réaction hydrophile. Ils choisissent alors de traduire la réaction chimique réversible entre l'eau  $W$  et le substrat  $R$ , pour créer un diol  $Y$ .



*Équation 7*

La diffusion d'eau dans le polymère est alors décrite par la loi de [Fick, 1995] à laquelle on retire l'eau qui réagit avec le substrat. Le modèle est alors gouverné par plusieurs équations différentielles traduisant le flux d'espèce et la réaction citée ci-dessus. Il contient de nombreux paramètres qui, pour certains, varient avec la concentration et/ou le temps.

Dans un autre registre, [Piccinini et al., 2006] associent l'anomalie de diffusion par rapport à la loi de [Fick, 1995] à la relaxation du polymère vitreux. Ils prennent donc en compte le comportement viscoélastique de la résine par le biais d'un modèle thermodynamique. Récemment, [Sar et al., 2012 ; Valancon et al., 2005 ; Weitsman, 1990] se sont concentrés sur des modèles sophistiqués couplés - basés sur la thermodynamique des processus irréversibles - de transport d'eau dans les polymères. Ces travaux mettent en évidence la nécessité de développer des approches multi-physiques où les phénomènes de diffusion peuvent être accélérés par les contraintes mécaniques et, inversement, la réponse élastique et viscoélastique des matériaux peut être influencée par la diffusion. Ces travaux mettent également en évidence les défis qui sont posés par la simulation numérique des phénomènes couplés multi-physiques et la nécessité d'enrichir et d'élargir ce champ de recherche. Dans un contexte applicatif différent, [Léger et al., 2010] ont montré l'intérêt de cette approche multi physique sur la prédiction de la tenue mécanique d'un joint collé vieilli en milieu liquide à 70°C. [Gates, 2000] met en évidence la complexité des mécanismes physico-chimiques qui pilotent le vieillissement humide et leur interaction. Ces couplages multi-physiques sont fonction du réseau polymère étudié et ne sont pas complètement identifiés. Les couplages physiques peuvent aussi être à l'origine des anomalies de diffusion car l'eau décale la température de transition vitreuse qui est alors dépendante de la concentration locale. Si on combine l'effet de la température et de l'humidité, la prédiction du comportement devient complexe sur des structures massives car cela génère des gradients de propriétés.

[El Yagoubi et al., 2012] ont quant à eux montré l'importance d'étudier la désorption des matériaux après conditionnement pour vérifier la réversibilité des mécanismes lors d'une diffusion pseudo-Fickienne, c'est-à-dire ne contenant pas de palier de saturation aux temps longs.

La Figure 4 répertorie sur un graphique l'allure des différents modèles présentés ci-dessus, soit :

0. La diffusion Fickienne [Fick, 1995].
1. Le modèle de Langmuir [Crank, 1975].
2. La diffusion Fickienne plus une non linéarité pouvant être due à une réaction chimique réversible ([El Yagoubi et al., 2012 ; Le Gac et al., 2014]) ou à la relaxation du polymère [Piccinini et al., 2005] ou bien à un couplage fort de diffusion assistée par l'état mécanique [Sar et al., 2012].
3. La diffusion Fickienne suivie d'une accélération de la cinétique synonyme de grandes dégradations et endommagement du polymère, comme proposé par [Léger et al., 2010].
4. La diffusion Fickienne suivie d'un phénomène chimique irréversible comme par exemple l'hydrolyse du réseau macromoléculaire [Tcharkhtchi et al., 2000].

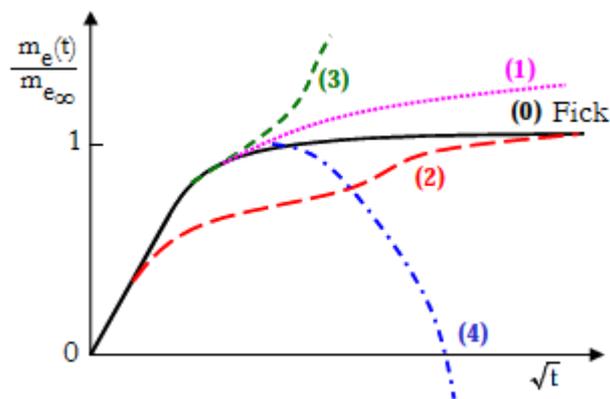


Figure 4. Variation de masse d'eau en fonction de la racine carrée du temps. Synthèse des modèles de diffusion.

**(c) Caractéristiques physiques introduites par le solvant – plastification**

Le premier effet physique notable sur le polymère lorsqu'il absorbe de l'eau est son gonflement hydrique (cf. Figure 5), témoin inévitable de la plastification du réseau.

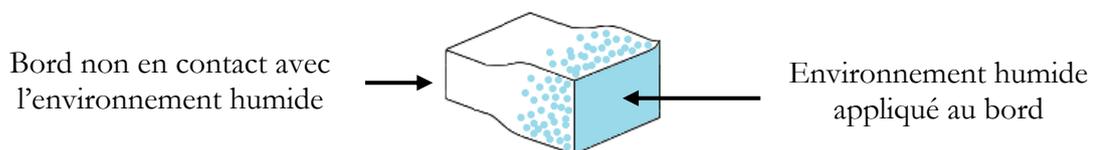


Figure 5. Schématisation du gonflement hydrique d'un polymère en présence d'eau.

[Adamson, 1980 ; Leger et al., 2010 ; Mckague et al., 1978 ; Wong et Broutman, 1985] décrivent une augmentation du volume quasi linéaire (parfois sigmoïdal) en fonction de l'augmentation de masse d'eau sous Tg. [Adamson, 1980 ; Wong et Broutman, 1985] associent la non linéarité de

l'évolution du volume en fonction de la masse d'eau entrée en début de conditionnement à la part d'eau libre qui se place dans les volumes libres du polymère. Cette augmentation de volume est toutefois plus faible que celle évaluée théoriquement en calculant le volume d'eau à l'état liquide absorbé par le polymère. Par exemple, pour 2.5% d'eau absorbée, l'augmentation de volume par rapport au volume initial ne dépasse pas les 2%.

D'autre part, le solvant plastifiant le réseau, la mobilité des chaînes macromoléculaires est facilitée, on assiste alors à une diminution monotone de la température de transition vitreuse et du module élastique à température ambiante (cf. Figure 6.a). [Kelley et Bueche, 1961 ; Mckague et al., 1978] proposent des formulations pour calculer la  $T_g$  du polymère plastifié en fonction de la  $T_g$  du polymère sec et du coefficient d'expansion et de la fraction volumique du polymère.

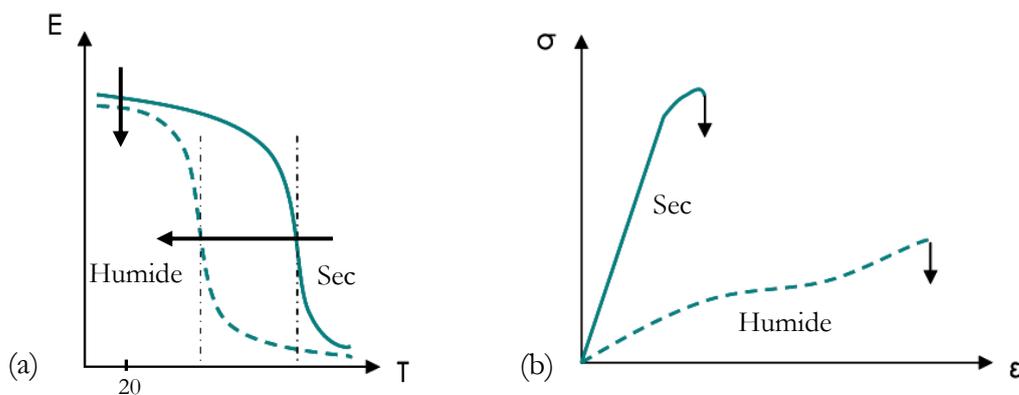


Figure 6. (a) Spectres théoriques obtenus par analyse dynamique mécanique (DMA) sur polymère - décalage de  $T_g$  et diminution de  $E$  à  $25^\circ\text{C}$  après plastification du réseau. (b) Schématisation du comportement en traction d'un polymère avant et après plastification [Billy, 2013].

#### (d) Modification chimique du réseau

[De'Nève et Shanahan, 1993] décrit le conditionnement hygrothermique comme la somme d'un effet de plastification (effet physique) et de scission des chaînes macromoléculaires (effet chimique). [Tcharkhtchi et al., 2000 ; Davies et Evrard, 2007] évoquent le phénomène d'hydrolyse qui entraîne une modification irréversible de la structure du réseau polymère. Dans de tels cas de figure, les molécules d'eau coupent les liaisons composant le réseau le long des chaînes macromoléculaires ou bien au niveau des nœuds de réticulation. S'il n'y a pas lessivage, c'est-à-dire extraction de groupements chimiques vers l'extérieur, après désorption de l'eau, un résidu massique est visible sur les courbes de prise de masse. Des analyses physico-chimiques, comme le FTIR, peuvent être employées pour déterminer la présence d'une modification chimique du réseau [El-Mazry et al., 2013 ; Mensitieri et al., 2006 ; Davies et Evrard, 2007].

## II.2.4 Effet de la température sur la résine

### (a) *Relaxation structurale*

L'état dans lequel se trouve le polymère amorphe est fonction de la température. Au dessus de  $T_g$ , il est à l'état caoutchoutique et thermiquement stable, autorisant le déplacement moléculaire. Lorsqu'il est refroidi bien en dessous de la température de  $T_g$ , la vitesse est telle que les mouvements des chaînes sont trop lents pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Il est dans un état dit métastable, c'est-à-dire figé dans une configuration de plus haute énergie et tendant au cours du temps vers un état plus stable qui peut être schématisé par la Figure 7. Plus il se trouve figé à une température éloignée de  $T_g$ , plus la relaxation structurale est lente car cela diminue l'agitation thermique. Néanmoins, la relaxation structurale est thermoréversible puisque lorsque l'on ré-augmente la température pour venir se placer au dessus de  $T_g$ , la relaxation structurale n'a plus lieu [Beyler & Hirschler, 1995 ; Schieffer et al., 2001 ; Verdu, 1990].

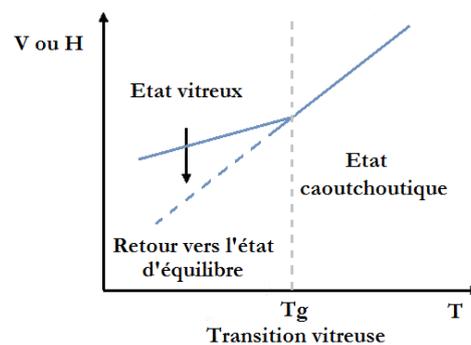


Figure 7. Volume ou enthalpie du polymère en fonction de la température.

### (b) *Thermolyse et réticulation*

L'exposition d'un thermodurcissable, et thermostable par nature, à une température élevée pendant de longues durées sous une atmosphère sans oxygène peut entraîner un phénomène irréversible, appelé thermolyse. Il se traduit par des modifications chimiques importantes donnant lieu à la dégradation du réseau, principalement par scission et/ou rupture des chaînes macromoléculaires du polymère [Verdu, 1990 ; Schieffer et al., 2001]. Ainsi, des fragments moléculaires issus de la formation de radicaux libres peuvent être libérés sous forme de volatiles ce qui entraîne une perte de masse et une réorganisation du réseau [Yan et al., 2013, Lafarie-Frenot, 2006]. Contrairement au phénomène de post-réticulation qui peut avoir lieu à haute température et qui conduit également à une modification chimique du polymère et une augmentation de la densité de réticulation du réseau, la thermolyse entraîne, quant à elle, une réaction inverse, c'est-à-dire une diminution de la densité de réticulation et par conséquent de  $T_g$ .

[Buch et Shanahan, 2000 ; Schieffer et al., 2001]. Ce mécanisme de vieillissement n'a toutefois pas le même effet sur différents polymères de même famille, comme les époxydes, puisque sa stabilité en température est fonction des groupements chimiques de sa structure. En effet, [Verdu, 2002] propose un classement de stabilité de différents types de liaisons chimiques communément présentes dans les résines époxydes. La tenue en température du réseau polymère peut donc être évaluée via l'énergie de dissociation des liaisons qui le composent et la présence ou non d'irrégularités structurales aux extrémités de chaînes [Verdu, 1990].

### II.2.5 Thermo-oxydation

La thermo-oxydation est un phénomène irréversible et thermo-activé résultant de l'influence combinée de l'oxygène et de la température entraînant la dégradation du matériau. La réaction d'oxydation résulte de la diffusion-réaction de l'oxygène avec le polymère en chaîne radicalaire, qui se propage par arrachement des atomes d'hydrogène. L'amorceur de la réaction chimique est généré par la décomposition de son produit principal : l'hydroperoxyde (POOH), ce qui la conduit naturellement à s'auto-accélerer [Bathias, 2009 ; Colin et Verdu, 2005]. Ce mécanisme de vieillissement chimique se distingue principalement des autres par la présence de gradients de propriétés de la surface en contact avec l'environnement au cœur du matériau. Une couche oxydée se forme à la surface du polymère, le fragilisant sur les couches externes [Ammar-Khodja, 2007 ; Minervino, 2013 ; Tandon et al., 2008]. Ainsi, pour caractériser l'effet de la thermo-oxydation sur le comportement du polymère, il est nécessaire d'utiliser deux échelles : macroscopique pour évaluer la tenue globale du polymère et microscopique pour capter les gradients de propriétés [Colin, 2000, Verdu, 2002, Lafarie-Frenot, 2006].

#### *(a) Propriétés et comportement macroscopique de la résine*

Globalement, on observe une modification de la masse du polymère, un retrait matriciel témoignant des déformations chimiques irréversibles du réseau polymère, un changement de la couleur du polymère sur les faces en contact avec l'environnement et une modification du comportement mécanique du polymère.

#### **Propriétés optiques**

Le changement de couleur du polymère, traduisant la modification chimique irréversible (en présence d'oxygène), est souvent visible et plus ou moins marqué selon le matériau utilisé (Figure 8.a. et b.). Ces variations de propriétés optiques, qui ne se produisent pas sous gaz inerte tel que l'azote ou bien sous vide, sont intimement liées à la modification de la structure chimique du polymère [Buch et Shanahan, 2000 ; Tsotsis et al., 1999].

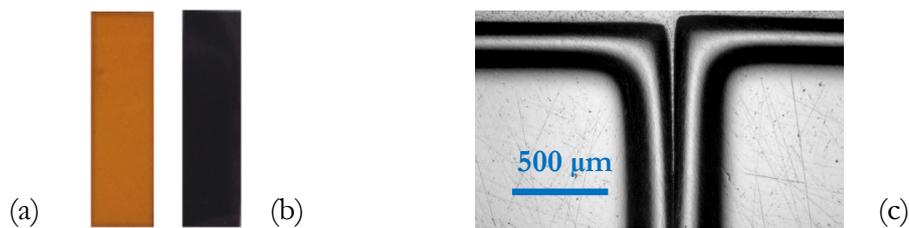


Figure 8. (a) Echantillon de résine époxyde à l'état vierge. (b) Echantillon de résine époxyde à l'état oxydé. (c) Image par microscopie optique de l'éprouvette oxydée - Vue en coupe après découpe [Minervino, 2013].

### Suivi gravimétrique

La compétition entre la diffusion de l'oxygène et la réaction de celui-ci avec le substrat entraîne différentes allures de variation de masse au cours du temps [Pascault et al., 2002]. Lorsque la diffusion de l'oxygène prédomine sur la réaction, on observe une augmentation de la masse au cours du temps, soit de type (I) en Figure 9. Pour les résines de types (II) et (III), la réaction de l'oxygène avec le substrat est majoritaire ce qui induit une perte de masse plus ou moins importante selon le polymère et les traitements appliqués. La plupart des études portant sur la thermo-oxydation des résines époxydes observent une perte de masse constante au cours du temps, comme le montre par exemple [Colin, 2000] en Figure 10.a. Dans certains cas, une légère prise de masse est visible lors du traitement oxydant d'échantillons de résines bismaléimides dans les premières heures de traitement avant la perte de masse (cf. Figure 10.b)

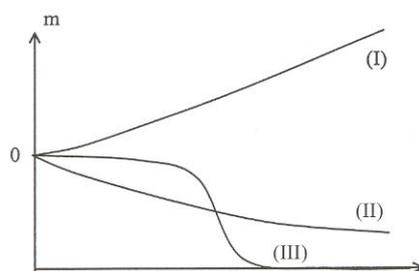


Figure 9. Courbes de masse au cours du temps – polymères placés sous environnement oxydants [Pascault et al., 2002].

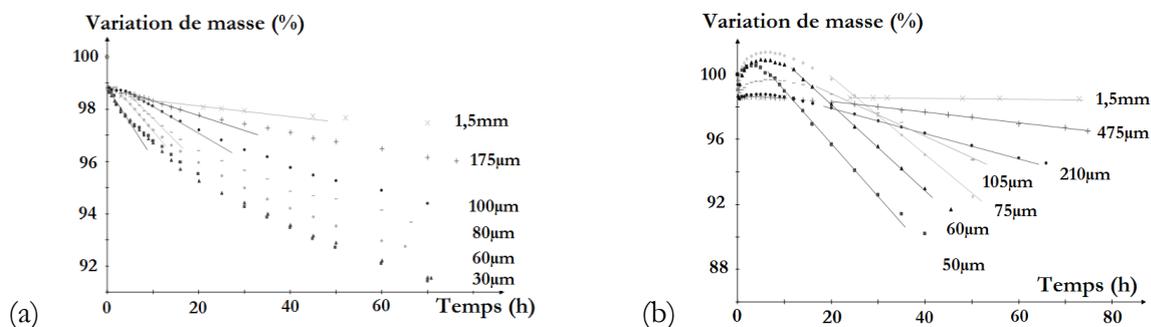


Figure 10. Courbes de masse au cours du temps d'échantillons de différentes épaisseurs. (a) Résine de type époxyde dans l'air à 200°C. (b) Résine de type Bismaléimide dans l'air à 240°C [Colin, 2000].

### Propriétés mécaniques et physico-chimiques – phénomène d’anti plastification

Contrairement à l’effet de l’humidité sur le polymère qui induit un phénomène de plastification, comme explicité dans le §II.2.3, l’oxydation de la résine entraîne l’anti-plastification du réseau. Ce phénomène est mis en avant par de nombreux auteurs [Chocinski-Arnault et al., 2009 ; Lafarie-Frenot et al., 2010 ; Olivier, 2008 ; Minervino, 2013 ; Terekhina et al., 2013] notamment par le biais d’analyses mécaniques dynamiques (DMA), comme le montre la Figure 11. Il s’agit d’un phénomène qui rigidifie le réseau ce qui se traduit par une augmentation du module et une diminution de  $T_g$  en règle générale.

La transition sous vitreuse  $\beta$  met en évidence ce phénomène, car elle traduit le mouvement de certains segments de chaînes ou de groupes latéraux. Lorsque l’eau s’insère entre les chaînes macromoléculaires (plastification), elle engendre une augmentation du volume libre, les mouvements moléculaires sont donc facilités. La transition  $\beta$  est alors plus marquée, la chute du module de conservation est plus importante et le pic en résultant sur la courbe du module de perte gagne en intensité (cf. Figure 11), voir les travaux de [Fayolle et Verdu, 2005]. Lorsque la résine subit une anti plastification, on assiste au phénomène inverse (cf. Figure 11).

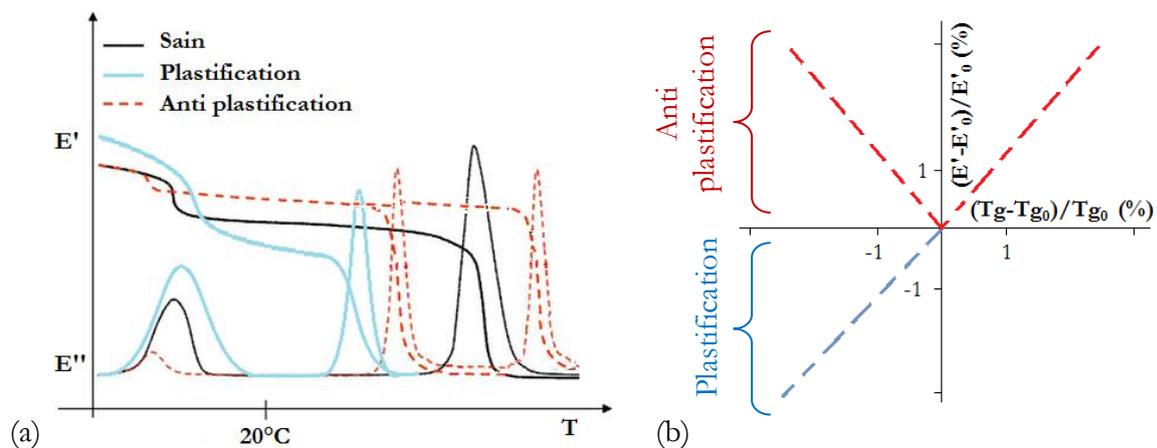


Figure 11. (a) Spectre DMA théorique d’un polymère sain, plastifié et anti plastifié. (b) Graphique théorique - Module  $E'$  (écart relatif) en fonction de  $T_g$  (écart relatif) d’un polymère plastifié et anti plastifié.

Des analyses physico-chimiques peuvent également mettre en évidence une modification chimique du réseau comme le montrent [Ammar-Khodja, 2007 ; Colin, 2000, El-Mazry et al., 2013 ; Verdu, 2002]. L’évolution irréversible du spectre d’absorbance obtenu par analyse infrarouge (IR) témoigne de la modification des liaisons chimiques composant la chaîne macromoléculaire.

**(b) Propriétés et comportement microscopique de la résine**

Localement, le changement de couleur perceptible en surface se propage à cœur sous forme de gradient [Buch et Shanahan, 2000 ; Tsotsis et al., 1999]. Les propriétés élastiques locales du polymère sont alors fonction de la diffusion et de la réaction chimique de l'oxygène avec le substrat. [Johnson et al., 2003 ; Olivier et al., 2007 ; Pochiraju et al., 2008 ; Wise et al., 1997] mettent en évidence une augmentation du module élastique de la résine par le biais d'essais d'ultra micro indentation, voire de nano indentation.

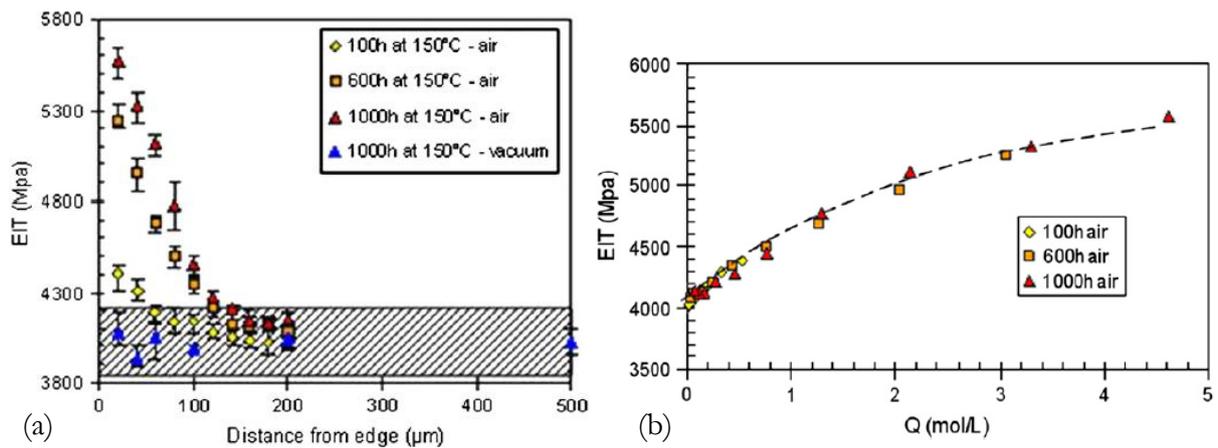


Figure 12. Module d'indentation EIT en fonction de la (a) distance au bord de l'éprouvette. (b) concentration en produits d'oxydation ( $Q$ ) [Olivier et al., 2007].

Un gradient de propriétés au bord des éprouvettes polymères est alors quantifiable. [Olivier et al., 2007] montrent une corrélation entre le module d'indentation (EIT) et la concentration en produits d'oxydation ( $Q$ ), explicité en Équation 8 et témoin du degré d'avancement de la réaction chimique de l'oxygène avec le réseau polymère (cf. Figure 12.b.).

$$Q(x, y, z, t) = \int_0^t \frac{d[O_2]}{d\tau} d\tau \quad \text{Équation 8}$$

**(c) Mécanismes et Modèle de Diffusion-Réaction**

La diffusion/réaction de thermo-oxydation dans les matrices organiques fait l'objet de nombreuses études, voir les travaux de [Colin et Verdu, 2005 ; Lafarie-Frenot et al., 2010 ; Pochiraju et al., 2012 ; Tandon et al., 2008]. Pour modéliser ce phénomène, deux approches sont communément utilisées dans la littérature : les modèles mécanistiques et phénoménologiques.

[Colin et Verdu, 2005] proposent des schémas mécanistiques qui s'appuient sur les différentes réactions chimiques entre l'oxygène, le substrat et les produits de réaction, voir en Figure 13.

Non-radical thermolysis	$\text{PH} \rightarrow \text{inactive products} + \nu_o V_o$	$(k_0)$
Initiation	$\text{POOH} \rightarrow 2\text{P}^\circ + \text{H}_2\text{O} + \nu V$	$(k_1)$
Propagation	$\text{P}^\circ + \text{O}_2 \rightarrow \text{PO}_2^\circ$	$(k_2)$
Propagation	$\text{PO}_2^\circ + \text{PH} \rightarrow \text{PO}_2\text{H} + \text{P}^\circ$	$(k_3)$
Termination	$\text{P}^\circ + \text{P}^\circ \rightarrow \text{inactive products}$	$(k_4)$
Termination	$\text{P}^\circ + \text{PO}_2^\circ \rightarrow \text{inactive products}$	$(k_5)$
Termination	$\text{PO}_2^\circ + \text{PO}_2^\circ \rightarrow \text{inactive products} + \text{O}_2$	$(k_6)$

Figure 13. Schéma mécanistique décrivant les réactions mises en jeu lors de la thermo-oxydation [Colin et al., 2001].

Un système d'équations différentielles est alors créé sur la base du schéma mécanistique, et renseigne de l'évolution des concentrations des différentes espèces en fonction du temps, voir en Figure 14. Cette approche nécessite de connaître explicitement les réactions chimiques mises en jeu lors de l'oxydation de la résine de l'étude et par conséquent d'effectuer une campagne d'analyses physico-chimiques permettant de quantifier les produits d'oxydation.

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_2 C [\text{P}^\circ] + k_6 [\text{PO}_2^\circ]^2 \\ \frac{d[\text{POOH}]}{dt} &= k_3 [\text{PH}] [\text{PO}_2^\circ] - k_1 [\text{POOH}] \\ \frac{d[\text{PH}]}{dt} &= -k_0 [\text{PH}] - 2k_1 [\text{POOH}] - k_3 [\text{PH}] [\text{PO}_2^\circ] \\ \frac{d[\text{PO}_2^\circ]}{dt} &= k_2 C [\text{P}^\circ] - k_3 [\text{PH}] [\text{PO}_2^\circ] - k_5 [\text{P}^\circ] [\text{PO}_2^\circ] - 2k_6 [\text{PO}_2^\circ]^2 \\ \frac{d[\text{P}^\circ]}{dt} &= 2k_1 [\text{POOH}] - k_2 C [\text{P}^\circ] + k_3 [\text{PH}] [\text{PO}_2^\circ] - 2k_4 [\text{P}^\circ]^2 - k_5 [\text{P}^\circ] [\text{PO}_2^\circ] \end{aligned}$$

Figure 14. Système d'équations différentielles issues du schéma mécanistique et décrivant l'évolution des principales espèces chimiques mises en jeu lors de la thermo-oxydation [Colin et al., 2001].

[Buch et Shanahan, 2000 ; Pochiraju et al., 2012 ; Tandon et al., 2006 ; Tandon et al., 2008] montrent que des modèles phénoménologiques peuvent décrire ce phénomène pour différents matériaux polymères. Tout comme [Colin et al., 2005 ; Verdu, 2002] qui proposent des formulations simplifiées dérivées des schémas mécanistiques. Ces modèles sont pour la plupart une combinaison de la loi de Fick avec un terme « puit » correspondant au retrait lié à la réaction chimique entre l'oxygène et le polymère.

### II.3 L'interphase et l'interface résine/fibre

Le comportement d'un matériau composite est fonction des propriétés de ses composants, c'est-à-dire la fibre et la matrice, mais également de l'interface résine/fibre qui permet le transfert des efforts d'une fibre à l'autre par l'intermédiaire de la matrice. On nomme interface la frontière ou zone de contact entre la fibre et la résine. A ne pas confondre avec l'interphase, qui correspond au mélange de la matrice avec des produits ajoutés sur les fibres (ensimages, poudrage, ...) ou bien à une résine polymérisée différemment du fait de la présence de la fibre, des traitements de surface et de l'encombrement à cet endroit, et pouvant s'étendre sur une zone de plusieurs micromètres autour des fibres [Mortaigne, 2005].

L'influence de l'humidité sur les interfaces et/ou interphases résine/fibres est un paramètre à prendre en considération pour évaluer la pérennité des performances du matériau composite. [Woo et Piggott, 1987] évoquent une concentration d'eau plus importante à l'interface fibre/matrice de composites carbone et verre/époxy. Dans ce contexte, quelques auteurs travaillent à l'élaboration de nouvelles méthodes permettant d'évaluer ou quantifier ces interphases [Hodzic et al., 2004 ; Joliff et al., 2013 ; Le Duigou et al., 2013].

[Hodzic et al., 2001] ont mis en place des nouvelles techniques pour tester le comportement des interfaces et interphases verre/polymère. La cohésion résine/fibre est évaluée en noyant une fibre dans de la résine puis en la sollicitant. Des essais de nano indentation (de 30nm de profondeur sur une distance de 0 à 14µm de la fibre) sont effectués au bord des fibres pour évaluer la taille de l'interphase (en dureté et pelage). Les auteurs mettent en évidence des variations de propriétés à l'interphase résine/fibre qui affectent la distribution des contraintes. En milieu humide, ils observent une dégradation et une augmentation de la taille de l'interphase ainsi qu'une décohésion verre/polymère (cf. Figure 15.a).

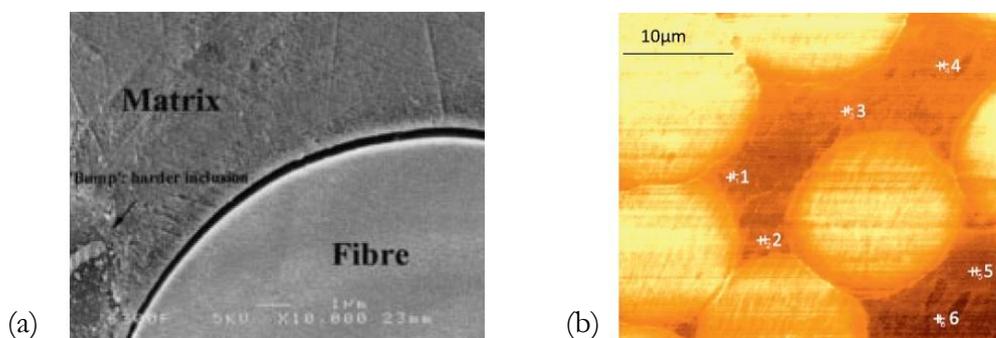


Figure 15. (a) Décohésion résine phénolique/verre après 10 semaines de vieillissement [Hodzic et al., 2001].

(b) Conductivité thermique apparente relevée sur un composite UD après un scan à 50°C [Joliff et al., 2013].

[Joliff et al., 2013] utilisent des analyses thermiques à l'échelle micrométrique sur les composites UD verre et carbone/époxy (cf. Figure 15.b). Ils mesurent ainsi une interphase d'environ  $10\mu\text{m}$  composée d'une partie très modifiée près des fibres (d'environ  $4\mu\text{m}$ ) et d'une partie modérément modifiée plus écartée des fibres (d'environ  $6\mu\text{m}$ ) comme l'illustre la Figure 16.

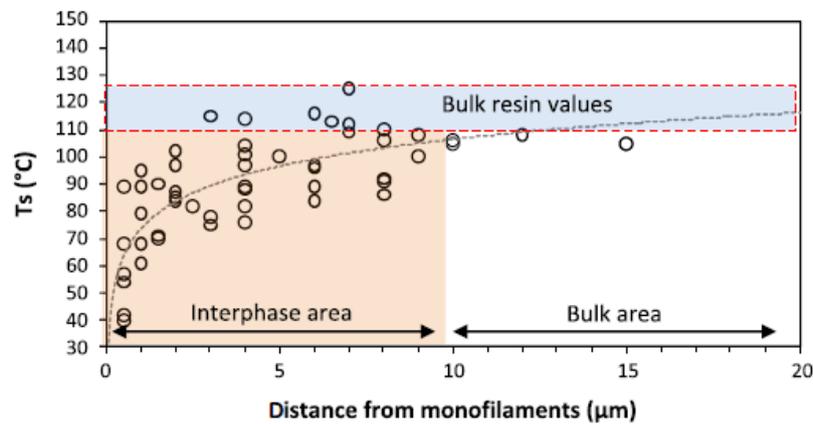


Figure 16. Conductivité thermique apparente relevée sur un composite UD après un scan à  $50^{\circ}\text{C}$  [Joliff et al., 2013].

[Le Duigou et al., 2012 ; Le Duigou et al., 2013] mettent en place un essai spécifique à partir d'éprouvettes micro-composites composées d'une fibre de lin noyée localement dans une gouttelette de résine époxyde (cf. Figure 17). La résistance apparente en cisaillement à l'interface résine/fibre est étudiée en décollant la fibre de la gouttelette. Celle-ci décroît au cours des premières heures d'immersion dans de l'eau puis se stabilise. Cette modification des propriétés de l'interface résine/fibre est irréversible après de longs temps d'exposition.

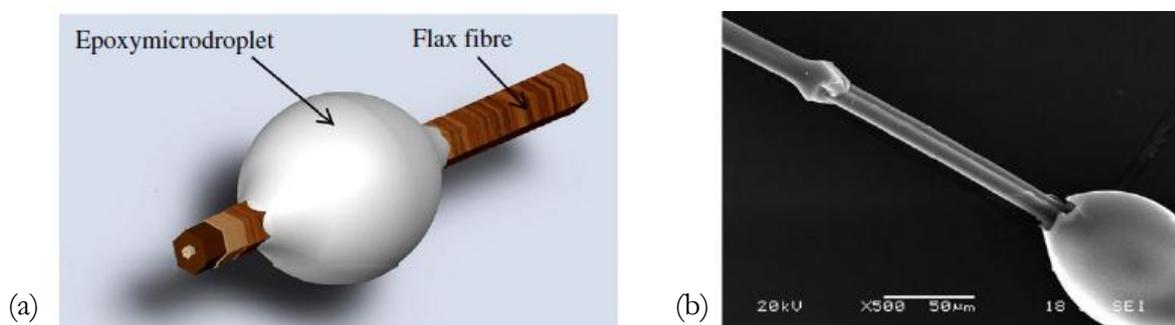


Figure 17. Micro-composite composé d'une fibre noyée dans une gouttelette de résine époxy (a) Représentation schématique de l'éprouvette micro-composite. (b) Micrographie SEM (Scanning Electron Micrograph) [Le Duigou et al., 2013].

Des essais DCB en mode I entrepris sur ces matériaux composites verre/phénolique et polyester montrent une diminution des propriétés à rupture ( $G_{IC}$ ) après conditionnement humide [Hodzic et al., 2004]. Tandis que ceux entrepris par [Buehler et Seferis, 1999] montrent une tendance inverse sur composite carbone et verre/époxy suivant le même essai. En mode II, les composites accusent une diminution de  $G_{IIC}$  de plus de la moitié après immersion à 70°C pendant 1200h.

D'autres part, [Joliff et al., 2013] montrent par le biais d'une étude numérique que les contraintes internes dans le matériau composite sont plus élevées dans les zones contenant des fibres plus concentrées, ce qui peut modifier la diffusion d'eau [Sar et al., 2012].

Ces différents travaux sur l'interphase et l'interface résine/fibre ne font pas l'unanimité ni sur l'existence de celle-ci, ni sur le rôle qu'elle peut avoir sur le comportement global du matériau composite. Au contraire, les quelques réponses formulées par les différents auteurs tentent à prouver que le rôle de l'interphase résine/fibre dépend en grande partie de la nature des deux composants et de l'affinité qu'ils ont entre eux.

## II.4 Le composite

Les fibres de carbones ne sont pas assujetties au vieillissement humide. Toutefois, de par leur présence, elles modifient le comportement du matériau composite par rapport à celui de la résine pure en milieu humide. Les effets dus à l'apport des fibres, recensés dans la littérature, sont les suivants :

1. Une modification de la trajectoire du flux d'espèce, créant ainsi une diffusion non plus isotrope mais anisotrope à l'échelle macroscopique, soit celle du composite [Shen et Springer, 1976 ; Perreux et Suri, 1997 ; Pierron et al., 2002 ; Tang et al., 2005 ; Pasupuleti et al., 2011 ; Sihm et Roy, 2011 ; Mouritz, 2013 ; Alston et al., 2012].
2. Une augmentation des gradients de concentration d'eau dans le matériau à l'état d'équilibre avec l'environnement (ou « pseudo-équilibre ») [Lee et Peppas, 1993]
3. La dégradation et l'endommagement de la matrice (cloques, fissures, cavités...) dans certains composites [Bonniau et Bunsell, 1981 ; Lee et Peppas, 1993 ; Zhou et Lucas, 1995 ; Pierron et al., 2002 ; Weitsman et Guo, 2002 ; Weitsman, 2006]. Les causes probables avancées par les auteurs sont : des gradients d'humidité importants, une différence importante d'expansion thermique et hygroscopique entre les fibres et la matrice pouvant générer des concentrations de contrainte, l'interphase résine/fibre (se référer au §II.3).
4. Une modification du comportement du matériau composite en présence d'eau qui ne résulte pas nécessairement de la combinaison de celui des fibres et de la matrice humide [Lee et Peppas, 1993 ; Perreux et Suri, 1997 ; Weitsman, 2006 ; Dhakal et al., 2006]

### II.4.1 Effet du renfort fibreux sur la diffusion d'eau dans le composite

Placées dans la trajectoire de l'humidité, les fibres de carbone peuvent freiner la diffusion dans ce sens car elles constituent un obstacle à franchir et à contourner. Lorsque l'eau diffuse dans une direction parallèle aux fibres, la cinétique de diffusion d'eau est considérée équivalente à celle dans la matrice isotrope, voir plus rapide si on considère les effets d'interfaces ou interphases (cf. §II.3).

Les architectures fibreuses sont de plus en plus diverses et variées avec la mise en place de procédés nouveaux de tissage, tressage, piquage, couture, enroulement filamentaire, etc...

Ainsi, la diffusion d'eau dans le composite, dépendante de l'orientation des fibres, devient de plus en plus complexe avec l'ajout de ces nouveaux renforts.

Les paramètres régissant le processus d'absorption d'eau (soit essentiellement le coefficient de diffusion dans les trois directions de l'espace  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  et la concentration d'eau à l'équilibre  $C$ ) sont alors formulés via des lois d'homogénéisation en fonction de ceux de la résine et de la fibre, et de la fraction massique ou volumique de fibres et de résine dans le composite.

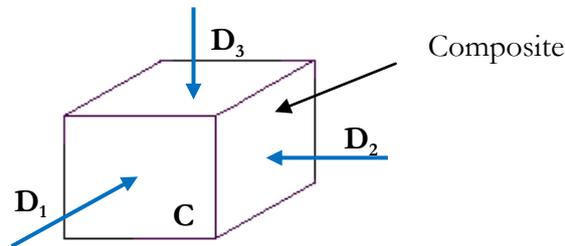


Figure 18. Schématisation d'un bloc de composite et définition des paramètres de diffusion d'eau homogènes équivalents.

[Shen et Springer, 1975] proposent des formulations basées sur la conductivité thermique du composite et de la géométrie de la structure. [Perreux et Suri, 1997] décrivent les coefficients de diffusion de composites issus d'enroulement filamentaire en fonction de l'orientation des mèches (environ  $+/-55^\circ$ ). [Pierron et al., 2002] proposent une identification des coefficients de diffusion dans les trois directions en utilisant des géométries de plaques composites distinctes. [Tang et al., 2005] étudient la cinétique de diffusion d'eau dans des composites fabriqués avec différentes architectures tissées et UD (cf. Figure 19). Ils montrent que le motif fibreux mais également la représentation des torons, ainsi que le taux de fibre dans ceux-ci, influence significativement la cinétique de diffusion d'eau dans le composite.

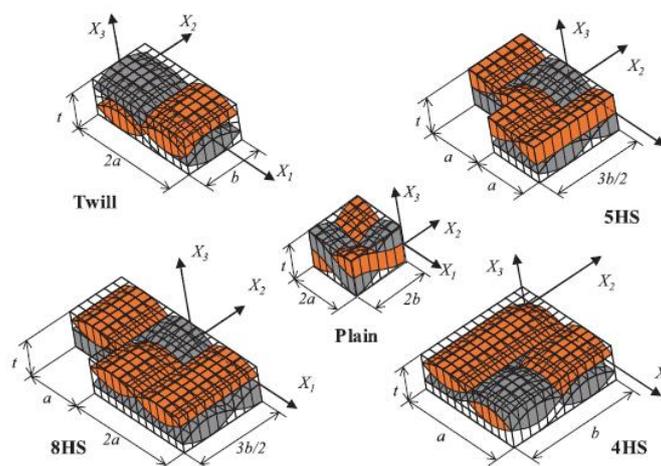


Figure 19. Modèle de diffusion d'eau EF sur des cellules représentatives de différents motifs de tissage (sergé, toile, satin de 4, de 5 et de 8) [Tang et al., 2005]

A la suite des travaux de [Tang et al., 2005 ; Pasupuleti et al., 2010 ; Grace et Alton, 2012] proposent de nouvelles formulations des coefficients de diffusion et des modèles simplifiés pour réduire le temps de calcul de diffusion d'eau dans des structures composites. [Sihn et Roy, 2010 ; Alston et al., 2012] étudient numériquement la diffusion d'eau à l'échelle de cellules élémentaires, voir Figure 20. [Sihn et Roy, 2010] montrent que pour un faible taux de fibre, la cinétique dans les différentes cellules est proche, alors que pour des taux plus grands, l'écart en diffusion peut avoisiner les 20%. [Mouritz, 2013] montre quant à lui que la diffusion d'eau est accélérée lorsque l'on place des fibres dans le sens de l'épaisseur (Z-pin). [Dana et al., 2011] fait une synthèse et compare les lois d'homogénéisation décrivant les paramètres de diffusion dans les composites.

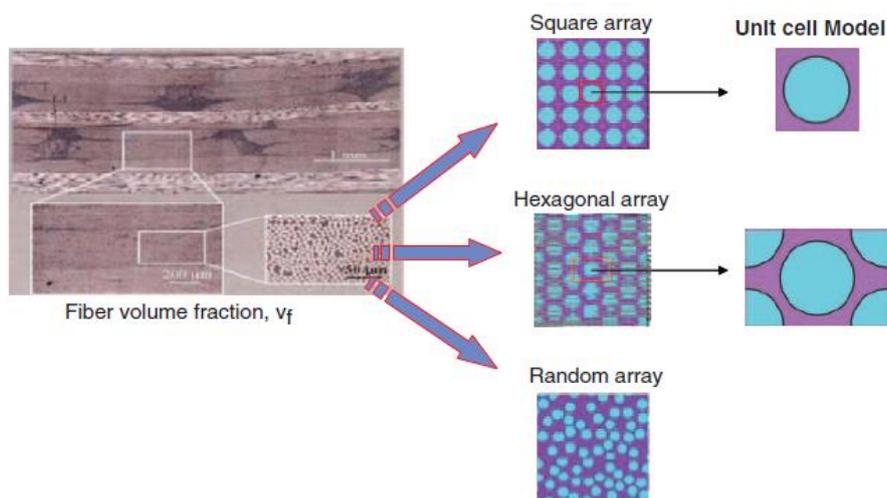


Figure 20. Définition de cellules élémentaires composant une mèche de carbone dans un composite [Sihn et Roy, 2010].

#### II.4.2 Dégradation du composite en présence d'eau

[Bonniau et Bunsell, 1981] étudient le comportement en immersion de composites verre/époxyde et relèvent la présence de fissures et d'un changement de couleur après conditionnement qu'ils qualifient de dommages irréversibles. [Lee et Peppas, 1993 ; Zhou et Lucas, 1995 ; Weitsman, 2006] constatent l'apparition de cloques, de fissures, et des porosités dans des composites carbone/époxyde au cours du conditionnement humide. Ils évoquent des gradients de concentration d'eau qui induisent des contraintes résiduelles hygothermiques ou mécaniques (essentiellement le long des interfaces résine/fibre). Les micro-fissures qui apparaissent au centre du matériau et au niveau des faces en contact avec l'environnement augmentent la capacité d'absorption du composite (capillarité).

### II.4.3 Modification du comportement mécanique sous humidité

Parmi les propriétés des matériaux composites les plus étudiées en présence d'eau on trouve essentiellement la température de transition vitreuse, recensée dans l'étude du comportement de la résine (§II.2.3) mais examinée par des auteurs à l'échelle du composite [Perreux et Suri, 1997 ; Zhou et Lucas, 1995 ; Buehler et Seferis, 1999]. Viennent ensuite les propriétés mécaniques en :

1. Traction [Selzer et Friedrich, 1996 ; Perreux et Suri, 1997 ; Abanilla et al., 2006].
2. Flexion 3 points par [Buehler et Seferis, 1999 ; Wan et al., 2005].
3. Cisaillement interlaminaire et ILSS par [Abanilla et al., 2006 ; Lee et Peppas, 1993].
4. DCB mode 1 et mode 2 par [Selzer et Friedrich, 1996 ; Buehler et Seferis, 1999].
5. Fatigue sous sollicitation en traction par [Perreux et Suri, 1997 ; Meziere et al., 2005].
6. Compression avant et après impact [Selzer et Friedrich, 1996], essai qui est très utilisé en industrie pour caractériser le comportement mécanique de structures composites suivant la réglementation aéronautique et qui tend à se développer en laboratoire.

En traction, dans le sens des fibres d'un composite carbone/époxyde UD, [Selzer et Friedrich, 1996] montrent que le module d'Young, la contrainte et l'allongement à rupture ne varient pas au cours du conditionnement. Dans le sens orthogonal aux fibres, le module diminue de près de 30%, la contrainte et l'allongement à rupture d'environ 60% après saturation en humidité.

Des essais de flexion 3 points sur matériaux composites carbone/époxy (cf. Figure 21), [Buehler et Seferis] dévoilent une diminution du module de près de 30% après 1200h de conditionnement humide dont 2/3 sont retrouvés après séchage ; ainsi qu'une perte de plus de la moitié de la contrainte à rupture à l'état humide dont seulement 50% de celle-ci est récupérée après séchage.

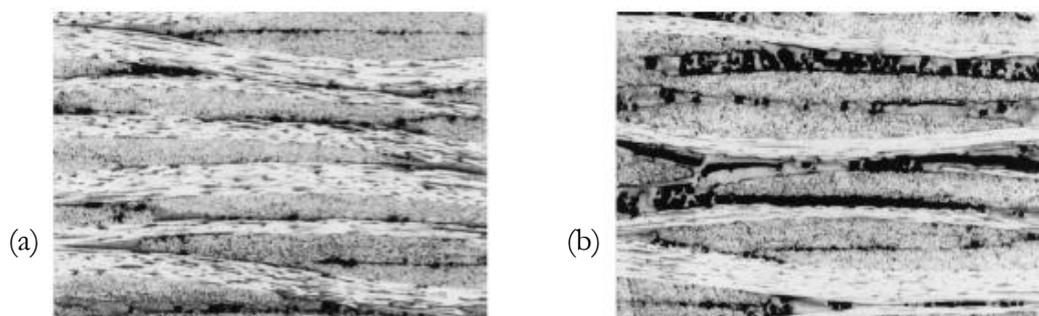


Figure 21. Vue de profil d'un composite carbone/époxy (a) avant et (b) après conditionnement humide [Buehler et Seferis].

En compression, ces mêmes matériaux composites accusent une diminution de contrainte à rupture de 25% dans le sens des fibres et de plus de 30% dans le sens orthogonal aux fibres. Le module à 0° reste inchangé au cours du conditionnement alors que dans le sens 90°, il diminue de près de 35% [Selzer et Friedrich, 1996].

## CHAPITRE III

### OBJECTIF DE L'ETUDE

---

Comme souligné précédemment, le polymère est le principal acteur lors du vieillissement humide d'un composite fabriqué avec des fibres de carbone. Les filaments synthétiques, sans tenir compte de l'effet de l'ensimage, sont considérés insensibles à l'humidité. Toutefois, la faible fraction massique de polymère en surface de ces filaments, souvent négligée car elle ne représente qu'une faible quantité de matière par rapport à la matrice du composite, peut avoir un impact non négligeable lors du processus de vieillissement humide.

Si l'on s'attache au comportement du polymère en présence d'eau, les travaux de la littérature montrent que les résines époxydes ont un comportement complexe en environnement hygrothermique. En effet, nous avons vu dans le Chapitre précédent que l'humidité pouvait engendrer une modification physique (plastification, relaxation) ou chimique (hydrolyse, oxydation, lessivage...) du polymère plus ou moins prononcée. En température, la résine peut être assujettie à un vieillissement thermique et en présence d'oxygène, à un phénomène d'oxydation. Lorsque plusieurs de ces phénomènes interviennent lors du vieillissement hygrothermique, des couplages faibles ou forts entre eux peuvent exister, ce qui complique considérablement la compréhension des mécanismes.

Ainsi, de nombreux auteurs ont concentré leur recherche sur la compréhension des mécanismes de vieillissement humide des polymères et une multitude de phénomènes sont constatés sur une même famille. On ne peut donc pas généraliser le comportement en humidité d'une même famille de polymère, comme celle des époxydes. Il semble nécessaire d'étudier chaque résine séparément. La résine thermodurcissable de l'étude est employée depuis plusieurs années pour des applications aéronautiques avec des fibres et architectures variées. Cependant, très peu se focalisent sur le comportement en environnement humide de la résine prise séparément.

Lorsque l'on s'intéresse aux études liées à la compréhension des mécanismes de vieillissement de la résine RTM6 noyée dans le composite, plusieurs couples résine/fibre ont été étudiés en présence d'humidité mais le couple RTM6/AS7, sélectionné par l'entreprise pour confectionner des pièces de structure, est très peu étudié. Pour ces différents travaux, une comparaison de ces composites avec celui de l'étude est compliquée à cause du nombre de paramètres matériaux qui diffèrent : la fibre de carbone, l'ensimage, l'architecture du renfort, la méthode de consolidation, le cycle de polymérisation... Il semble donc nécessaire d'étudier spécifiquement les différentes

configurations matériaux présentes dans la pièce finale pour appréhender son comportement en environnement humide.

Pour ce faire, et afin de généraliser le comportement du matériau hétérogène étudié à la structure finale, une solution pourrait être d'étudier l'impact du vieillissement humide à l'échelle du composant pour pouvoir modéliser, a posteriori, le comportement du composite quelle que soit l'orientation des tissus. Cependant, avant tout ceci, plusieurs questions se posent : le comportement de la résine seule est-il similaire à celui de la résine noyée dans le composite ? Que se passe-t-il à l'interface résine/toron lors du conditionnement humide du matériau composite ? Ainsi, pour répondre à la problématique de l'étude et afin de surmonter les difficultés liées à ce nouveau couple matériau (couple résine/fibre, empilement et orientation des tissus, ensimage...) en présence d'humidité, nous proposons d'utiliser la démarche suivante :

- Le comportement de la résine seule en environnement humide est tout d'abord étudié car elle est le principal acteur du vieillissement humide du composite. La fibre de carbone est insensible à l'eau et à la température dans les domaines visés. D'autre part, à l'heure actuelle, et sauf preuve du contraire, le comportement en diffusion d'eau de la résine RTM6 ainsi que tenue mécanique de celle-ci à l'état humide n'est pas clairement défini.
- Ensuite, l'influence de l'interface et interphase résine/fibre sur le processus de diffusion d'eau est caractérisée à l'échelle micrométrique pour évaluer la pertinence de sa prise en compte dans les modèles. L'étude de lois d'homogénéisation à l'échelle du toron de carbone est entreprise pour étayer le modèle de diffusion du matériau composite.
- Une première évaluation du comportement en diffusion d'eau du composite à l'état humide est présentée en vue de la confronter au modèle numérique. Une caractérisation mécanique est réalisée pour évaluer l'impact du conditionnement hygrothermique sur la tenue du composite dans le plan des tissus 2D.

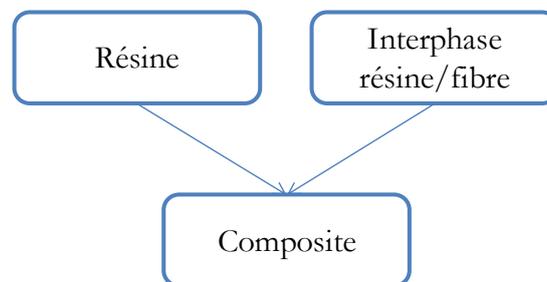


Figure 22. Méthode de travail pour étudier le comportement du matériau composite en environnement humide.

## CHAPITRE IV

### STRUCTURE DU RAPPORT

---

Nous avons vu dans l'Objectif de l'étude que la démarche proposée pour répondre à la problématique de l'étude est divisée en trois parties distinctes. Ainsi, le manuscrit est structuré en accord avec ce plan d'étude.

La Partie A intitulée « *Comportement hygro thermo oxydo mécanique de la résine* » se focalise sur le comportement de la résine seule en environnement humide. Le Chapitre I est une brève introduction de cette étude axée sur la résine. Le Chapitre II nous renseigne sur la composition du polymère puis de la fabrication des plaques en résine pure à l'aide d'un modèle de polymérisation. Le Chapitre III constitue l'étude de la résine en environnement humide sous air ambiant et met en évidence un phénomène d'oxydation de la matrice à basse température, c'est-à-dire environ 140°C sous la température de transition vitreuse. Ce constat nous conduit au Chapitre IV qui s'attache à découpler les phénomènes d'absorption d'eau et d'oxydation de la matrice. Des conditionnements spécifiques sont développés pour découpler les mécanismes mis en jeu et caractériser la résine en atmosphère humide seule, puis en environnement oxydant pur sans humidité. Ces données expérimentales nous permettent de mettre en place un modèle de diffusion d'humidité et d'oxygène dans la résine ce qui fait l'objet du Chapitre V.

La Partie B intitulée « *Comportement de la résine au voisinage des fibres* » s'attache, quand à elle, à l'influence de la zone interphase résine/fibre lors du vieillissement hygrothermique du matériau. Dans cette partie, une attention particulière est donnée pour répondre à la question suivante : la résine prise séparément a-t-elle les mêmes propriétés lorsqu'elle est noyée dans du composite ? Pour y répondre, des éprouvettes technologiques représentatives d'une interphase résine/toron sont fabriquées. Le Chapitre II définit le protocole d'essai ainsi que la fabrication de ces éprouvettes. Ces éprouvettes sont ensuite vieilles humides dans différentes atmosphères permettant encore une fois de découpler les mécanismes de sorption et d'oxydation, ce qui fait l'objet du Chapitre III. Suite à ces vieillissements les éprouvettes technologiques sont testées localement au bord du toron via un Ultra Micro Indenteur. Le Chapitre IV décrit cette caractérisation à l'interphase résine/toron de carbone permettant de statuer dans cette étude sur l'importance de ce paramètre.

La Partie C intitulée « *Comportement hygro thermo oxydo mécanique du composite* » constitue l'étude du vieillissement humide du matériau composite. Les deux premières études permettant d'évaluer le comportement en environnement humide des composants du composite pris séparément, la troisième partie permet de vérifier que les mécanismes s'expriment à l'échelle supérieure. Le Chapitre I fait une brève introduction en évoquant l'objectif et le plan d'étude de cette partie. Ensuite, une définition du matériau composite de sa composition à sa mise en œuvre est présentée dans le Chapitre II. La caractérisation du composite sous différents vieillissements humides et oxydants est élaborée dans le Chapitre III par suivi gravimétrique des éprouvettes pour l'aspect diffusion d'espèces puis par des essais de traction à 45° pour la caractérisation de la résine en cisaillement. Les effets des différents paramètres de structure sur la diffusion d'espèces sont étudiés dans le Chapitre IV. Enfin, un modèle de diffusion d'humidité et d'oxygène dans le matériau composite est présenté dans le Chapitre V.



# **PARTIE A**

***COMPORTEMENT HYGRO THERMO  
OXYDO MECANIQUE DE LA RESINE***



## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

---

La résine époxy est l'acteur principal du vieillissement humide du matériau composite. Faisant partie de la famille des polymères, son affinité avec l'eau est un phénomène connu et significatif. Plus particulièrement, en présence d'humidité, la résine époxy absorbe les molécules d'eau dans des proportions plus ou moins importantes suivant sa composition chimique. Pour pouvoir comprendre l'effet de l'humidité sur un matériau composite, une méthodologie possible est de s'attacher, dans un premier temps, au comportement de la résine époxy dans des conditions environnementales identiques.

Toutefois, cette résine prise séparément peut avoir des propriétés différentes de celle noyée dans le composite. En effet, plusieurs paramètres de fabrication du matériau peuvent différer comme par exemple : le mode de fabrication, le cycle de cuisson, le taux de porosité, ou bien encore les contraintes internes suite au procédé de mise en œuvre... Il est donc nécessaire de vérifier que ces paramètres de fabrication, s'ils sont différents lorsque l'on fabrique les plaques en résine pure sont du second ordre dans le processus de vieillissement humide. La fabrication de plaques épaisses en résine pure via le procédé d'injection RTM n'est pas adaptée du fait des propriétés exothermiques de celle-ci. Ainsi, pour cette étude, les plaques sont fabriquées par moulage au contact. Un modèle de cuisson de la RTM6 est préalablement élaboré pour ajuster les paramètres de polymérisation avant la fabrication, afin de mieux appréhender l'état de la résine.

Une fois le matériau en résine pure fabriqué, une campagne de caractérisation est effectuée à l'état sec puis après différents conditionnements humides sous air et en immersion. Pour évaluer l'impact du conditionnement humide sur les propriétés physiques et mécaniques de la résine, des analyses dynamiques mécaniques (DMA) et des essais de traction monotone sont réalisés. La température de transition vitreuse est particulièrement étudiée au cours du conditionnement humide car elle caractérise la température à laquelle le module d'Young chute brutalement lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique du polymère. Elle est utilisée par les industriels pour estimer la température à ne pas dépasser en service. Les propriétés mécaniques en traction renseignent sur le comportement global du polymère. Le module d'Young, la contrainte et l'allongement à rupture sont particulièrement étudiés au cours du vieillissement humide car ils peuvent être modifiés avec la présence d'humidité. La réponse de la résine lors de charges et décharges permet d'étudier son comportement mécanique (présence de viscosité ou de plasticité).

Un protocole de vieillissement accéléré comprenant une augmentation de la température et/ou de l'humidité relative, préconisé par la réglementation aéronautique, est employé pour vieillir ces éprouvettes mécaniques de forte épaisseur dans des temps raisonnables. Toutefois, il faut veiller à ne pas activer des phénomènes parasites thermo-activés tels que la thermo-oxydation. Cet effet de la température sur le comportement des résines thermodurcissables intervient en présence d'oxygène et il est fortement influencé par la température.

Pour appréhender complètement le vieillissement humide sous air ambiant, le découplage des environnements humides et oxydants est effectué. Des enceintes de confinement sont adaptées pour générer le conditionnement humide sans oxygène dans un premier temps et l'air sec recomposé sans humidité dans un second temps. Des vieillissements oxydants accélérés sont également entrepris permettant d'identifier le comportement de la résine oxydée aux temps longs et à plus haute température. Les mêmes essais et analyses qu'après conditionnement sous environnement humide/oxydant sont réalisés après différents conditionnements humides seuls et oxydants purs. Ceux-ci permettent de quantifier l'effet de ces deux mécanismes et le couplage entre eux par comparaison avec les essais sous environnement humide/oxydant.

Un modèle simplifié de la diffusion/réaction d'eau et d'oxygène dans la résine est ensuite élaboré en tenant compte des essais préalables. Celui-ci permet de connaître le taux d'humidité et le degré d'oxydation de la résine au cours du temps en fonction de la température de conditionnement, de la pression partielle d'humidité, du taux d'oxygène dans l'air et de la pression atmosphérique.

Cette partie A sur l'étude du comportement de la résine en environnement humide s'articule donc en 5 Chapitres distincts et qui sont :

- Matériau, fabrication et préparation
- Caractérisation de la résine sous atmosphère humide/oxydante
- Découplage des mécanismes « humidité et oxydation »
- Modèle de diffusion humidité/oxygène dans la résine
- Conclusion

## CHAPITRE II

### MATERIAU, FABRICATION ET PREPARATION

#### II.1 Définition de la résine

##### II.1.1 Définition générale

La résine thermodurcissable époxy/amine, de nom commercial HexFlow®RTM6 [Hexcel, 2010] est employée pour la fabrication de pièces de structure en composite pour l'aéronautique. Elle est principalement utilisée pour les procédés de mise en œuvre d'injection et d'infusion de résine car sa fenêtre d'injection est de longue durée (jusqu'à 150min) entre 80°C et 120°C, ce qui facilite la réalisation de tels procédés. Cette résine est souvent utilisée pour la fabrication de pièces de structure dont la température d'utilisation se situe entre -60°C et 180°C.

Le réseau est composé du prépolymère Tetraglycidyl methylene dianiline (TGMDA ou TGDDM) et de deux durcisseurs amines : le 4,4'-Méthylènebis (2,6-Diéthylaniline) de nom commercial MDEA et le 4,4'-Méthylènebis (2-Isopropyl-6-Méthylaniline) de nom commercial M-MIPA [Hexcel, 2010].

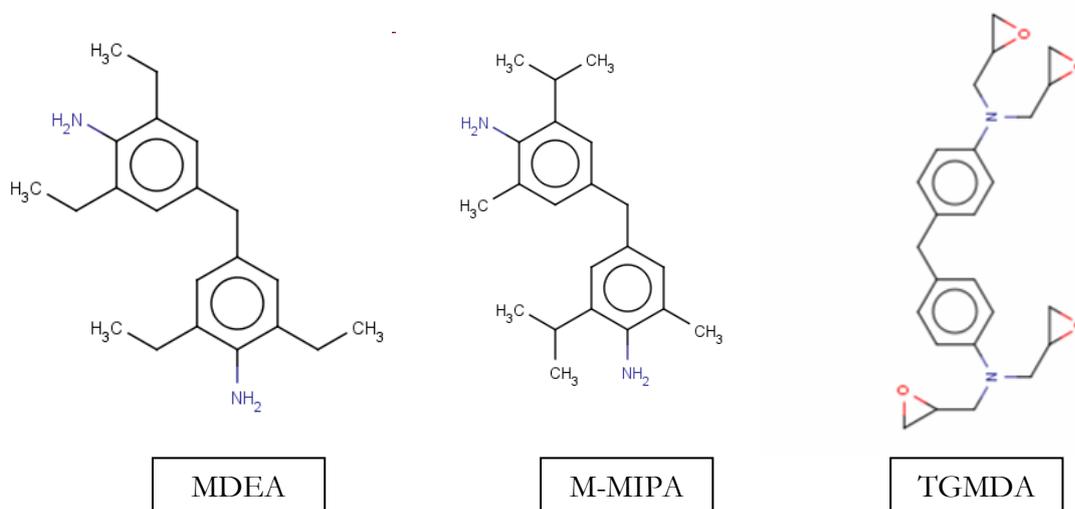


Figure 23. Composants de la résine HexFlow®RTM6.

Les proportions de chaque composant ne sont pas mentionnées clairement dans la fiche technique du fabricant pour des raisons de confidentialité. Nous savons seulement que la part de chaque durcisseur est comprise entre 10% et 40% alors que celle du prépolymère est comprise entre 30% et 60%.

### II.1.2 Données industrielles et propriétés

En première approche, la fiche technique du fournisseur [Hexcel, 2010] nous renseigne sur les propriétés de la résine pure et d'un composite stratifié d'architecture et fibre différentes de celles de cette étude.

Les propriétés intrinsèques de la résine liquide, d'après le fournisseur, sont les suivantes :

- Temps de gel très long (>240min) à 120°C
- Temps de gel de 30min à 180°C
- Temps de gel très court (5min) à 240°C

Les propriétés intrinsèques de la résine polymérisée, d'après le fournisseur, sont :

- Cycle de cuisson entre 75min à 160°C et 120min à 180°C entraîne une température de transition vitreuse (mesurée par DMA, T<sub>g</sub>onset) comprise entre 160°C et 190°C.
- Après 14 jours en immersion la température de transition vitreuse est comprise entre 150°C et 170°C selon le cycle de cuisson utilisé.
- Les propriétés en traction sont : une contrainte à rupture de 75MPa, un allongement à rupture de 3,4% et un module d'Young de 2,9GPa (cycle de cuisson de 75min à 160°C + 120min à 180°C).

## II.2 Réalisation des éprouvettes en résine : Modèle de cuisson

### II.2.1 Définition du modèle

Le paragraphe précédent a permis de montrer que le cycle de polymérisation de la résine est à l'origine des propriétés physiques du polymère à l'état vierge comme à l'état vieilli. Ainsi, il est primordial de maîtriser le degré de polymérisation des pièces réalisées lors de cette étude pour s'affranchir des effets liés à la cuisson de la résine. Ou s'ils sont inévitables, de les quantifier et d'en tenir compte dans la modélisation. C'est pourquoi il a été décidé de modéliser la cinétique de polymérisation de la résine RTM6 via un modèle existant appliqué pour prédire le degré d'avancement de la réaction chimique de réseaux polymères époxy. Pour ce faire, le modèle phénoménologique de [Sourour et Kamal, 1976] revisité par [Fournier et al., 1996], contenant la prise en compte d'un facteur correctif relatif à la diffusion des espèces, est utilisé pour l'identification des paramètres régissant le processus. Plus particulièrement, [Jochum et al., 2011] ont proposé une formulation non linéaire (loi d'Arrhenius) de la dépendance en température du facteur de diffusion intervenant dans la cinétique de cuisson d'un système époxy. Cette approche est donc réalisée pour le cas de la cuisson de la résine RTM6. Ce modèle est régi par l'Équation 9.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \alpha^m) (1 - \alpha)^n f_d(\alpha) \quad \text{Équation 9}$$

$$f_d(\alpha) = \frac{2}{1 + \exp\left(\frac{\alpha - \alpha_f}{b}\right)} - 1 \quad \text{Équation 10}$$

$$K_1 = A_1 \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad \text{Équation 11}$$

$$K_2 = A_2 \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \quad \text{Équation 12}$$

$$\alpha_f = (AT + B) \exp\left(\frac{-T}{C}\right) \quad \text{Équation 13}$$

$$b = A_3 \exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right) \quad \text{Équation 14}$$

$$\text{C.I.} \rightarrow \alpha(0) = 0 \quad \text{Équation 15}$$

$\alpha$  désigne le degré de conversion de la réaction,  $\alpha_f$  le degré de conversion final pour le plateau de cuisson isotherme considéré,  $K_1$ ,  $K_2$ , et  $b$  sont des paramètres dépendant du système étudié et de la température, et pour finir,  $m$  et  $n$  sont des paramètres qui définissent l'ordre de la réaction.

L'amélioration, apportée par [Jochum et al., 2011], permet de prendre en compte le couplage entre la thermique et la chimie mais également de tenir compte de la dépendance en température du degré de conversion final. Plus particulièrement,  $\alpha_f$  a été défini comme dépendant de la température suivant une loi exponentielle, de même que b mais suivant une loi d'Arrhenius.

### II.2.2 Protocole pour l'identification des paramètres

Pour identifier les paramètres du modèle présentés ci-dessus, on procède comme suit :

- Des analyses calorimétriques différentielles (DSC) sont effectuées sur la résine liquide pour mesurer l'enthalpie ultime de réaction  $H_t$  à différentes vitesses de chauffage. Celle-ci traduit l'avancement total de la réaction chimique de polymérisation.

Une autre série d'analyses DSC est effectuée sur la résine liquide sous forme de paliers isothermes afin de calculer l'enthalpie de réaction H au cours du temps pour chaque température. On obtient donc expérimentalement le degré de conversion en fonction du temps à iso-température suivant l'Équation 16. Ce degré de conversion  $\alpha$  est fonction de la durée et de la température de palier.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_t} \frac{dH}{dt} \quad \text{Équation 16}$$

- Une première partie de l'identification est effectuée sans tenir compte du facteur de diffusion  $f_d(\alpha)$  et en considérant la partie auto catalytique de la réaction  $m$  égal à 1 en première approximation. Ce terme étant très souvent égal à 1 pour les systèmes époxy, voir par exemple les études de [Rabearison et al., 2010 ; Lopez et al., 2000 ; Harsch et al., 2007 ; Francis et al., 2006], cela reste convenable en première approche. On identifie ensuite  $n$ ,  $K_1$  et  $K_2$  pour lesquels l'Équation 9 simplifiée est linéaire.
- Une fois ces paramètres identifiés, le facteur de diffusion  $f_d(\alpha)$  est pris en compte. Pour celui-ci, cinq paramètres restent à être identifiés : A, B et C pour l'expression de  $\alpha_f$  puis  $A_3$  et  $E_3$  pour l'expression de b, témoignant de la dépendance en température du degré d'avancement  $\alpha$ .
- Une fois les paramètres du modèle identifiés, le modèle de cuisson de la résine, établi à l'aide d'analyses DSC isothermes, est comparé à des cycles de cuisson dynamiques, c'est-à-dire avec une montée en température fixée, réalisés sur résine liquide en DSC. Cela permet de valider ou non le modèle de cuisson identifié.

NB : Les paramètres du modèle ne sont pas renseignés pour des raisons de confidentialité.

### II.2.3 Validation du modèle

Pour vérifier que ce modèle décrit convenablement la cinétique de cuisson de la résine, il a été confronté aux données expérimentales obtenues par analyse DSC en effectuant deux types de cuissons : isotherme et dynamique (avec prise en compte de la montée en température). La Figure 24 et la Figure 25 font une comparaison du modèle et des données expérimentales pour des gammes de température utilisées pour fabriquer les pièces composites en industrie.

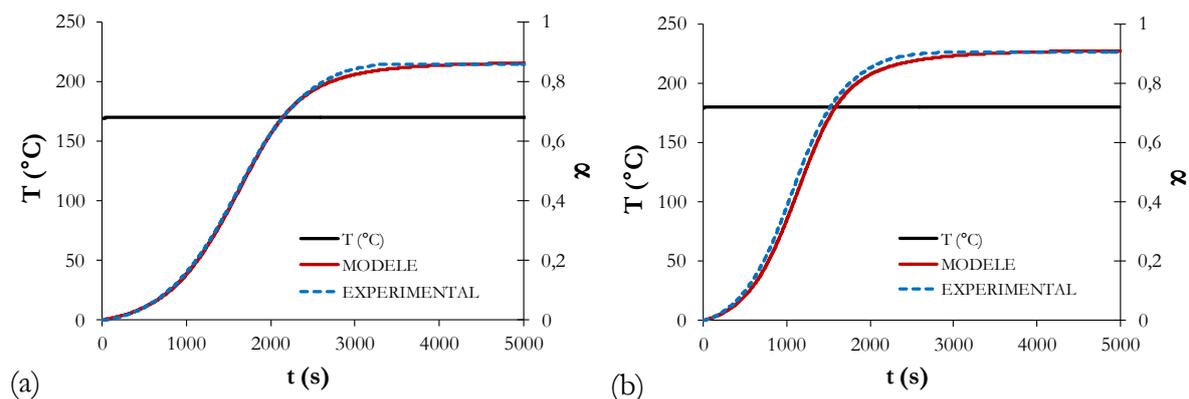


Figure 24. Degré de conversion en fonction du cycle de cuisson – comparaison données expérimentales et modèle.

(a) Cuisson isotherme à 170°C. (b) Cuisson isotherme à 180°C.

On remarque que l'écart entre les courbes issues du modèle et celles provenant des essais est faible ce qui permet de valider l'identification des paramètres du modèle de cinétique chimique de cuisson. On observe cependant un léger écart en fin de partie linéaire, pour la cuisson dynamique avec une vitesse de chauffage lente (1°C/min). Cette vitesse de chauffage étant très éloignée de celle utilisée pour identifier le modèle (considérée quasi-infinie lors des paliers isotherme car on place la résine directement à la température souhaitée), l'écart relativement faible obtenu pour une montée en température de 1°C/min ne sera que moins important pour des vitesses supérieures.

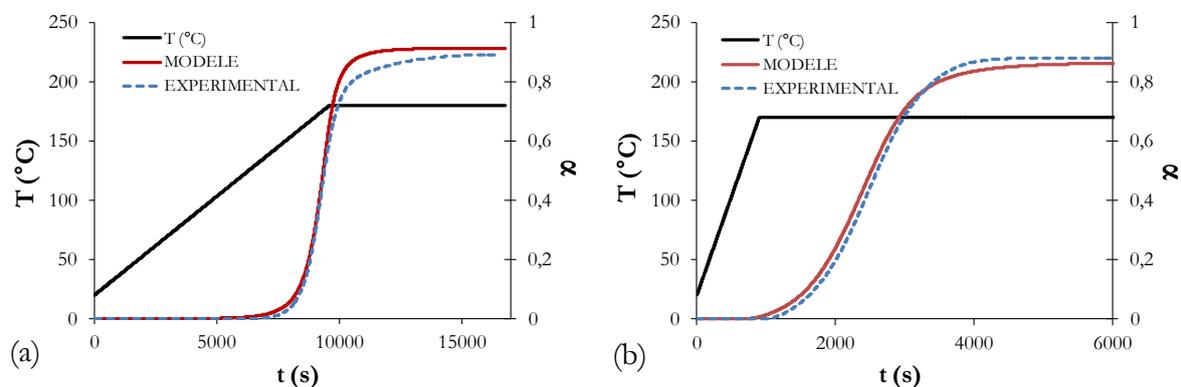


Figure 25. Degré de conversion en fonction du cycle de cuisson – comparaison données expérimentales et modèle.

(a) 2h à 180°C (vitesse chauff. 1°C/min). (b) 2h à 170°C (vitesse chauff. 10°C/min).

## II.3 Fabrication et préparation des éprouvettes en résine

### II.3.1 Fabrication

La résine époxy parvenue sous format liquide et stockée à  $-18^{\circ}\text{C}$  a été utilisée pour fabriquer les éprouvettes de l'étude. La méthode de moulage au contact a été choisie pour réaliser la totalité des plaques. Cette technique est un procédé manuel de mise en forme de polymères à l'ambient ou en température. Elle consiste à couler la résine liquide dans un moule (composite, téflon ou aluminium) puis à cuire le polymère dans un four pouvant être sous pression pour obtenir une pièce compacte. En sortie de cuisson et après démoulage, une seule face est lisse, alors que celle du dessus, en contact avec l'environnement est brute de démoulage.

L'objectif étant de fabriquer des plaques en résine pure, c'est-à-dire sans renfort fibreux, la technique de moulage est parfaitement adaptée pour cette étude. Les étapes suivantes décrivent précisément la réalisation des plaques en résine pure à l'institut Pprime.

La résine étant placée à  $-18^{\circ}\text{C}$ , il est difficile de la manipuler en sortie de congélation car elle est très visqueuse. Ainsi, en sortie de congélation, la résine est placée dans une étuve sous vide (30mbar de pression) à  $80^{\circ}\text{C}$  pour la rendre liquide en évitant de la contaminer. La durée du traitement nécessaire est d'environ 3h pour que la résine soit homogène en température et pour que les bulles présentes dans le mélange soient toutes ressorties. L'enceinte Bioblock réalise le conditionnement en température sous vide pour dégazer la résine.

Le mélange est ensuite coulé délicatement dans des moules en téflon (cf. Figure 26), en évitant d'emprisonner de l'air dans la résine. Aucun produit de démoulage n'est appliqué pour éviter de contaminer les plaques en résine pure.

Celles-ci sont ensuite placées dans un four ventilé de type Memmert préchauffé à  $80^{\circ}\text{C}$  et permettant de réaliser un cycle de cuisson avec une montée en température, un palier isotherme et un refroidissement. Un thermocouple supplémentaire est placé dans l'enceinte Memmert pendant la cuisson et est relié à une table traçante permettant d'enregistrer le cycle de cuisson de la résine. Celui-ci a été placé au plus près des éprouvettes pour assurer également un recalage de la température de consigne si besoin permettant ainsi de contrôler la température de l'environnement de cuisson appliqué. Le cycle de cuisson employé pour fabriquer les différentes éprouvettes de l'étude est de 2h à  $180^{\circ}\text{C}$  avec une montée en température et un refroidissement

d'environ 1°C/min. Celui-ci a été choisi car il constitue le cycle nominal employé en industrie pour fabriquer les pièces en composite. Il est également proposé par la fiche technique du fournisseur et garantit un degré de conversion de plus de 90% de la résine.

Une fois le cycle de cuisson effectué, les éprouvettes et plaques sont démoulées manuellement et placées en stockage sous vide à 25°C.

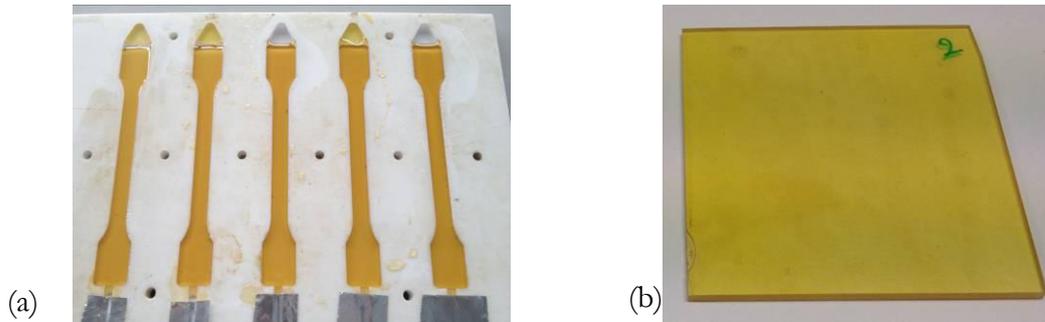


Figure 26. (a) Résine RTM6 coulée dans un moule en téflon. (b) Plaque en résine de faible épaisseur.

### II.3.2 Découpe et rectification

Les plaques en résine pure sont découpées et rectifiées pour obtenir les éprouvettes nécessaires à cette étude. Différents outils de découpe sont utilisés :

- Pour obtenir des éprouvettes de petite taille une scie circulaire de micro découpe de précision de type Buehler Isomet 4000 munie d'un disque diamanté est employée. Celui-ci est muni d'une vis micrométrique pour régler la position du disque et donc la profondeur de coupe. Le disque en diamant tourne à 5000rpm, l'avance du disque est manuelle, assez lente pour ne pas endommager le matériau. Le lubrifiant est un mélange de savon et d'eau permettant de ne pas échauffer la matière.
- Pour découper des éprouvettes avec une forme évolutive ou de plus grande géométrie, une machine de découpe à commande numérique munie d'une fraise est utilisée.

Pour rectifier la géométrie finale de l'éprouvette, les faces peuvent être polies sur une machine automatique ou manuelle. Des papiers abrasifs en verre comportant une taille de grain entre 500 et 4000 sont utilisés (correspondant respectivement à 500 et 4000 grains par pouce). Le lubrifiant employé est l'eau. La platine tourne à environ 200rpm.

### II.3.3 Conditionnement avant essai

Les éprouvettes découpées et rectifiées sont stockées sous vide ( $10^{-3}$  bar de pression) à  $70^{\circ}\text{C}$  dans une enceinte cylindrique prévue à cet effet. Leur masse est prélevée au cours du temps sur une balance de précision  $10^{-5}$ g de marque Sartorius YDK01. La masse initiale  $m_r(0)$  avant stockage est tout d'abord mesurée pour quantifier ensuite la perte de masse due à l'eau ou aux volatiles initialement présents dans le matériau. Le changement de masse au cours du temps est calculé à l'aide de l'Équation 17.

$$Y_m(t) (\%) = \frac{m_r(t) - m_r(0)}{m_r(0)} \cdot 100 = \frac{m_e(t)}{m_r(0)} \cdot 100 \quad \text{Équation 17}$$

Avec  $m_r(0)$  la masse de la résine à l'état sec,  $m_r(t)$  la masse de la résine à l'instant  $t$ , et  $m_e(t)$  la masse d'eau dans la résine à l'instant  $t$ .

Cette opération est effectuée sur les différentes éprouvettes de l'étude pour s'assurer que la masse est stabilisée au cours du temps, ce qui équivaut à l'état de référence du matériau sans volatil et sans humidité. La Figure 27 montre la perte de masse moyenne relevée sur 5 éprouvettes de géométrie  $60\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$  au cours du temps. Pour plus de clarté, la courbe est tracée en fonction de la racine carrée du temps.

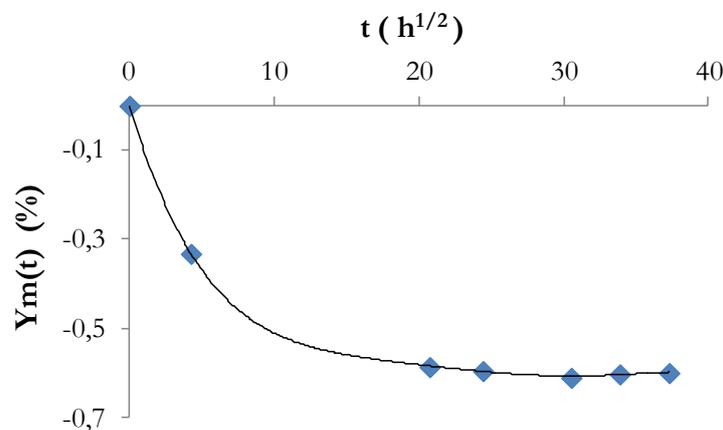


Figure 27. Fraction massique au cours du temps – moyenne de 5 éprouvettes de géométrie  $60\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ .

On remarque que la première partie de la courbe est linéaire et que la masse se stabilise après une perte d'environ 0,6% par rapport à sa masse initiale. Cette valeur fluctue entre 0,5% et 0,8% toutes configurations et géométries confondues.

Pour la suite de l'étude, et par convention, la masse issue de la stabilisation lors du séchage est considérée comme étant la masse initiale de la résine à l'état sec  $m_r(0)$ .

### II.3.4 Contrôle de la cuisson

La température de cuisson des éprouvettes est relevée à partir d'un thermocouple. Ces mesures permettent de régler la température de consigne du four des différentes cuissons réalisées. Cependant, pour vérifier que les degrés de conversion des plaques cuites séparément sont proches, un contrôle complémentaire est effectué. Une analyse calorifique différentielle à balayage (DSC) est réalisée sur les plaques issues des différentes cuissons. Ces analyses sont effectuées suivant le même protocole que pour l'identification du modèle de cinétique chimique de cuisson de la résine. Pour plus de détail se référer au §II.2. Avant analyse, les échantillons prélevés dans les plaques sont stockés sous vide et à température ambiante.

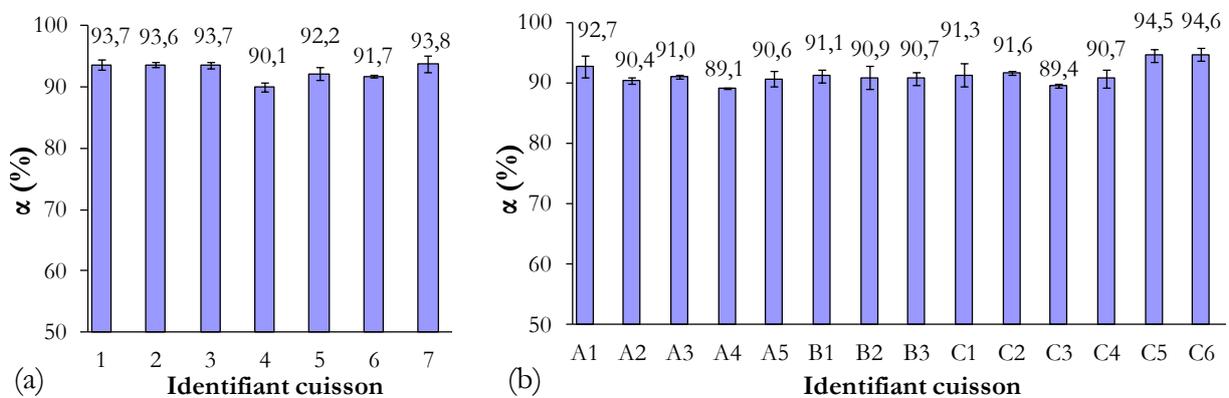


Figure 28. Degré de conversion de la résine – moyenne de 2 analyses par cuisson. (a) Plaques réalisées à P'. (b) Plaques réalisées avec un autre lot matière.

NB : Une partie des plaques a été fabriquée suivant le même protocole mais avec un lot matière différent.

La Figure 28 montre le degré de conversion obtenu après analyses DSC sur des échantillons prélevés dans les différentes plaques. Les histogrammes constituent la moyenne de deux analyses sur des échantillons prélevés à différents endroits de la plaque. La barre d'erreur représente l'écart-type. On remarque que le degré de conversion est compris entre 90% et 93.7% pour les plaques fabriquées à P' et entre 89.1% et 94.6% pour les autres. Ces valeurs sont proches de celle définie par le modèle de cinétique de cuisson et correspondant à 91,4%. Compte tenu de l'erreur due à la mesure, au prélèvement de l'échantillon sur la plaque, à l'homogénéité de la température dans le four et au lot matière, l'écart maximum absolu constaté d'environ 4% suite à ces analyses est relativement faible. Ces différentes plaques sont donc utilisées pour réaliser l'étude expérimentale.

## II.4 Ce qu'il faut retenir sur la résine ...

La première partie consistant à présenter les fondamentaux de la résine étudiée a permis de mettre en avant les éléments suivants quant à sa composition, ses propriétés intrinsèques suivant la fiche technique du fournisseur, sa cinétique de cuisson et la préparation des éprouvettes nécessaires à la réalisation des essais :

- La résine époxy étudiée, de nom commercial RTM6 de chez Hexcel, est une mono-composante contenant un prépolymère, le TGDDM (ou TGMDA) et deux durcisseurs de type amine proches, le MDEA et le M-MIPA.
- Elle est qualifiée de résine « haute température », car son champ d'application est compris entre -60°C et 180°C.
- Le modèle de cinétique de cuisson élaboré par [Sourour et Kamal, 1976], revisité par [Fournier et al., 1996] est identifié pour la résine de l'étude et est utilisé pour fabriquer le matériau de l'étude et contrôler la cuisson des pièces.
- Les plaques en résine pure ont été fabriquées par moulage au contact suivant le même cycle de cuisson : 2h à 180°C avec une vitesse de chauffage et de refroidissement de 1°C/min.
- Les éprouvettes sont placées en stockage sous vide (70°C/10<sup>-3</sup>bar) pour évacuer les volatils ou l'humidité initialement présents à l'intérieur du matériau. Par convention, la masse initiale de référence de ces éprouvettes est prise égale à la masse obtenue après conditionnement.
- Un contrôle de la cuisson des différentes plaques est effectué par analyse DSC en comparaison avec le modèle de cuisson élaboré précédemment. Le degré de conversion est compris entre 89.1% et 94.6% toutes configurations confondues contre 91.4% via le modèle. Ces éprouvettes sont jugées conformes pour la réalisation des essais.

## CHAPITRE III

# CARACTERISATION DE LA RESINE SOUS ATMOSPHERE HUMIDE OXYDANTE

---

### III.1 Introduction

La résine époxy étudiée ayant été clairement définie et polymérisée pour la fabrication des éprouvettes nécessaires à l'étude ; une campagne de caractérisation sous environnement sec et humide est entreprise. Plusieurs conditionnements humides accélérés à différentes températures (40-90°C) et humidités relatives (50-100%) avec des suivis gravimétriques sont effectués. Pour évaluer l'impact du conditionnement humide sur les propriétés physiques et mécaniques de la résine, des analyses dynamiques mécaniques (DMA) et des essais de traction monotone sont réalisés. La température de transition vitreuse et son évolution au cours du conditionnement humide est étudiée. Elle est utilisée par les industriels pour calculer la température à ne pas dépasser en service. Les propriétés mécaniques en traction renseignent sur le comportement global du polymère. Le module d'Young, la contrainte et l'allongement à rupture, modifiés avec la présence d'humidité, sont caractérisés au cours du vieillissement humide. La réponse de la résine lors de charges et décharges permet de donner une information sur la nature du comportement (présence de viscosité ou de plasticité). Des essais d'Ultra Micro Dureté sont effectués sur les éprouvettes en résine séchées afin de caractériser le comportement du polymère localement, à l'échelle micrométrique. Ces essais sont conduits dans l'épaisseur pour capter d'éventuels gradients de propriétés présents à l'issue des vieillissements.

## III.2 Suivi gravimétrique

### III.2.1 Conditionnements humides

L'étude du comportement du matériau en milieu hygrothermique nécessite de quantifier la diffusion d'humidité et les propriétés en résultant en fonction du conditionnement appliqué. Il est donc indispensable d'effectuer plusieurs vieillissements à différentes températures et différents taux d'humidité pour comprendre comment ces paramètres agissent sur le comportement de la résine. Le processus d'absorption d'eau dans les résines époxydes pouvant s'étaler sur plusieurs mois (pour des éprouvettes d'épaisseur comprise entre 0.5mm et 4mm), voir par exemple les études de [El Yagoubi et al., 2012 ; Tcharkhtchi et al., 2000 ; Weitsman et Guo, 2002 ; Wong et Broutman, 1985], il est préférable de réaliser les différents conditionnements en parallèle.

Pour ce faire, une enceinte climatique de marque SECASI SLH 200 type VRT (Variation Rapide de Température), disponible à l'institut, est utilisée, et des enceintes de confinement sont conçues pour cette étude. Celles-ci fonctionnent avec des solutions salines saturées, équilibrant l'humidité relative dans l'enceinte à une température fixée, comme l'explique [Cretinon, 1996]. La Figure 29.a. montre une des cinq enceintes avec son système de régulation en température. Le détail de la conception de ces systèmes de confinement est disponible en [Annexe I](#).

Ces systèmes de vieillissement isotherme et iso hygrométrie sont certes moins précis et moins rapides à se stabiliser que l'enceinte climatique industrielle (cf. Figure 29.b.) mais à l'échelle de l'étude, et pour de longs temps d'exposition, cette différence devient significative. Le conditionnement de référence effectué par les partenaires industriels, en accord avec la réglementation aéronautique, est donc effectué dans l'enceinte climatique de précision et les autres conditionnements nécessaires à l'étude pour la compréhension des mécanismes sont entrepris dans les cinq systèmes de confinements.

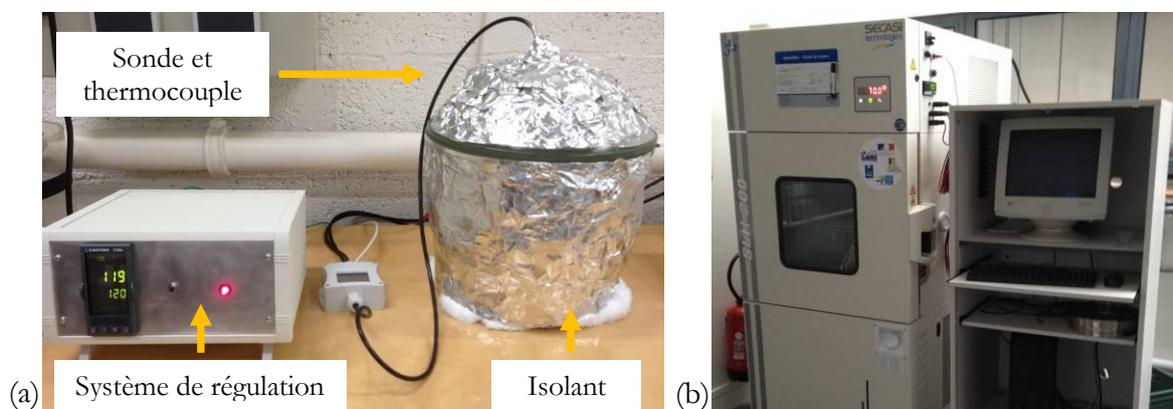


Figure 29. (a) Système de conditionnement humide mis en place à l'institut P'. (b) Enceinte climatique industrielle de marque SECASI SLH 200.

### III.2.2 Généralité sur la phénoménologie de captation de la résine en milieu humide

Plusieurs conditionnements hygrothermiques sont mis en œuvre dans cette étude pour évaluer l'influence de la température (35°C, 70°C et 90°C) et de l'humidité (50%, 85%, 90% et 100% en immersion) sur le processus de diffusion de l'eau au sein de la résine. Trois éprouvettes de même géométrie (30mm\*10mm\*2mm) sont placées dans ces différents conditionnements et un suivi gravimétrique du polymère est réalisé. La masse initiale des éprouvettes à l'état sec, c'est-à-dire après conditionnement sous vide, est relevée sur une balance analytique de précision  $10^{-5}$ g Sartorius YDK01. Les conditionnements humides sont effectués dans une enceinte climatique de marque SECASI SLH 200 type VRT (Variation Rapide de Température).

Durant le conditionnement humide, les différentes éprouvettes sont pesées régulièrement avec le même système en prenant soin de les stocker dans un récipient étanche lors de leur sortie pour éviter toute contamination. Cette manipulation étant effectuée à température ambiante et durant une courte période (10-20min), nous considérons que la diffusion d'eau thermiquement activée est faiblement perturbée dans ces conditions.

Pour évaluer la réversibilité des mécanismes, les éprouvettes ont été séchées après conditionnement humide à 70°C sous vide (30mbar). La Figure 30 montre la sorption puis la désorption d'une moyenne de trois éprouvettes de géométrie (20mm\*10mm\*2mm) en fonction du temps. **La dispersion des mesures de masse étant faible (1% à 4% écart maximum par rapport à la moyenne de 4 courbes), elle ne peut pas être représentée graphiquement.**

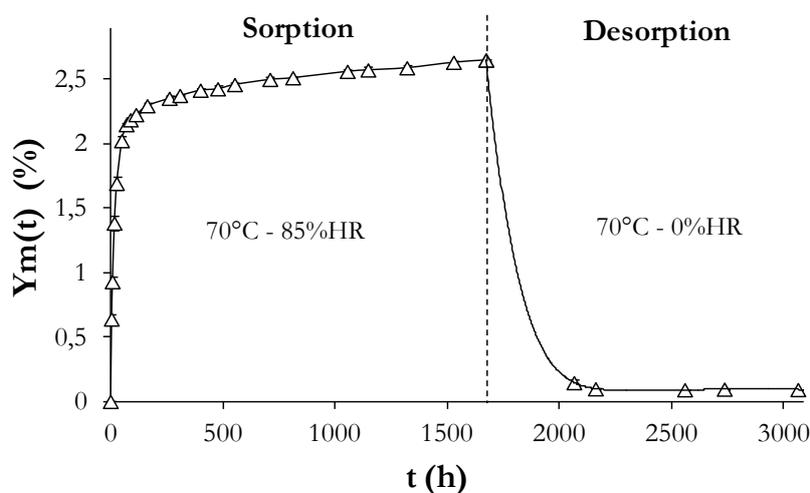


Figure 30. Courbe de sorption et désorption – 70°C/85%HR – Moyenne de 3 éprouvettes (20mm\*10mm\*2mm).

On observe une anomalie par rapport à la loi de Fick puisque la masse d'eau diffusée dans la résine ne se stabilise pas après plus de 1500h de conditionnement. Lorsque l'on sèche les éprouvettes, on remarque que la fraction massique d'eau ne revient pas à zéro et se stabilise entre 0.07% et 0.18%. Cette observation se confirme sur toutes les éprouvettes séchées après conditionnement humide entre 70°C et 90°C. Ceci témoigne d'un mécanisme non réversible survenu lors du conditionnement humide sous air.

### III.2.3 Courbes de sorption

Pour quantifier en première approximation la cinétique de diffusion d'eau au sein du polymère, nous utilisons une solution analytique simplifiée de la loi de diffusion Fickienne 1D [Pierron et al., 2002]. Cette solution fait l'hypothèse que la diffusion d'eau dans le matériau est isotrope et privilégiée dans une direction, celle de l'épaisseur. On peut considérer qu'elle est acceptable en première approche car la résine est considérée comme isotrope par nature et la géométrie des éprouvettes est telle que l'épaisseur est faible par rapport à la largeur et à la longueur.

L'augmentation de la masse du polymère en fonction de la racine carré du temps, rapportée à l'épaisseur des éprouvettes, est présentée en Figure 31 pour les différents conditionnements humides effectués. Les courbes expérimentales sont tracées en procédant comme suit :

- Tout d'abord, les tangentes aux pentes initiales et finales des courbes de prise de masse sont tracées. Par convention, et dans le but de comparer les résultats entre eux, leur intersection est considérée comme étant le pourcentage fictif d'eau à saturation  $Y_{m_{\infty*}}$ .
- Ensuite, une solution analytique simplifiée de l'équation de Fick (Équation 2) est utilisée [Pierron et al., 2002].

$$\frac{Y_m(t)}{Y_{m_{\infty*}}} = \frac{m_e(t)}{m_{e_{\infty*}}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{e^{-Qt}}{(2n+1)^2} \quad Q = \pi^2 D \left( \frac{2n+1}{e} \right)^2 \quad \text{Équation 18}$$

Avec  $Y_{m_{\infty*}}$ , le pourcentage fictif d'eau à saturation ;  $Y_m(t)$ , le pourcentage d'eau dans la résine à l'instant  $t$  ;  $m_e(t)$ , la masse d'eau dans la résine à l'instant  $t$  ;  $m_{e_{\infty*}}$ , la masse d'eau à saturation fictive dans la résine ;  $D$ , le coefficient de diffusion ; et  $e$ , l'épaisseur de l'éprouvette.

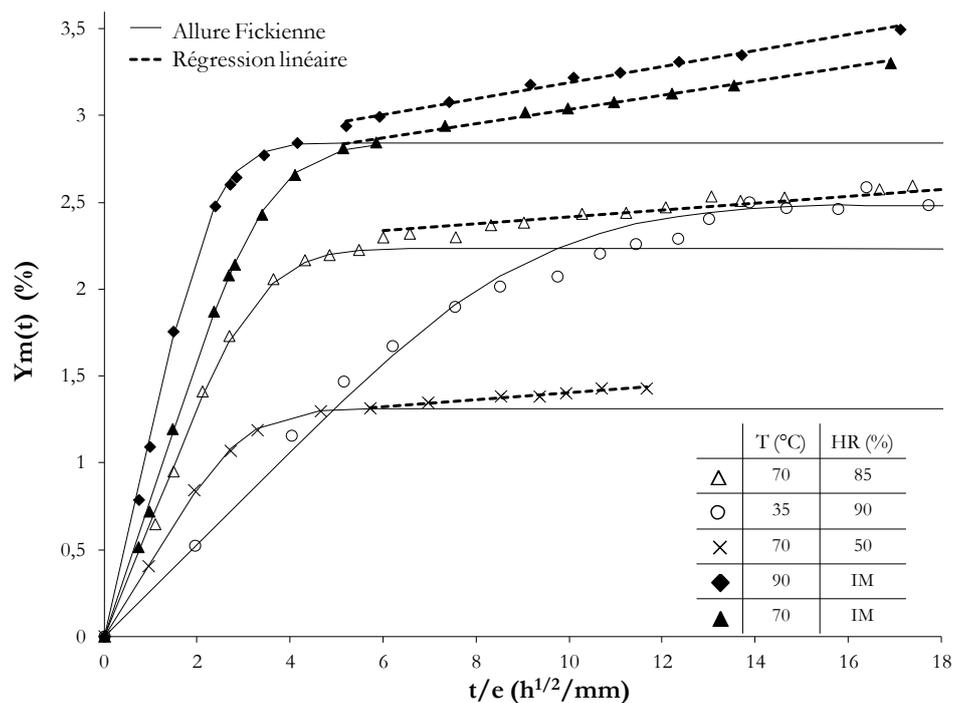


Figure 31. Courbes de sorption expérimentales et numériques à différents conditionnements hygrothermiques.

On peut observer que la diffusion d'eau au sein de la résine s'écarte rapidement d'un processus Fickien. Plus précisément, la première partie de courbe est linéaire en fonction de la racine carrée du temps pour tous les conditionnements effectués. Cependant, il n'apparaît pas de palier de stabilisation de la masse pour la totalité des configurations testées après 1500h de traitement, et également après 10000h pour le conditionnement humide à 70°C et 85%HR. Ceci témoigne d'une anomalie par rapport à la loi de Fick qui impacte la solubilité. Dans ce contexte, il n'est pas possible d'identifier convenablement la masse d'eau à saturation et le coefficient de diffusion. Si on s'attache aux tangentes aux courbes en fin de conditionnement sur la Figure 31, il semblerait que celles-ci croissent lorsque l'on augmente la température et/ou l'hygrométrie de conditionnement. Les valeurs des coefficients sont reportées dans le Tableau 1. Pour le conditionnement à 35°C, la tangente est quasiment horizontale. Lorsque la température et/ou l'hygrométrie de conditionnement augmentent, le coefficient de la pente croît, ce qui tend à prouver que l'anomalie de diffusion est thermiquement activée. Sous immersion, cette pente est approximativement deux fois plus importante, la prise hydrique s'accélère en accord avec la masse absorbée. Le Tableau 1 contient également les coefficients de diffusion et les masses à saturation fictives mesurées avec la méthode décrite précédemment pour chaque conditionnement effectué. Par convention, en prenant la masse à saturation fictive comme l'intersection des deux droites tangentes à la courbe, nous obtenons un coefficient de diffusion de

0.003mm<sup>2</sup>/h à 35°C, 0.016mm<sup>2</sup>/h à 70°C et 0.03mm<sup>2</sup>/h à 90°C. Il y a donc un rapport de cinq entre la diffusion à 35°C et celle à 70°C et de dix entre 35°C et 90°C.

T (°C)	HR (%)	m <sub>c∞*</sub> (10 <sup>-2</sup> g)	Y <sub>m∞*</sub> (%)	D (10 <sup>-2</sup> mm <sup>2</sup> /h)	Pente (10 <sup>1</sup> mm/h <sup>1/2</sup> )
25	65	1,000	1,66	0,16	-
35	85	1,544	2,49	0,34	-
70	50	0,716	1,31	1,63	2,00
70	70	1,200	1,90	1,61	1,80
70	85	1,565	2,23	1,63	2,00
70	100	1,772	2,53	1,63	3,60
70	IM	1,960	2,84	1,64	4,10
90	100	1,789	2,55	2,62	4,00
90	IM	1,966	2,84	3,30	4,60

Tableau 1. Paramètres du modèle Fickien pour chaque conditionnement et coefficients des pentes des courbes de sorption en fin de conditionnement.

Beaucoup d'auteurs s'attachent à montrer une relation exponentielle de type Arrhenius entre le coefficient de diffusion et la température de conditionnement [Loos et Springer, 1979 ; Surrel et Vautrin, 1989 ; Chauffaille et al., 2010 ; El Yagoubi et al., 2012]. Cette loi empirique décrit la variation de vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température et est régie par l'Équation 19.

$$D = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Équation 19}$$

Avec D, le coefficient de diffusion (mm<sup>2</sup>/h) ; T, la température (°K) ; R, la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) ; E<sub>a</sub>, l'énergie d'activation (J.mol<sup>-1</sup>) et A, une constante (mm<sup>2</sup>/h).

Pour vérifier que le coefficient de diffusion est, ou non, thermiquement activé suivant la loi d'Arrhenius, on trace ln(D) en fonction de 1/T. Etant donné qu'à 70°C, le coefficient de diffusion est constant (environ 0,0163mm<sup>2</sup>/h) quelle que soit l'hygrométrie appliquée (50%, 70%, 85%, 100% et immersion), la Figure 32 contient les résultats issus de tous les conditionnements effectués, et ce, quelque soit l'humidité relative appliquée. On obtient une relation linéaire entre le logarithme népérien de D et l'inverse de la température, avec un coefficient de détermination de 0,99 environ. Ainsi, la relation entre la température et le coefficient de diffusion de l'eau dans la résine est considérée exponentiellement suivant la loi d'Arrhenius avec A égal à 17536 mm<sup>2</sup>/h et E<sub>a</sub> égal à 39800 J. mol<sup>-1</sup>. Les débuts de courbes de prise de masse, paramètre clé dans le calcul du coefficient de diffusion, sont bien appréhendés et la dépendance à la température est cohérente.

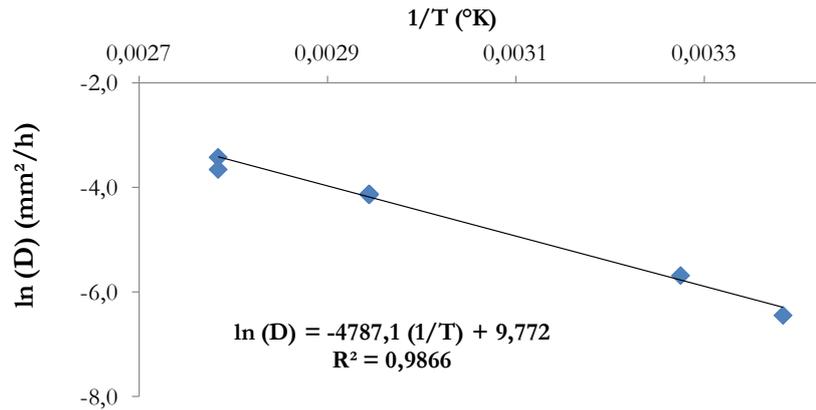


Figure 32. Logarithme népérien du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température.

La masse à saturation fictive, définie par convention pour analyser la diffusion dans le polymère, est présentée en fonction de l'humidité relative en Figure 33. Plusieurs auteurs [Loos et Springer, 1979 ; Surrel et Vautrin, 1989, Vanlandingham et al., 1999 ; Mercier, 2006] utilisent une relation polynomiale de degré b entre la teneur en eau à saturation et le pourcentage d'humidité relative comme indiqué en Équation 20.

$$m_{e_{\infty*}} = a (\text{HR})^b \quad \text{Équation 20}$$

En appliquant cette loi via le solveur d'Excel sur les résultats expérimentaux de cette étude, on trouve une corrélation pertinente entre la masse d'eau à saturation fictive et l'hygrométrie du conditionnement, avec a égal à 0,005cg/% et b égal à 1,302.

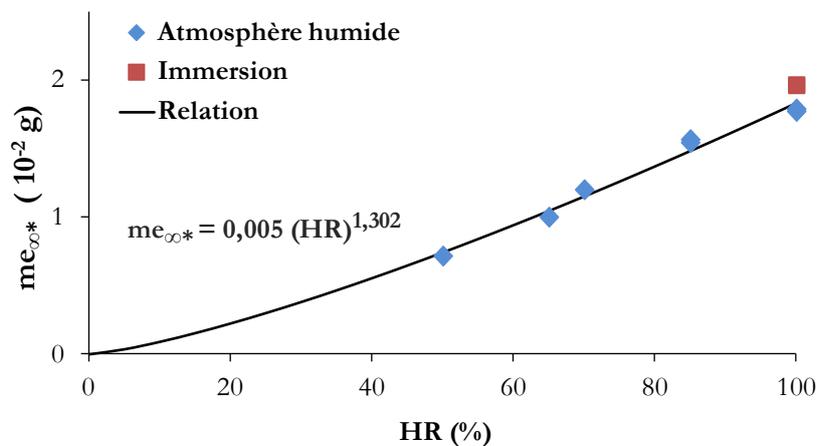


Figure 33. Masse à saturation fictive en fonction de l'humidité relative.

On note toutefois une différence relative de près de 10% entre les masses à saturation fictives issues des conditionnements sous air et en immersion à 70°C et 90°C. Ainsi, une distinction est faite entre ces deux atmosphères. Nous utiliserons donc la relation polynomiale dans la suite de l'étude pour estimer la quantité d'eau dans la résine placée en atmosphère humide et non en immersion.

Cette première analyse en utilisant par convention une masse à saturation fictive permet d'appréhender la dépendance du processus d'absorption d'eau de la résine à l'hygrométrie du conditionnement ainsi qu'au type d'atmosphère humide employée (immersion ou atmosphère).

#### **III.2.4 Désorption et réversibilité du processus d'absorption d'eau**

Pour évaluer la réversibilité des mécanismes, les éprouvettes ont été séchées après conditionnement humide à 70°C sous vide (30mbar). Le processus inverse de la sorption, soit lorsque les molécules d'eau ressortent du substrat, et qui se produit lors du séchage est appelé « désorption ». La Figure 30 présentée précédemment (§III.2.1) a permis de mettre en évidence la présence d'un mécanisme non réversible survenu lors du conditionnement humide sous air et en immersion puisque qu'un résidu massique compris entre 0.07% et 0.18% persiste après conditionnement humide et séchage.

En considérant que ce mécanisme non réversible survient essentiellement aux temps longs, un cyclage hygrothermique est appliqué sur des éprouvettes de même géométrie placées en environnement humide (70°C, 85%HR) jusqu'à l'obtention de la masse à saturation fictive. Une fois la première partie de la diffusion achevée, les éprouvettes sont désorbées sous vide à la même température. La Figure 34 montre la fraction massique au cours du temps durant 3 cycles de vieillissement/séchage vis-à-vis de la fraction massique des éprouvettes laissées en conditionnement humide. On remarque que la fraction massique revient à zéro après vieillissement humide pendant environ 100h et séchage, ce qui n'est pas le cas pour les éprouvettes vieilles humides pendant 1500h et plus. Ces résultats montrent donc que le mécanisme non réversible constaté aux temps longs de vieillissement humide (1500h et plus) n'intervient pas aux temps courts durant environ 100h de conditionnement.

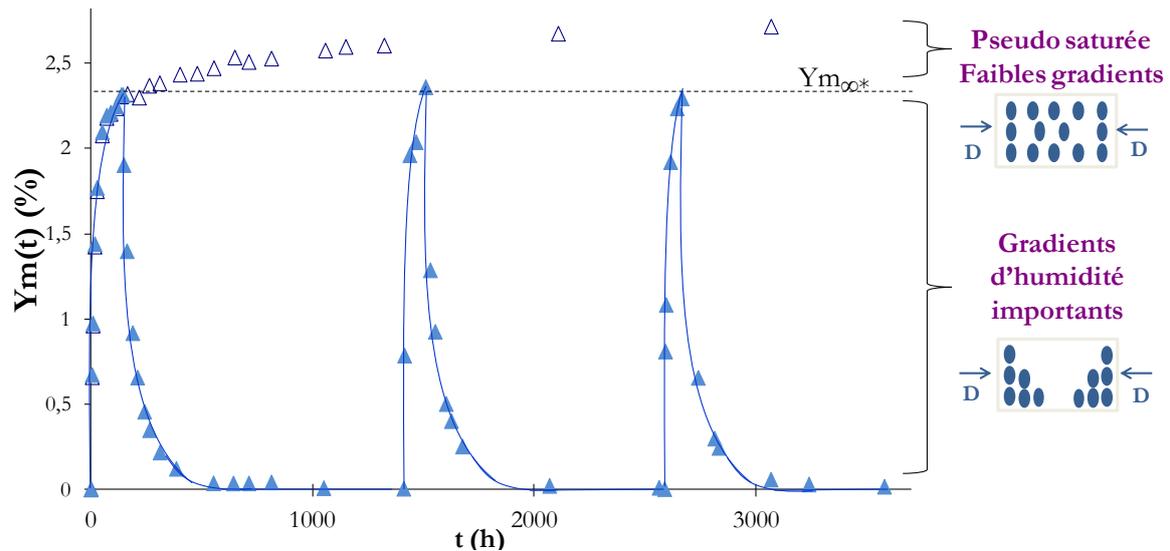


Figure 34. Cyclage hygrothermique  $-70^{\circ}\text{C}$ , 85 et 0%HR – Moyenne de 4 éprouvettes (20mm\*10mm\*2mm).

NB : Pour la suite de l'étude, nous différencierons donc l'état « pseudo saturé », correspondant à celui pour lequel les éprouvettes contiennent de faibles gradients d'humidité, de l'état de « transition », correspondant à celui pour lequel les éprouvettes contiennent d'importants gradients d'humidité.

Pour vérifier que les mécanismes de diffusion ne changent pas lorsque l'on effectue plusieurs cycles de vieillissement humide puis séchage, les courbes de perte de masse mesurées pendant le séchage sont inversées au cours du temps et rapportées à zéro sur l'échelle des temps comme on peut le voir en Figure 35. Les courbes VH1 à VH3 correspondent au conditionnement humide alors que les courbes S1 à S3 correspondent au séchage sous vide.

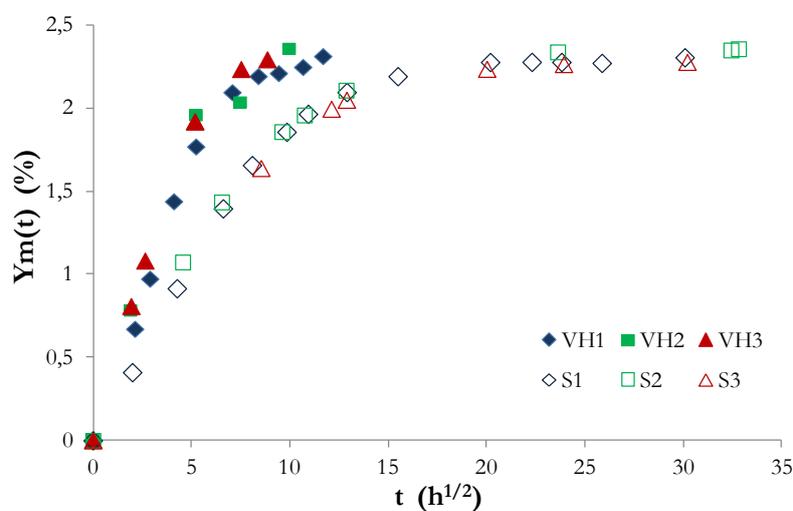


Figure 35. Cyclage hygrothermique  $-70^{\circ}\text{C}$ , 85 et 0%HR – valeurs inversées pour le séchage.

On observe une différence entre les courbes de sorption et de désorption. La vitesse de diffusion d'eau est moins importante lors du séchage par rapport au conditionnement humide. Après vérification des thermocouples des deux enceintes de confinement via un troisième thermocouple étalonné, il apparaît que la température de séchage est légèrement plus faible (67°C) que celle de conditionnement humide mais cela n'explique pas un tel écart.

Lorsque l'on s'attache aux courbes de sorption au cours du cyclage, on remarque que la diffusion d'eau lors du premier cycle est légèrement moins rapide que lors des deux cycles suivants.

### III.2.5 Gonflement hygroscopique de la résine

Au cours du conditionnement humide, l'augmentation de volume des éprouvettes est mesurée pour quantifier le gonflement hydrique de la résine. Des pesées dans l'air et dans l'eau sont effectuées au cours du temps, ce qui permet, via la formule d'Archimède, de calculer la densité du matériau au cours du temps et d'en déduire l'augmentation de volume. Les équations suivantes décrivent le calcul de l'augmentation de volume de l'éprouvette  $Y_{v_r}(t)$  (%).

$$Y_{v_r}(t) (\%) = \frac{V_r(t) - V_r(0)}{V_r(0)} \quad \text{Équation 21}$$

$$V_r(t) = \frac{10^{-3} m_{ra}(t)}{\rho_r(t)} \quad \text{Équation 22}$$

$$\rho_r(t) = \frac{m_{ra}(t) \rho_e}{A (m_{ra}(t) - m_{re}(t))} + \rho_a \quad \text{Équation 23}$$

Avec  $m_{ra}(t)$  et  $m_{re}(t)$ , la masse de l'éprouvette (g) dans l'air et dans l'eau à l'instant  $t$  ;  $\rho_e$  et  $\rho_a$ , la masse volumique de l'eau et de l'air à la température lors de la pesée ( $\text{Kg/m}^3$ ) ;  $A$ , un coefficient lié au système de pesée dans l'eau ;  $\rho_r(t)$ , la masse volumique ( $\text{Kg/m}^3$ ) de la résine à l'instant  $t$  ;  $V_r(t)$  et  $V_r(0)$ , le volume de l'éprouvette ( $\text{m}^3$ ) à l'instant  $t$  et à l'état sec.

L'augmentation de volume du polymère est tracée en fonction de l'augmentation de la masse en Figure 36. On trouve une relation linéaire entre les deux grandeurs avec un rapport de 0,66. Ce rapport nous permet de calculer le coefficient d'expansion hygroscopique  $\beta$  de la résine suivant l'Équation 24. La résine étant considérée isotrope, la déformation dans les trois directions de l'espace est égale à  $\epsilon_{xx}$ . On obtient  $\beta$  égal à 0,22 pour la résine étudiée.

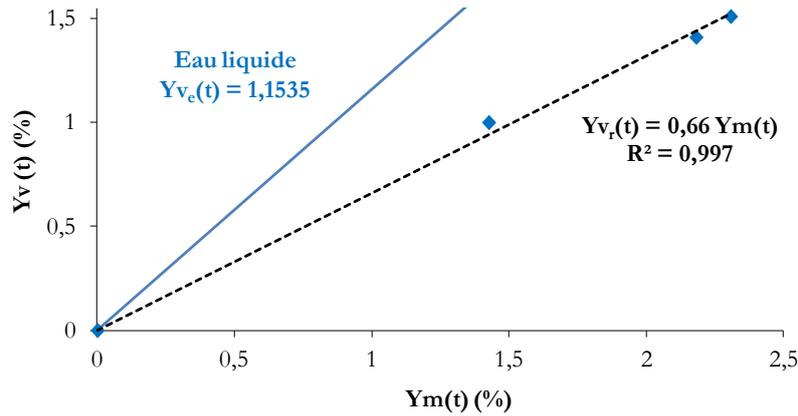


Figure 36. Gonflement hydrique en fonction de l'augmentation de masse.

La droite en trait plein montre le gonflement hydrique calculé théoriquement en faisant l'hypothèse que la totalité de l'eau absorbée par l'éprouvette est dans l'état liquide, selon l'Équation 26.

$$\epsilon_{xx} = \beta Y_m(t) \quad \text{Équation 24}$$

$$Y_{v_r}(t) = \frac{\Delta V}{V_r(0)} = 3 \epsilon_{xx} = 0,66 Y_m(t) \quad \text{Équation 25}$$

$$Y_{v_e}(t) (\%) = \frac{V_e(t)}{V_r(0)} \quad \text{Équation 26}$$

$$V_e(t) = \frac{10^{-3} m_e(t)}{\rho_e} \quad \text{Équation 27}$$

Avec  $Y_{v_e}(t)$  (%) le gonflement hydrique théorique résultant de la masse d'eau diffusée dans le polymère ;  $V_e(t)$  et  $V_r(0)$  le volume d'eau et de l'éprouvette à l'état sec ( $m^3$ ),  $m_e(t)$  la masse d'eau diffusée dans le polymère (g) et  $\rho_e$  la masse volumique de l'eau ( $Kg/m^3$ ) à température ambiante. On remarque une différence entre les deux courbes de gonflement hydrique théorique et mesuré. Cela indique que l'eau absorbée par l'éprouvette ne peut pas être totalement à l'état liquide. Lorsque l'on sèche les éprouvettes après 100h de conditionnement humide, on observe en Figure 37 que la résine reste légèrement gonflée. Par rapport à son état initial, et bien que la fraction massique d'eau soit ressortie, on note un gonflement positif de la matrice de près de 0,09% en valeur absolue. De même après trois cycles de vieillissement puis séchage, explicités dans le paragraphe précédent (cf. Figure 34), l'augmentation de volume persiste à 0,09%. Ceci témoigne d'un mécanisme non réversible survenu lors du premier passage de l'eau et pouvant expliquer le léger écart de diffusion entre le premier cycle de conditionnement avec les cycles suivants.

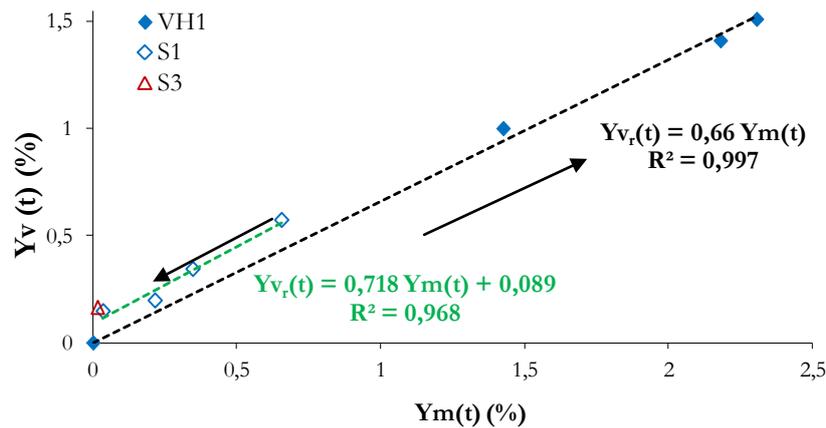


Figure 37. Gonflement hydrique en fonction de l'augmentation de masse de la résine.

### III.2.6 Observations optiques

Au cours des conditionnements humides sous air, nous avons observé une modification de la couleur du polymère qui est passée de jaune à brun foncé, de manière plus ou moins prononcée selon la durée et la température de conditionnement. Ces éprouvettes ont ensuite été séchées (et ont gardé leur couleur pendant et après séchage (cf. Figure 38). Ceci confirme l'existence d'un mécanisme non réversible survenu lors du vieillissement qui affecte le réseau et les propriétés optiques. Ce changement de couleur pourrait être associé à de l'hydrolyse [Tcharkhtchi et al., 2000] ou de l'oxydation [Colin et al., 2004 ; Colin et al., 2007 ; Tsotsis et al., 1999].



Figure 38. Epreuves vieilles humides.

Pour examiner la couleur des éprouvettes dans l'épaisseur et vérifier si cette modification est répartie de manière homogène, celles-ci ont été découpées après séchage. En Figure 39, l'éprouvette saine est de couleur jaunâtre sur toute l'épaisseur. L'éprouvette vieillie humide pendant 1500h à 70°C/85%HR puis séchée laisse apparaître un gradient de couleur dans l'épaisseur, et plus particulièrement une couche brune d'environ 300µm en surface de l'éprouvette. Pour celle vieillie humide à 90°C/95%HR pendant 1500h, le cœur est plus opaque mais un gradient de couleur est également visible sur ses bords sur une longueur d'environ

300 $\mu\text{m}$ . Ce changement de couleur pourrait être associé à une réaction chimique, comme un phénomène d'hydrolyse. Cependant, on observe un gradient de couleur dans l'épaisseur bien que la pseudo-saturation des éprouvettes en humidité ait été atteinte. Ce gradient semble donc écarter ce phénomène d'hydrolyse qui devrait, dans ce contexte, être présent dans toute l'épaisseur du matériau. En revanche, il plaide pour un phénomène de thermo oxydation qui est un phénomène de diffusion/réaction se développant à partir des bords en contact avec l'air.

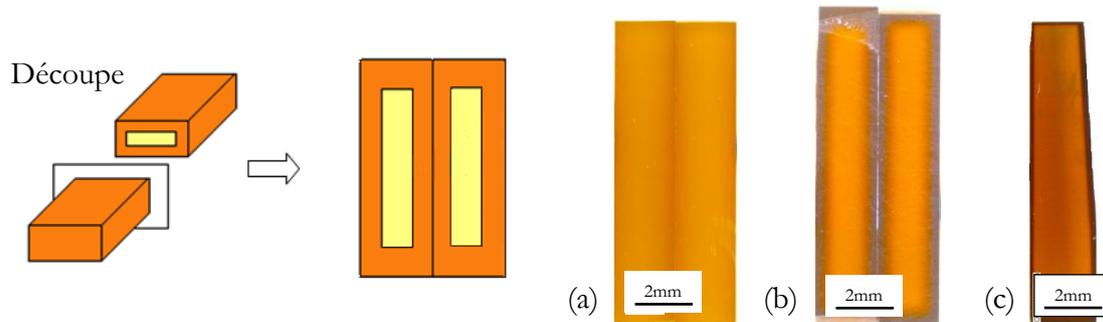


Figure 39. Vue en coupe des éprouvettes. (a) Non vieillie. (b) 70°C/85%HR/1500h. (c) 90°C/95%HR/1500h.

### III.2.7 Discussion

Bien que la température soit nettement inférieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$  de 233°C, soit plus de 140°C sous  $T_g$ ), la résine ne possède pas un comportement Fickien et il n'est pas possible d'atteindre la saturation. La prise hydrique se poursuit après 10000h et ce d'autant plus que la température ou la concentration de l'eau dans l'environnement sont élevées. Les essais de désorption font apparaître une très faible quantité d'eau captée par le réseau. L'immersion dans une eau liquide accélère le processus ce qui est le signe d'un effet marqué de l'environnement qu'il faut comprendre et identifier. La cinétique qui croît peut être la conséquence de plusieurs phénomènes physiques qui sont :

- la **non linéarité du comportement** du polymère. [Weitsman, 2000] a montré les principales difficultés liées à la compréhension exhaustive des phénomènes de vieillissement humide et fait une liste non exhaustive des anomalies de diffusion d'eau dans la matrice par rapport à la loi de [Fick, 1995]. [Carter et Kibler, 1978] décrivent l'anomalie de diffusion d'eau dans les polymères par rapport à la loi de [Fick, 1995] par un modèle similaire au modèle de Langmuir. Celui-ci se base sur la théorie du transport par neutron et considère que l'eau peut être piégée/dépiégée par le polymère [Carter et Kibler, 1978]. [Piccinini et al., 2006 ; Ferrari et al., 2008] montrent dans leurs travaux que l'écart de diffusion par rapport à la loi de Fick peut s'expliquer par le phénomène de relaxation du volume du polymère générée par la sorption de

volatiles via une relation visco-élastique linéaire. Dans un autre registre, [Leger et al., 2010] ont montré que le phénomène de diffusion non linéaire de l'eau dans une colle époxy est dû à la création de cavités au cours du conditionnement.

- l'**hydrolyse** du réseau polymère. [Tcharkhtchi et al., 2000] mettent en évidence une prise de masse constante au cours du vieillissement humide d'une résine époxy/amine. Dans leur étude, un modèle de diffusion/réaction de l'eau dans une matrice polymère hydrolysable est décrit. Celui-ci donne la même allure de courbe que le modèle non linéaire de Langmuir avec un jeu de paramètres différents. [El Yagoubi et al., 2012] démontrent dans leurs travaux que l'hydrophilie du produit de réaction entre la résine et l'eau entraîne une diffusion non linéaire de l'eau dans le réseau époxy/anhydride. On assiste à une compétition des mécanismes de diffusion et de réaction de l'eau dans le polymère qui modifient le comportement diffusif du polymère. Plus les sites hydrolysables sont nombreux, plus la solubilité est grande mais cela diminue la diffusivité. Ainsi une cuisson incomplète présente plus de sites hydrolysables ce qui intensifie le phénomène d'hydrolyse du polymère [Tcharkhtchi et al., 2000]. [De'Nève et Shanahan, 1993] montrent que le comportement d'une résine époxy/dicyandiamide résulte d'une combinaison d'une plasticité du polymère et d'une modification chimique. La diminution du module d'Young à l'état caoutchoutique ainsi que les modifications chimiques détectées par analyse FTIR témoignent de la scission de la chaîne macromoléculaire.
- un **phénomène thermo-activé** sous air tel que l'**oxydation** du réseau polymère. Plusieurs auteurs ont montré que le phénomène d'oxydation, survenu lors du conditionnement de matrices polymères sous oxygène, peut engendrer une augmentation de la masse du polymère au cours du temps. Lorsque la diffusion d'oxygène au sein de la matrice prédomine sur la réaction chimique entre les deux entités, on observe essentiellement un gain de masse [Colin et al., 2004 ; Colin et al., 2007 ; Tsotsis et al., 1999]. La thermo-oxydation engendre souvent une augmentation de la rigidité à température ambiante (antiplastification du réseau), une fragilisation significative et une diminution de la contrainte et de l'allongement à rupture (lié à la scission des chaînes) ainsi qu'une modification importante de la couleur de la résine [Chocinski-Arnault et al., 2009 ; Lafarie-Frenot et al., 2010 ; Terekhina et al., 2013 ; Minervino, 2013]. Il est également à noter que le phénomène de thermo-oxydation affecte principalement les couches externes du matériau qui sont directement en contact avec l'environnement extérieur.

Dans le but d'identifier l'origine de l'anomalie de diffusion d'eau au sein du matériau, un protocole d'essai de caractérisation par traction monotone, ultra micro indentation (UMI), analyses dynamiques mécaniques (DMA) et infrarouge (FTIR) est établi.

### III.2.8 Ce qu'il faut retenir du suivi gravimétrique...

Le conditionnement humide sous air ainsi que les observations optiques des éprouvettes en résine au cours du temps ont mis en avant :

- Une anomalie de diffusion d'eau dans le matériau par rapport à la loi de Fick puisque la masse d'eau ne se stabilise pas après plus de 1500h de conditionnement humide (70°C à 90°C et 50% à 100%HR sous air et en immersion), voire après 10000h à 70°C et 85%HR.
- Une dépendance en température du coefficient de diffusion de l'eau de type Arrhenius.
- Une relation polynomiale de degré  $b=1,302$  entre la masse à saturation fictive (par convention pour l'analyse considérée comme le croisement des deux tangentes à la courbe de sorption) et l'humidité relative du conditionnement.
- Une masse résiduelle restante (entre 0,07% et 0,018% toutes configurations confondues) après conditionnement humide de 800h à 1500h et séchage des éprouvettes, ce qui témoigne d'un phénomène non réversible limité survenu lors du conditionnement.
- Une diffusion d'eau légèrement moins rapide lors du premier conditionnement humide effectué lors d'un cyclage hygrothermique composé d'une succession de conditionnements humides (70°C/85%HR, jusqu'à l'obtention de la masse fictive à saturation, 2,3% environ ou 100h) et séchage sous vide (70°C jusqu'à stabilisation de la masse). Après les différents séchages, aucune masse résiduelle n'est constatée, ce qui montre que le phénomène non réversible constaté précédemment intervient aux temps longs de conditionnement.
- Une relation linéaire avec un rapport d'environ 0,66 entre le gonflement hydrique et la fraction massique d'eau dans le polymère, ce qui permet de calculer le coefficient d'expansion hygroscopique  $\beta=0,22$ . Le gonflement est inférieur au volume théorique calculé à partir de la masse d'eau entrée dans le polymère, et considérée liquide.
- Après désorption, le volume initial du polymère n'est pas retrouvé, un gonflement résiduel (0,09%) est mesuré après le 1<sup>er</sup> et le 3<sup>ème</sup> séchage lors du cyclage hygrothermique. Ceci peut expliquer le léger écart de diffusion entre le 1<sup>er</sup> cycle et les suivants.
- Un changement de couleur est constaté au cours du vieillissement hygrothermique et persiste après séchage des éprouvettes. En vue de coupe, un gradient de couleur est également visible du bord à cœur des éprouvettes et laisse penser à un phénomène d'oxydation thermo-activé lors du conditionnement hygrothermique sous air. Cependant, on ne peut exclure le phénomène d'hydrolyse qui peut intervenir uniformément sur la totalité de l'éprouvette.

### III.2.1 Nomenclature des éprouvettes humides

Pour la suite de l'étude, il est nécessaire de différencier l'état « **pseudo saturé** », correspondant à celui pour lequel les éprouvettes contiennent de **faibles gradients d'humidité**, de l'état de « **transition** », correspondant à celui pour lequel les éprouvettes contiennent d'**importants gradients d'humidité** (cf. Figure 41).

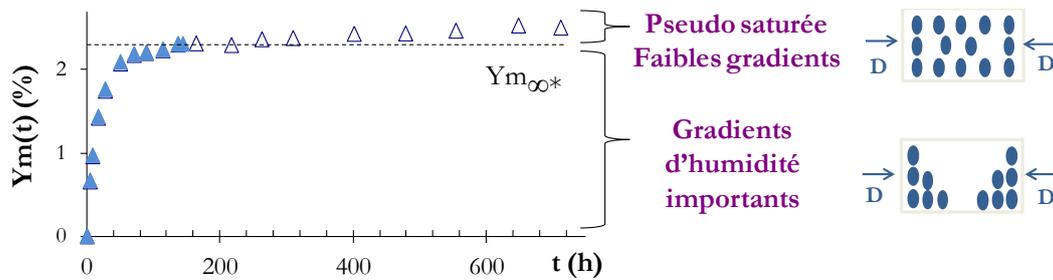


Figure 40. Courbe de sorption expérimentale – Différenciation des éprouvettes avec beaucoup et peu de gradients d'humidité.

Les essais qui suivent sont donc entrepris sur les éprouvettes en résine placées en atmosphère humide contrôlée (70°C à 90°C, 50% à 100%HR) pendant une durée de 1500h, soit « pseudo saturées », et sur des éprouvettes contenant des gradients d'humidité, placées en atmosphère contrôlée (70°C et 85%HR) à différentes durées de vieillissement.

### III.3 Propriétés mécaniques macroscopiques

#### III.3.1 Matériau sain

Les propriétés mécaniques macroscopiques du polymère sont étudiées en effectuant des essais de traction monotone à vitesse de déplacement imposée. Ces essais sont entrepris sur différentes éprouvettes en résine pour évaluer les propriétés mécaniques élastiques du polymère. Pour ceux-ci, les éprouvettes contiennent une partie utile de 60mm\*10mm\*4mm, la limite de la cellule de force est de 5kN, le déplacement imposé est de 1mm/min jusqu'à rupture de l'éprouvette. Les déformations longitudinales et transversales sont suivies via un système de vidéo traction, une camera CCD équipée d'un logiciel de traitement sont employés et un marquage (2 cercles à l'horizontale et 2 cercles à la verticale) est placé en surface des éprouvettes. La Figure 41.a. montre les résultats des essais de traction à différentes températures d'essai. La dispersion de la rupture est représentée via la barre d'erreur noire suivant l'axe des abscisses et correspondant à la valeur moyenne de déformation longitudinale encadrée par la valeur minimum et maximum. On remarque que le module d'Young diminue et que la résine se fragilise lorsque l'on augmente la température d'essai.

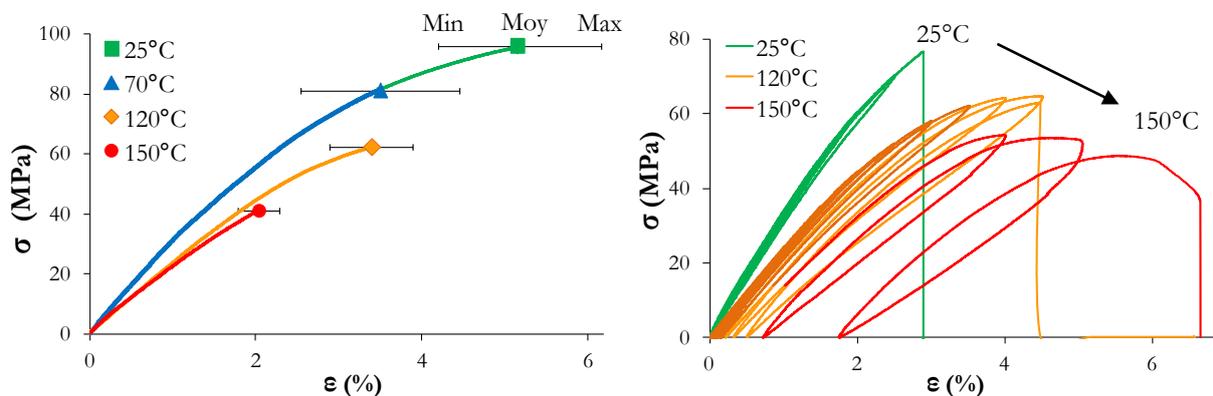


Figure 41. Contrainte en fonction de la déformation longitudinale. (a) Traction monotone. (b) Boucles charge/décharge.

Lorsque l'on effectue des boucles de charge/décharge pilotées sur la déformation longitudinale, on remarque en Figure 41.b. que la résine a un comportement élastique non linéaire à température ambiante et viscoélastique à plus haute température (ici 120°C et 150°C). De plus, on remarque que les boucles de charge/décharge fragilisent la résine car elle casse à environ 3% de déformation au lieu d'environ 5% lors de traction monotone. Ces résultats mettent donc en évidence la fragilité de la résine polymère étudiée au regard de la plupart des autres résines époxy employées pour le même domaine d'application, comme le montrent [El-Hawary et Abdel-Fattah, 2000 ; Kody et Lesser, 1997].

Les faciès de rupture sont présentés dans le Tableau 2 en vue de dessus et de profil.

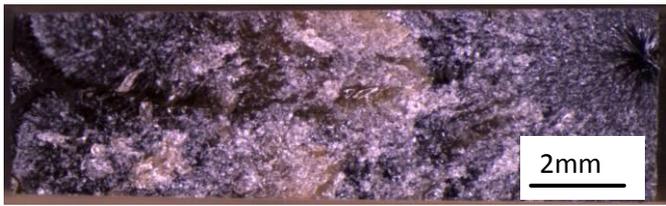
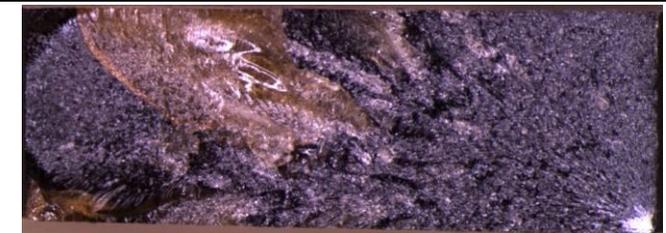
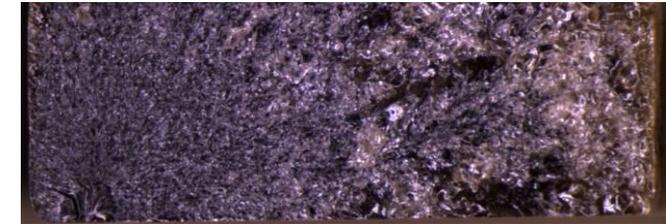
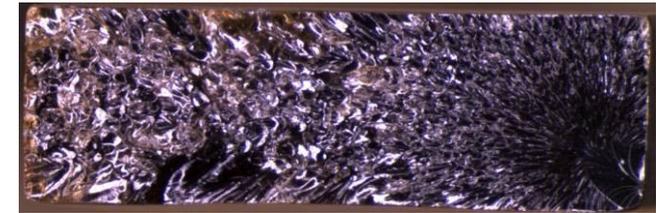
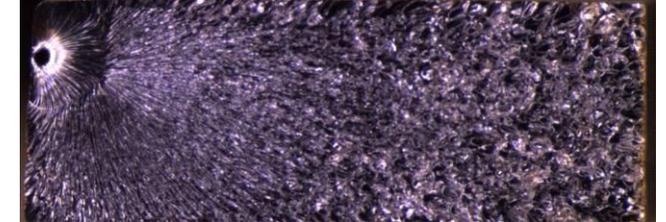
Etat initial Monotone <b>25°C</b>		
Etat initial Monotone <b>70°C</b>		
Etat initial Monotone <b>120°C</b>		
Etat initial Monotone <b>150°C</b>		
Etat initial Boucles <b>150°C</b>		

Tableau 2. Faciès de rupture des éprouvettes de traction. Vue de la section et du profil. – Eprouvettes non vieilles.

On remarque que le point de départ des fissures est quasi-systématiquement sur un des bords de l'éprouvette. Pour les essais à 25°C et 70°C, les fissures partent de ce point et se propagent dans le plan normal à la charge sur une distance d'environ 2-3mm puis se déplacent hors plan d'un angle de 20°-90° par rapport à celui-ci. Ce passage de propagation des fissures dans une direction hors du plan normal à la charge entraîne alors la rupture définitive de l'éprouvette et la projection de plusieurs morceaux vers l'extérieur. On nommera donc ce faciès comme étant en « V ». Pour les éprouvettes testées à 120°C et 150°C, la première partie, correspondant à une croissance lente du front de fissures, est également visible sur une distance légèrement plus grande à 150°C. Mais la seconde partie, correspondant à une croissance rapide du front de fissure hors plan, s'effectue pour celles-ci dans le plan sans projection de résine vers l'extérieur.

On nommera donc ce faciès comme étant droit. On observe également une modification de l'aspect de la résine à 120°C et 150°C, sur les vues de dessus présentées dans le Tableau 2, comparativement à celui des éprouvettes testées à 25°C et 70°C. La résine est plutôt ductile, granuleuse à 25-70°C et lisse, brillante à 120-150°C. Ces observations mettent en évidence :

- La fragilité de la résine à température ambiante et 70°C puisqu'elle se fissure et se morcèle significativement, comparativement à d'autres résines de la même famille, voir par exemple les travaux de [Morgan et al., 1980 ; Murakami et al., 1990 ; Lin et Chan, 2005].
- Une modification significative du comportement mécanique de la résine entre 70°C et 120°C avec une part plus importante des mécanismes visqueux à cette température.

### III.3.2 Matériau vieilli humide

Des essais de traction monotone à vitesse de déplacement imposée sont entrepris sur différentes éprouvettes en résine vieilles humides pour quantifier la modification des propriétés mécaniques élastiques en présence d'eau. La Figure 42 montre les résultats obtenus sous traction monotone sur les éprouvettes vieilles humides en atmosphère contrôlée (70°C et 85%HR) à différentes durées de conditionnement.

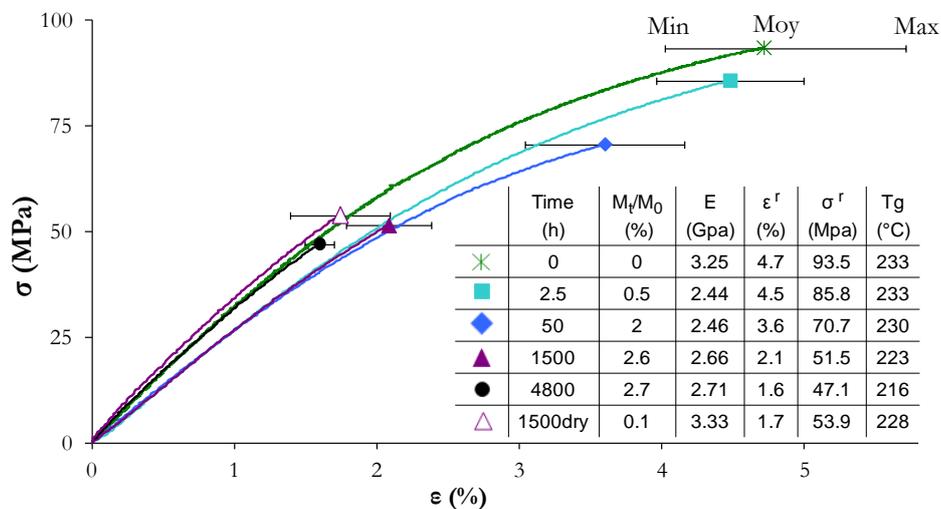


Figure 42. Essai de traction monotone. Contrainte en fonction de la déformation longitudinale.

Pour ces essais, les éprouvettes ont été vieilles humides dans le même conditionnement et testées au cours du temps pour obtenir différents taux d'humidité dans le polymère. Les essais réalisés après 2,5h et 50h de conditionnement contiennent donc des gradients d'humidité dans l'épaisseur (en accord avec la Figure 31 du §III.2.1). On observe tout d'abord que le module d'Young diminue de 25% en relatif après 2,5h, 50h et 1500h de conditionnement humide. La résine se fragilise au cours du temps puisque son allongement à rupture diminue considérablement au

cours du conditionnement, il baisse de 55% après 1500h de vieillissement. Après 4800h, la résine est encore un peu plus fragilisée alors que le module d'Young est du même ordre de grandeur que celui de la résine saine. Une fois l'éprouvette vieillie humide pendant 1500h puis séchée, le module initial est retrouvé. On note une augmentation relative de 2.5% par rapport au matériau sain, pour une dispersion de mesure du même ordre de grandeur.

Pour étudier l'influence de ces gradients d'humidité sur le comportement de la résine en traction, on effectue la même analyse mais avec des éprouvettes contenant peu de gradients. Celles-ci sont vieillies humides dans différents conditionnements humides à différentes humidités relatives pendant 1500h. On remarque en Figure 43 que la fragilisation de la résine est une fois de plus constatée lors du vieillissement humide mais que cette fois, le module d'Young décroît progressivement lorsque l'on augmente le taux d'humidité.

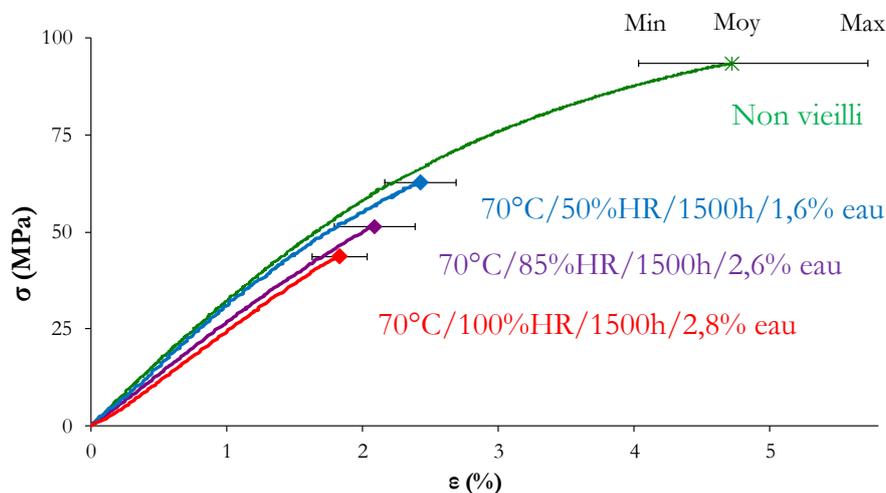


Figure 43. Essai de traction monotone. Contrainte en fonction de la déformation longitudinale. Eprouvettes pseudo-saturées.

Les faciès de rupture des éprouvettes placées dans le conditionnement à 70°C et 85%HR (de 2h30 à 1500h) sont présentés dans le Tableau 3 (vue de la section et de profil). On observe un faciès en « V » pour les éprouvettes vieillies humides pendant 2h30, 10h et 50h ; et un faciès quasiment droit pour celles vieillies humides pendant 1500h. En vue de dessus, cette dernière configuration d'éprouvette se démarque légèrement des trois autres. La zone correspondant à la croissance rapide du front de fissure a le même aspect que celle correspondant à la croissance lente, mais contient des crevasses disposées dans le sens d'avance des fissures. Les faciès de rupture des éprouvettes passent donc peu à peu d'un état ductile à fragile pour les longs temps d'exposition. Ces observations sont également vérifiées après différents conditionnements ainsi qu'après conditionnement humide et séchage. Toutefois, ces constatations sont contraires à celles présentes dans la littérature, comme par exemple dans les travaux de [Lin et Chan, 2005].

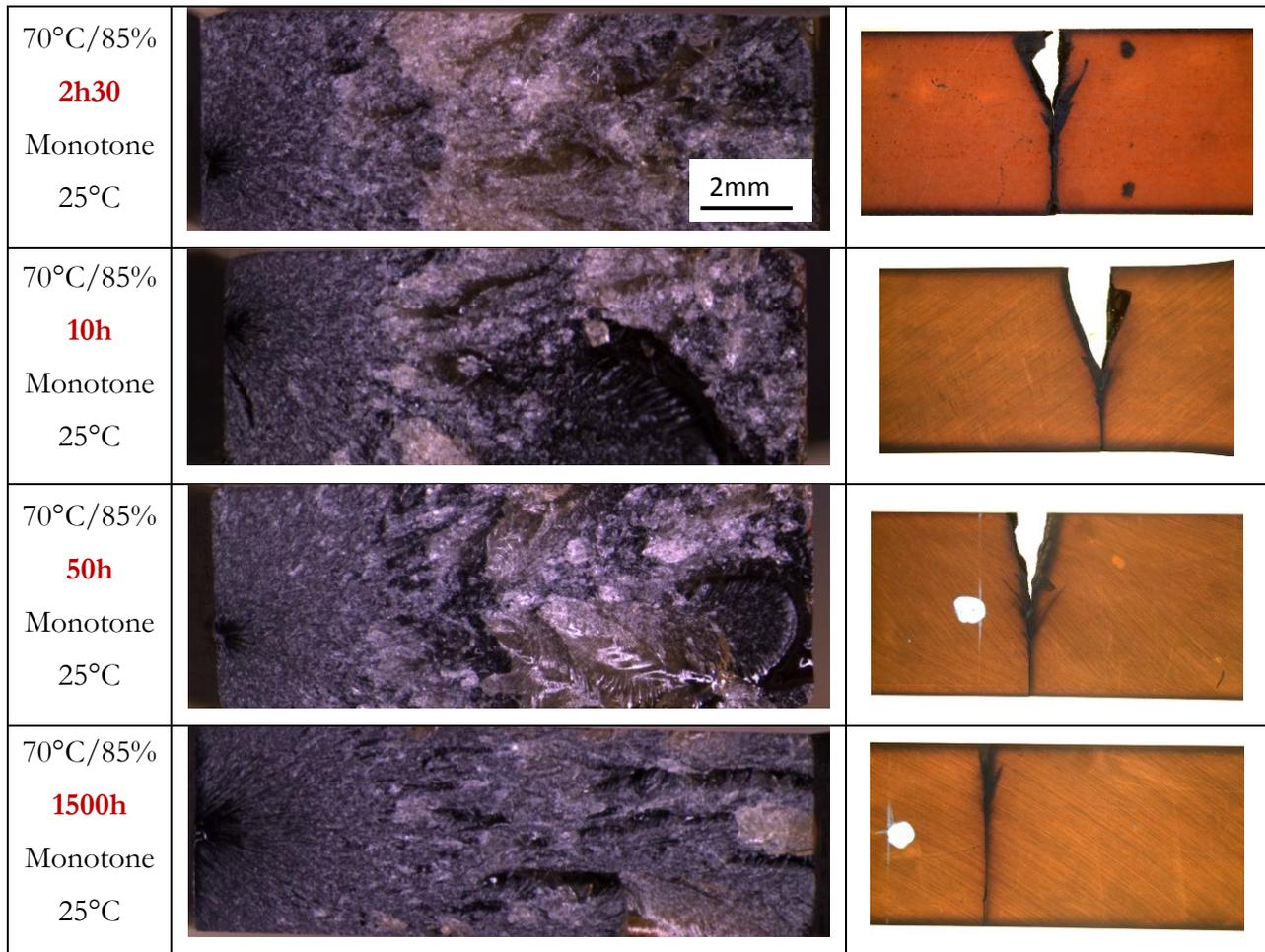


Tableau 3. Faciès de rupture en traction. Vue de la section et du profil. – Eprouvettes vieillies humides à 70°C/85%HR.

Pour mieux appréhender ce phénomène, le module d'Young, la contrainte et l'allongement à rupture sont tracés en fonction de la fraction massique d'eau en Figure 44 pour les éprouvettes avec et sans gradient.

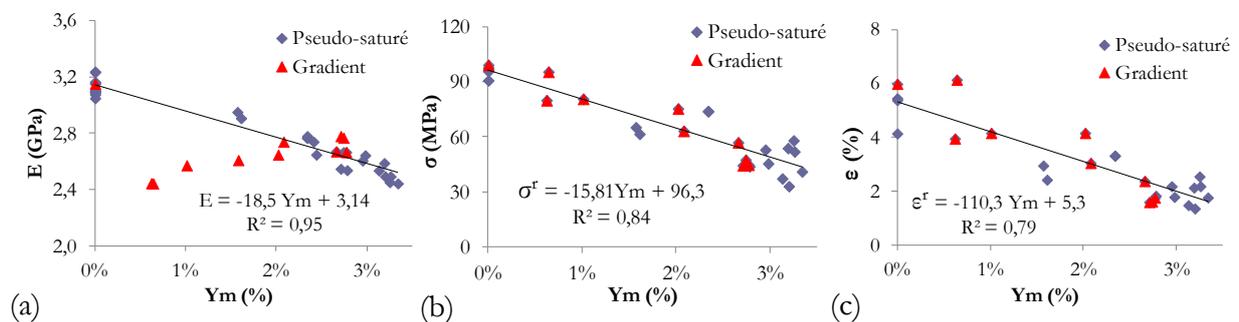


Figure 44. (a) Module d'Young. (b) Contrainte à rupture. (c) Allongement à rupture en fonction de la quantité d'eau.

Le module d'Young décroît linéairement avec l'augmentation d'humidité dans l'éprouvette lorsqu'il y a peu de gradients dans le matériau. Cette constatation n'est plus vraie lorsque l'humidité n'est pas uniformément répartie dans l'éprouvette puisque que l'on observe une

diminution brutale du module d'Young dans le premier temps puis une ré-augmentation de celui-ci jusqu'à la « pseudo-saturation » en humidité des éprouvettes. Au sujet des propriétés en rupture, la répartition de l'humidité dans l'éprouvette ne semble pas modifier la réponse du matériau puisque les résultats obtenus sur éprouvettes avec gradient ou non sont confondus. La contrainte et l'allongement à rupture décroissent linéairement avec l'humidité.

Ces résultats montrent qu'il est nécessaire de différencier la tenue mécanique des éprouvettes avec gradient en humidité de celles contenant de l'eau quasi uniformément répartie. Pour mettre en avant la fragilisation de la résine survenant au cours du temps de conditionnement humide, le module d'Young, la contrainte et l'allongement à rupture sont tracés en fonction du temps (en logarithme). Ces résultats sont issus d'un seul conditionnement de 70°C et 85%HR sous atmosphère ambiante. Pour les éprouvettes saines, la valeur zéro est prise par convention.

En Figure 45, on remarque que le module d'Young décroît brutalement en premier temps, puis se stabilise et ré-augmente aux temps longs pour avoisiner la valeur de l'éprouvette saine après environ 5000h. Pour ce qui est de la contrainte et de l'allongement à rupture, ceux-ci diminuent linéairement en fonction du logarithme du temps.

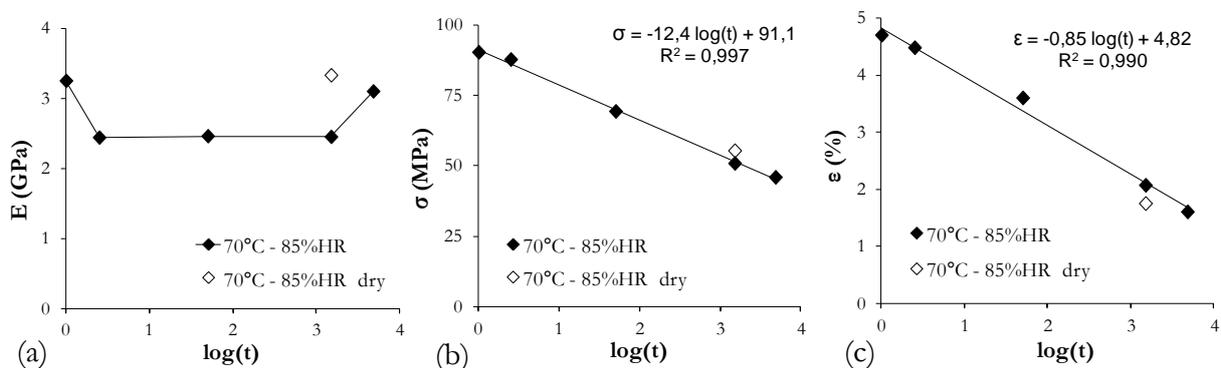


Figure 45. (a) Module d'Young. (b) Contrainte à rupture. (c) Allongement à rupture en fonction du temps.

Ces résultats mettent en exergue la fragilisation de la résine au cours du temps ainsi que la présence d'un second phénomène intervenant lors du conditionnement humide se superposant au vieillissement humide. Cette fragilisation ainsi que l'allure du module d'Young au cours du temps (diminution puis augmentation) peuvent s'expliquer par le phénomène d'oxydation thermo activé au cours du conditionnement hygrothermique de la résine, comme explicité dans le §III.2.6, et dans les travaux de [Lafarie-Frenot et al., 2010 ; Terekhina et al., 2013 ; Minervino, 2013]. Phénomène qui fragilise la résine et augmente la raideur à température entre  $T\beta$  et  $T_g$ , voir les travaux de [Chocinski-Arnault et al., 2009 ; Lafarie-Frenot et al., 2010].

### III.4 Propriétés mécaniques locales du matériau séché

#### III.4.1 Protocole

Les essais de traction monotone ont montré une modification des propriétés globales de la résine au cours du conditionnement humide/oxydant. Ainsi pour tenter de caractériser d'éventuels gradients de propriétés dans le matériau vieilli et séché, induits pendant la diffusion, des essais d'Ultra Micro Dureté (UMI) sont effectués sur la tranche des éprouvettes en résine après conditionnements. Les éprouvettes vieilles sont séchées puis découpées dans l'épaisseur, comme le montre la Figure 46. Elles sont ensuite enrobées à froid et polies jusqu'à 1 $\mu$ m pour permettre une bonne planéité et un bon état de surface avant essai.

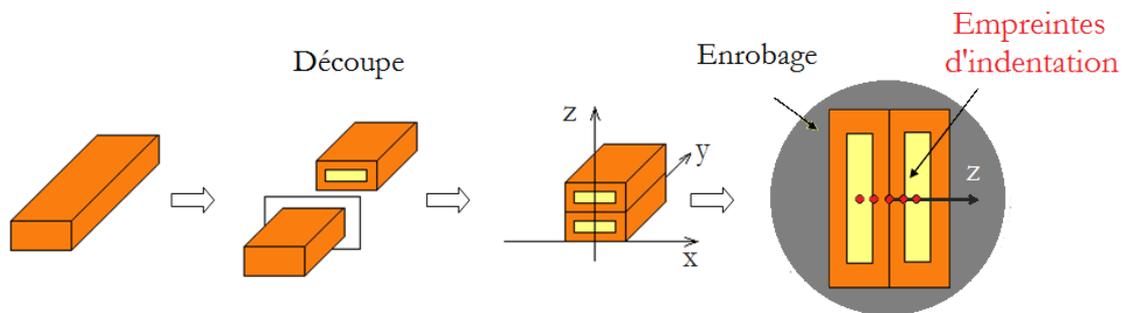


Figure 46. Préparation des échantillons avant les essais d'Ultra Micro Dureté.

L'appareil utilisé est un Fisherscope HC100 instrumenté d'un indenteur pyramidal Vickers. Durant l'essai, on effectue une montée en charge de 20 secondes à une force maximale,  $F_{\max}$ , de 5mN puis un maintien d'une seconde et une décharge de 20 secondes. L'appareil enregistre la force,  $F$ , et la profondeur,  $h$ , au cours de l'indentation. Le module élastique d'indentation calculé lors de la phase de décharge à vitesse de déplacement constante est obtenu à partir de la tangente à la courbe de déchargement à partir de la force maximale, comme le montre l'Équation 28.

$$EIT = \frac{\sqrt{\pi} \frac{dF}{dh}}{2\beta \sqrt{A_p}} \quad \text{Équation 28}$$

$F$  est la charge,  $h$  représente la profondeur d'indentation,  $\beta$  est un paramètre correcteur et  $A_p$  est l'aire de contact entre l'indenteur et l'échantillon projetée sur un plan perpendiculaire à l'axe de l'indenteur.

### III.4.2 Gradient de propriétés dans l'épaisseur

Des essais d'ultra micro dureté ont été effectués sur la tranche des éprouvettes en résine après conditionnements et puis séchage. Par convention, nous avons souhaité représenter le module élastique d'indentation,  $EIT$ , rapporté au module élastique d'indentation au cœur de l'éprouvette,  $EIT_0$ , afin de comparer le gradient de propriétés présent sur les différentes éprouvettes, comme le montre l'Équation 29.

$$\Delta E = \frac{EIT - EIT_0}{EIT_0} \quad \text{Équation 29}$$

La Figure 47 montre le rapport  $\Delta E$  en fonction de la distance au bord. Les moyennes représentées sont le résultat de douze valeurs individuelles prélevées sur deux éprouvettes. L'écart type est de 0.2% maximum (pour le  $\Delta E$ ) sur les différentes séries de mesure mais ne sera pas représenté sur la Figure 47 pour plus de clarté. On observe un gradient de propriétés du bord à cœur des éprouvettes vieilles humides puis séchées. Le gradient de propriétés s'étend sur une couche d'environ 300-400 $\mu\text{m}$  pour les éprouvettes vieilles humides pendant 1500h sous air ambiant. Le module élastique d'indentation sur le bord des éprouvettes augmente de près de 5-6% pour celles placées à 70°C et de 9-10% pour celles placées à 90°C. Ces résultats sont en accord avec la profondeur des gradients de couleur observés visuellement sur la tranche des éprouvettes. La présence d'un gradient de couleur et de propriétés de la surface à cœur des éprouvettes témoigne du phénomène d'oxydation. L'eau ayant diffusé dans la totalité du polymère, le changement de propriétés devrait, si l'on était en présence d'hydrolyse non réversible, être visible dans toute l'épaisseur et pas seulement en surface. Ce résultat confirme les remarques sur les gradients de couleur qui plaident pour un phénomène autre que l'hydrolyse.

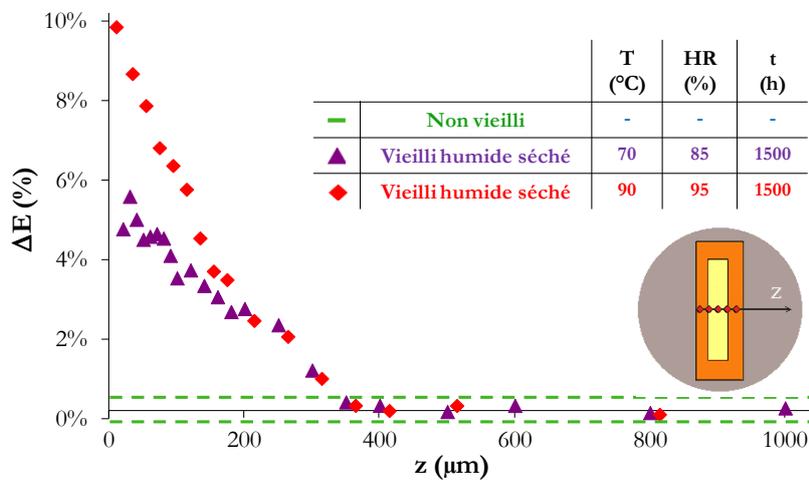


Figure 47. Rapport «  $\Delta E$  » en fonction de la distance au bord d'éprouvettes vieilles humides e1500h et séchées.

### III.5 Propriétés thermomécaniques (DMA)

#### III.5.1 Matériau sain

Les propriétés thermomécaniques macroscopiques de la résine sont caractérisées via des analyses mécaniques dynamiques (DMA) en mode flexion 3 points sur l'appareil Q800 (TA Instrument). La réponse en phase et en déphasage de l'échantillon en fonction de la sollicitation imposée par l'appareil sont mesurées à iso-fréquence ou iso-température. Un module complexe composé : d'une partie élastique correspondant à la réponse en phase ( $E'$ , module de conservation), et une partie visqueuse correspondant à la réponse en déphasage ( $E''$ , module de perte), est alors mesuré. Pour cet essai, une déformation de 0.02% est imposée à une fréquence de 1Hz. La force initialement imposée est de 0.01N pour ne pas conduire à un fluage de l'éprouvette avant de lancer l'essai. La force dynamique varie ensuite selon le comportement du matériau alors que la force statique est ajustée pour avoir un rapport constant entre ces deux forces de 125%. Un balayage en température de  $-120^{\circ}\text{C}$  à  $260^{\circ}\text{C}$  est effectué avec une montée en température de  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  permettant de mesurer les transitions secondaires ( $T_{\beta}$  et  $T_{\gamma}$ ) ainsi que le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique du polymère (cf. Figure 48). Ce changement d'état, délimité par la température de transition vitreuse  $T_g$ , est alors défini de différentes façons, soit par :

- le point d'inflexion au niveau de la chute du module de conservation  $E'$ ,  $T_{g\text{onset}}$
- la valeur maximale du pic du module de perte  $E''$ ,  $T_{g\text{loss}}$
- la valeur maximale du pic de  $\tan(\delta)$ , correspondant à la tangente de l'angle de perte (rapport de  $E''/E'$ ) et représentant le rapport entre l'énergie dissipée et stockée,  $T_{g\text{peak}}$

Ces trois  $T_g$  correspondent à trois étapes chronologiques différentes lors du passage de la transition, comme on peut le voir en Figure 48.

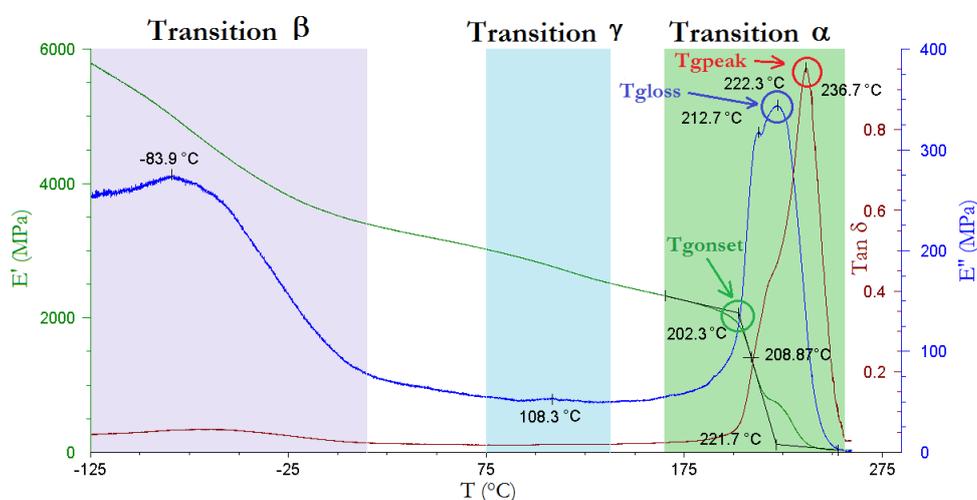


Figure 48. Spectre obtenu en analyse DMA sur résine saine – vitesse de chauffage  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Pour s'assurer que les analyses sont effectuées dans le domaine de viscoélasticité linéaire du polymère, un balayage en amplitude de déformation (1 $\mu\text{m}$  à 1000 $\mu\text{m}$ ) à iso-fréquence (1Hz) et iso-température (25°C, 100°C, 150°C et 200°C) est réalisé. Le module de conservation (partie élastique) étant constant (écart relatif de 3% entre 50 et 1000 $\mu\text{m}$ ) lorsque l'amplitude varie pour une température d'essai de 25°C, 100°C, 150°C et 200°C, la méthode d'essai est donc validée.

En analysant le spectre en Figure 48, on remarque que la diminution du module  $E'$ , lors de la transition, se fait en deux temps. Cette constatation est vraie pour la totalité des analyses effectuées sur le matériau sain. Deux pentes sont visibles sur la courbe de  $E'$  au voisinage de 200°C, ce qui se traduit par deux pics sur la courbe de  $E''$ . Ce phénomène est également visible avec un autre mode de sollicitation, soit en effectuant de la flexion avec un seul encastrement. Une étude a donc été menée en [Annexe II](#) pour comprendre d'où provient ce phénomène. Celui-ci ne semble pas dû aux paramètres d'essai ou à un gradient thermique dans l'épaisseur. La résine contenant un seul prépolymère et étant réticulée en accord avec le modèle de cuisson élaboré à cet effet, cette double  $T_g$  est probablement associée au caractère bi-phasique de la résine. Cet aspect ne sera pas approfondi ultérieurement mais sera pris en compte pour analyser la part de l'humidité sur la modification des propriétés thermomécaniques de la résine.

Lorsque l'on s'attache à présent au module élastique de conservation, obtenu par analyse DMA en flexion 3points à différentes températures d'essai, on remarque en Figure 49 que l'ordre de grandeur est comparable au module d'Young obtenu par traction monotone. Les valeurs expérimentales sont issues d'une moyenne d'au moins deux essais par configuration. On observe que la relation est linéaire entre les deux types de module confondus et la température d'essai (avec un coefficient de détermination de 0,92). Ces résultats permettent de conforter les valeurs de module obtenues en traction avec les résultats des analyses dynamiques mécaniques et d'en extraire une relation entre le module et la température d'essai. Celle-ci sera utile pour alimenter le modèle de comportement du matériau.

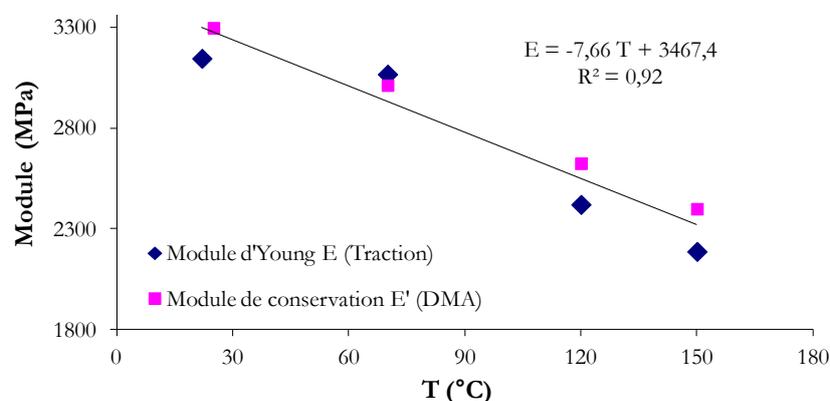


Figure 49. Module de conservation obtenu en DMA et comparé au module d'Young obtenu en traction monotone.

### III.5.2 Matériau vieilli humide

Les propriétés thermomécaniques macroscopiques de la résine après conditionnement humide sont caractérisées via une analyse mécanique dynamique en mode flexion 3 points suivant la même méthode d'essai que les éprouvettes saines. Ces essais sont entrepris sur des éprouvettes placées en atmosphère humide contrôlée (70°C à 90°C, 50% à 100%HR) pendant une durée de 1500h, on les nomme « pseudo saturées » et sur des éprouvettes contenant des gradients d'humidité, placées en atmosphère contrôlée (70°C/85%HR) pendant 2h à 50h de vieillissement.

L'analyse DMA permet entre autre de mesurer la température de transition vitreuse du matériau polymère, mais également de mettre en exergue les phénomènes de **plastification** et d'**anti plastification**, tous deux fortement suspectés au cours du conditionnement hygrothermique.

On rappelle que le phénomène de plastification, comme explicité par [Weitsman, 2000 ; Fayolle et Verdu, 2005 ; Tcharkhtchi et al., 2000], résulte de l'apport des molécules d'eau dans le polymère, induisant une augmentation de la mobilité du réseau macromoléculaire, se traduisant par une diminution de  $T_g$  et du module élastique avant  $T_g$ . Alors que le phénomène d'anti plastification, explicité par [Chocinski-Arnault et al., 2009 ; Lafarie-Frenot et al., 2010 ; Terekhina et al., 2013], rigidifie le réseau ce qui se traduit par une augmentation du module et une diminution de  $T_g$  en règle générale (cf. Figure 51).

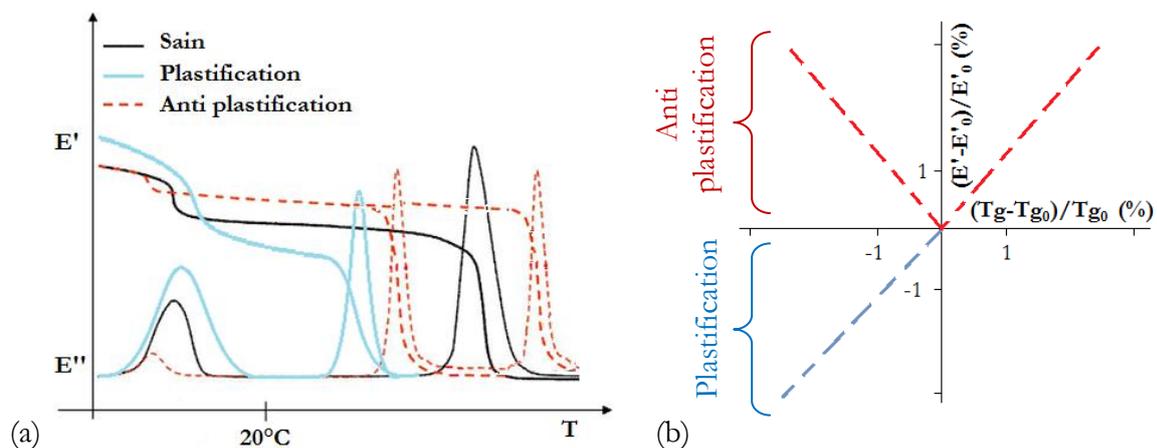


Figure 50. (a) Spectre DMA théorique d'un polymère sain, plastifié et anti plastifié. (b) Graphique théorique - Module  $E'$  (écart relatif) en fonction de  $T_g$  (écart relatif) d'un polymère plastifié et anti plastifié.

La transition sous vitreuse  $\beta$  traduit le mouvement de certains segments de chaînes ou de groupes latéraux. Lorsque la résine absorbe de l'eau, elle se plastifie, c'est-à-dire que l'eau s'insère entre les chaînes macromoléculaires et engendre une augmentation du volume libre. Les mouvements

moléculaires sont alors facilités. La transition secondaire  $\beta$  est alors plus marquée, la chute du module de conservation est plus importante et le pic en résultant sur la courbe du module de perte  $E''$  gagne en intensité (cf. Figure 51), voir les travaux de [Fayolle et Verdu, 2005]. Dans le cas où la résine subit une anti plastification, on assiste au phénomène inverse.

### Eprouvettes pseudo-saturées – $T_g$

Les éprouvettes sont placées dans différents conditionnements humides pendant plusieurs centaines d'heures (800h en immersion et 1500h en atmosphère humide) et se trouvent dans un état « **pseudo saturé** ». Le module de perte laissant apparaître le caractère biphasé de la résine, une quantification du décalage de  $T_g$  paraît donc compliquée dans ces conditions (voir en Annexe II). Toutefois, cet effet est nettement moins visible sur le pic de  $\tan(\delta)$ , correspondant à la tangente de l'angle de perte (rapport de  $E''/E'$ ). **La suite de l'analyse est donc entreprise en utilisant  $T_{gpeak}$ , valeur maximum du pic de  $\tan(\delta)$ .**

$T_g$  est tracée en fonction de l'humidité dans l'éprouvette en Figure 51. On remarque que la totalité des éprouvettes vieilles humides dans les différents conditionnements ont une  $T_g$  inférieure à celle de l'éprouvette saine. Le phénomène de plastification, comme explicité par [Weitsman, 2000 ; Fayolle et Verdu, 2005 ; Tcharkhtchi et al., 2000] est vérifié. Cependant, aucune tendance n'est observable. Il semble y avoir une compétition entre la durée de conditionnement, la température et le taux d'humidité dans les éprouvettes mais l'effet de chacun de ces trois paramètres sur la  $T_g$  n'est pas aisément quantifiable. Lorsque l'on sèche le matériau après 1500h de conditionnement à 70°C et 85%HR, on remarque que  $T_g$  est inférieure à celle du matériau sain de près de 5°C.

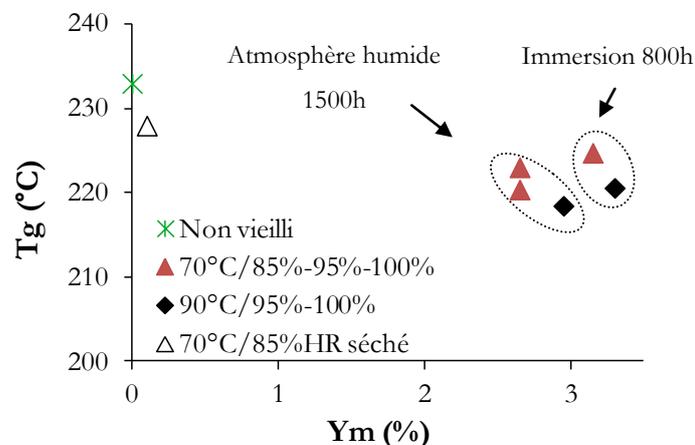


Figure 51. Température de transition vitreuse  $T_{gpeak}$  en fonction du taux d'humidité dans l'éprouvette.

Le phénomène d'oxydation, suspecté à la suite des observations optiques, des suivis gravimétriques et des essais mécaniques macroscopiques et microscopiques, peut expliquer ce résultat. En effet, le phénomène d'anti-plastification résultant de l'oxydation de la résine a pour conséquence une diminution de la température de transition vitreuse du polymère [Chocinski-Arnault et al., 2009 ; Lafarie-Frenot et al., 2010 ; Minervino, 2013 ; Terekhina et al., 2013]. Ainsi, la diminution de  $T_g$  (de près de  $10^\circ\text{C}$ ) après 1500h de conditionnement humide à  $70^\circ\text{C}$  et 85%HR est probablement due à une combinaison du phénomène de plastification, dû à l'eau (et abaissant de  $5^\circ\text{C}$   $T_{g\text{peak}}$ ), et d'anti-plastification, dû à l'oxydation du polymère (et diminuant de  $5^\circ\text{C}$   $T_{g\text{peak}}$ ). C'est pourquoi, il est difficile de détacher l'effet de l'humidité, de la température et la durée de conditionnement qui pilotent les mécanismes d'oxydation. Un découplage est nécessaire pour pouvoir quantifier convenablement la part de chacun des paramètres sur la  $T_g$ .

### Eprouvettes pseudo-saturées – Module de conservation

Le module de conservation à  $25^\circ\text{C}$ , est comparé au module d'Young obtenu en traction monotone après vieillissement humide en Figure 52.a.

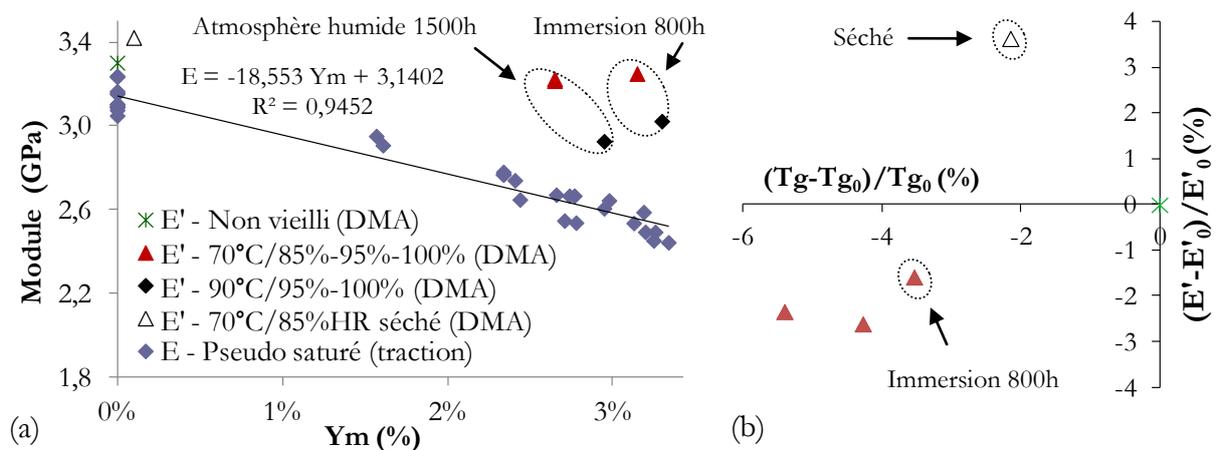


Figure 52. (a) Module  $E'$  en fonction du taux d'humidité – comparaison avec le module d'Young obtenu en traction.

(b) Module de conservation  $E'$  (écart relatif) en fonction de la température de transition vitreuse  $T_{g\text{peak}}$  (écart relatif).

Les résultats issus des analyses DMA se situent au dessus de ceux obtenus en traction, alors que les essais entrepris sur des éprouvettes saines à différentes températures montrent un ordre de grandeur similaire (§III.5.1., Figure 49). Partant de l'hypothèse que la résine s'oxyde lors du conditionnement hygrothermique, le module élastique augmente en surface, comme on peut le voir lors des essais UMI dans l'épaisseur (§III.4.2., Figure 47). Les éprouvettes utilisées pour les analyses DMA ont une épaisseur de 2mm contre 4mm pour celles de traction. Pour une couche oxydée de  $350\mu\text{m}$ , le ratio de résine oxydée pour les éprouvettes DMA est de 35%

(700 $\mu\text{m}$ /2000 $\mu\text{m}$ ) contre 17,5% (700 $\mu\text{m}$ /4000 $\mu\text{m}$ ) pour celles de traction. D'autre part, l'essai de flexion 3points sollicite particulièrement les surfaces externes du matériau, qui ont, du fait de l'oxydation, un module élastique plus élevé. Ainsi, pour effectuer une analyse complète, il est préférable d'utiliser un modèle prenant en compte les gradients de propriétés. Mais celui-ci ne sera pas réalisé dans cette étude.

Lorsque l'on relie l'évolution de  $E'$  à celle de  $T_g$  en Figure 52.b, on remarque que pour les éprouvettes vieilles humides à 70°C, lorsque la  $T_g$  diminue, le module est presque invariant. Après séchage, la  $T_g$  reste plus basse que celle des éprouvettes saines par contre l'évolution du module est inversée (l'écart relatif devient positif). Si la plastification due à l'eau était le seul phénomène visible lors du conditionnement hygrothermique, la relation entre  $T_g$  et  $E$  serait strictement décroissante et réversible (cf. Figure 50). Le phénomène d'anti-plastification entraîne une augmentation de  $E$  aux temps longs, ce qui modifie l'évolution de  $E'$  en fonction de  $T_g$ .

### Eprouvettes pseudo-saturées – Transition secondaire $\beta$

Pour la résine de l'étude, la transition secondaire  $\beta$  est notamment visible sur la courbe du module de perte  $E''$  entre -120°C et -70°C, voir la Figure 48 dans le §III.5.1. Lorsque l'on trace l'aire et la hauteur du pic en fonction de la quantité d'eau dans la résine en Figure 53, aucune tendance ne se dégage, comme constaté pour la température de transition vitreuse (cf. Figure 51).

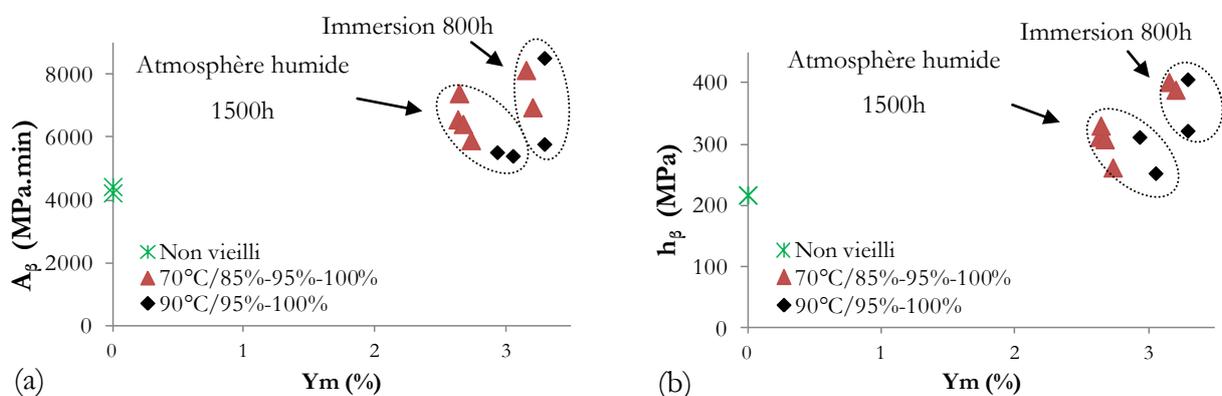


Figure 53. (a) Aire sous le pic  $E''$  en fonction de la fraction massique d'eau. (b) Hauteur du pic  $E''$  en fonction de la fraction massique d'eau dans l'éprouvette – Transition  $\beta$  – Eprouvettes pseudo-saturées.

Encore une fois, il est fort probable que la transition  $\beta$  soit influencée par le phénomène d'oxydation. En effet, celui-ci entraînant un phénomène d'anti-plastification de la résine, on assiste à une compétition entre les deux mécanismes, c'est-à-dire d'augmentation et de diminution du pic, plus ou moins marquée d'une configuration à l'autre. C'est pourquoi, il est difficile d'identifier clairement le rôle de l'humidité seule sur la transition  $\beta$  de manière quantitative.

### Eprouvettes avec gradient d'humidité - Tg

Les analyses DMA en mode flexion 3 points sont entreprises sur les éprouvettes en résine, placées en atmosphère humide contrôlée (70°C et 85%HR) pendant différentes durées de vieillissement.  $T_{gpeak}$  est représentée en fonction du temps et mise en vis-à-vis de la fraction massique d'eau en Figure 54. On observe une dispersion de  $T_g$  pour les éprouvettes à fort gradient d'humidité (partie linéaire de la diffusion d'eau en fonction de la racine carrée du temps). Aux temps longs, on constate une diminution plus marquée de  $T_g$ , qui passe de 233°C à l'état sec non vieilli à 223°C après 1500h pour un taux d'humidité de 2.6% dans la résine. En ajoutant 3200h de conditionnement, le taux d'humidité augmente de 0.1% et la  $T_g$  diminue encore de 7°C.

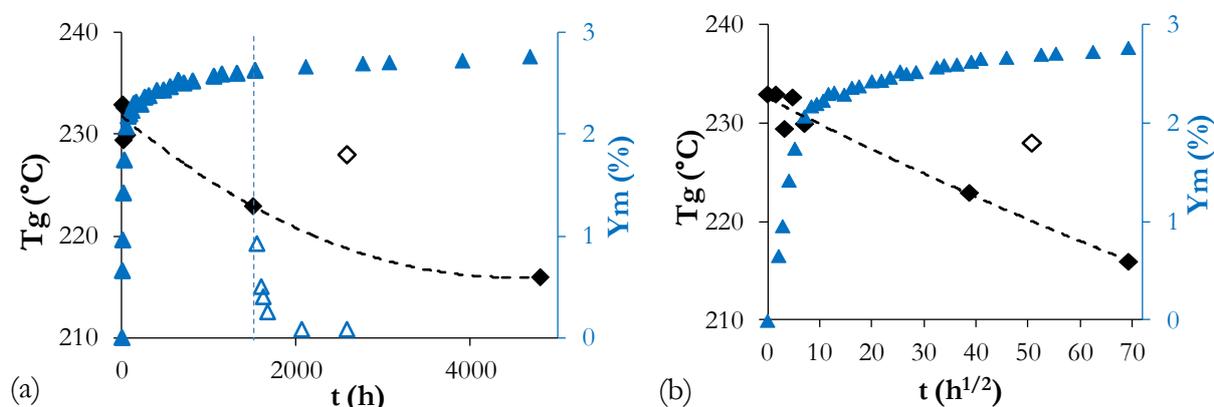


Figure 54.  $T_{gpeak}$  et  $Y_m$  en fonction (a) du temps. (b) de la racine carrée du temps - Conditionnement (70°C/85%HR).

Lorsque l'on relie la  $T_g$  à la fraction massique d'eau dans l'éprouvette, on remarque en Figure 55 que la relation n'est pas linéaire. Après séchage des éprouvettes vieilles humides pendant 1500h, la masse accumulée lors du vieillissement ne ressort pas entièrement et la  $T_g$  initiale n'est pas retrouvée. On mesure 228°C en comparaison des 233°C pour les éprouvettes saines. Ces résultats sont en accord avec le phénomène non réversible de la résine survenu lors du conditionnement hygrothermique puisque le décalage de  $T_g$  ne correspond pas aux 0.1% d'eau restant dans le réseau qui impacterait la  $T_g$  de 0.68°C si l'eau était le seul élément expliquant la diminution de  $T_g$ .

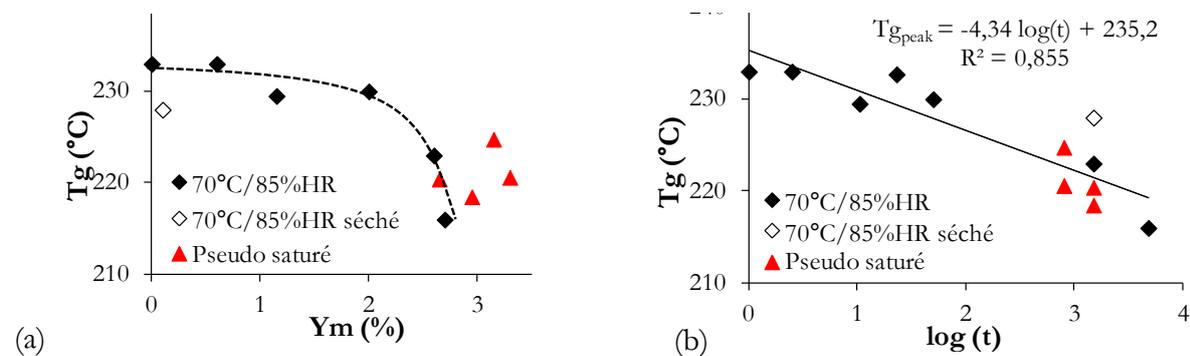


Figure 55. (a)  $T_{gpeak}$  en fonction de  $Y_m$ . (b)  $T_{gpeak}$  en fonction du temps - Conditionnement (70°C/85%HR).

### Eprouvettes avec gradient d'humidité – Module de conservation

Le module  $E'$  à 25°C, mesuré sur résine saine et vieillie humide, est présenté en fonction du temps et mis en vis-à-vis avec la fraction massique d'eau dans les éprouvettes au même instant (cf. Figure 56). Le module commence par diminuer rapidement de près de 500MPa après 10h de conditionnement humide. Après 50h, il augmente d'environ 200MPa et avoisine la valeur de celui obtenu sur résine saine après 1500h de conditionnement. Lorsque l'on sèche l'éprouvette, la quasi-totalité de l'eau ressort (il reste environ 0.1% d'eau), le module à 25°C croit de 400MPa.

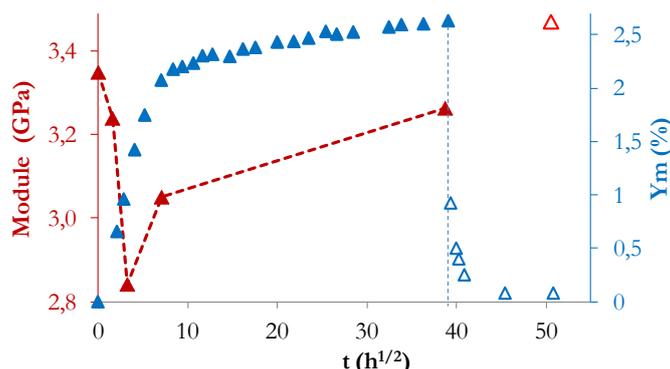


Figure 56. Module  $E'$  et fraction massique d'eau  $Y_m$  en fonction du temps de conditionnement (70°C/85%HR).

Si on relie le module à la fraction massique d'eau, on observe en Figure 57 que la tendance est la même qu'en fonction du temps. Jusqu'à 1% d'eau, le module diminue, puis il augmente jusqu'à 3% d'humidité. Comme pour les éprouvettes pseudo-saturées,  $E'$  est plus élevé que le module d'Young pour les éprouvettes contenant un gradient d'humidité. Cependant, l'allure de courbe de ces deux modules en fonction de la fraction massique d'eau est similaire, puisque l'on observe une diminution suivie d'une augmentation du module au cours du temps. Ces résultats confortent donc ceux obtenus par traction monotone et montrent encore une fois la nécessité d'analyser les modules en tenant compte des gradients de propriétés dans l'épaisseur.

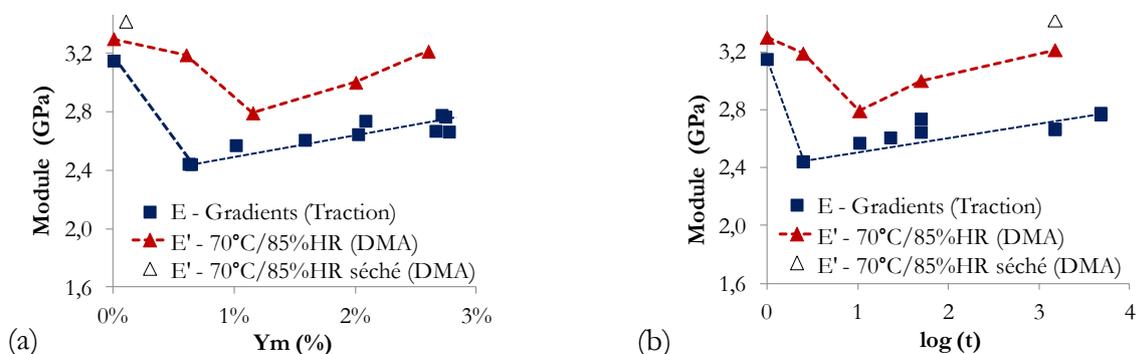


Figure 57. (a) Module  $E'$  en fonction de la fraction massique d'eau dans les éprouvettes vieilles humides (70°C/85%HR).

(b) Module  $E'$  en fonction du logarithme du temps – Comparatif avec le module d'Young obtenu en traction monotone.

Si l'on rapporte l'évolution de  $E'$  en fonction de l'évolution de  $T_g$  en Figure 58, on observe que  $E'$  commence par diminuer brutalement de plus de 9% lorsque la  $T_g$  décroît de près de 1,3%, puis continue à diminuer fortement d'environ 6,5% alors que la  $T_g$  ne décroît que de 0,2%. La tendance s'inverse ensuite puisque la diminution aux temps longs de la  $T_g$  (environ 4,3%) entraîne une baisse de près de 2,5% de  $E'$ . Après conditionnement humide (70°C/85%HR) pendant 1500h et séchage, l'écart relatif de  $E'$  change de signe, alors que celui de  $T_g$  reste négatif.

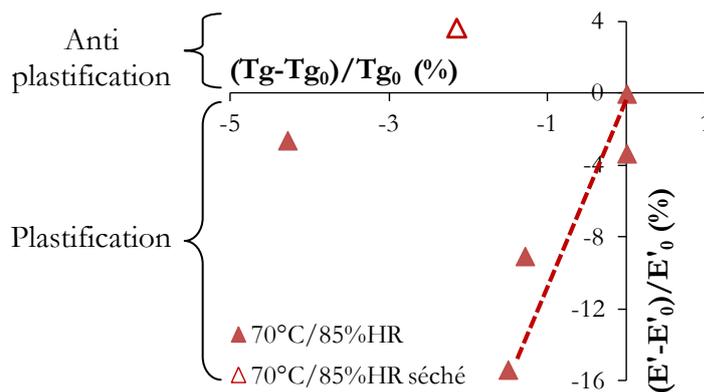


Figure 58. Module  $E'$  (écart relatif) en fonction de  $T_g$  (écart relatif) – Conditionnement (70°C/85%HR).

Ces résultats confirment la présence de plusieurs phénomènes actifs lors du conditionnement humide. La chute du module est le signe d'une plastification, alors que son augmentation est celui d'une réaction chimique modifiant le réseau telle que l'oxydation.

### Eprouvettes avec gradient d'humidité – Transition secondaire $\beta$

Pour mettre en exergue cette compétition entre deux mécanismes entraînant des effets opposés, l'aire et la hauteur des pics sont représentés en fonction de la racine carrée du temps et mis en vis-à-vis avec la fraction massique d'eau dans les éprouvettes, en Figure 59.

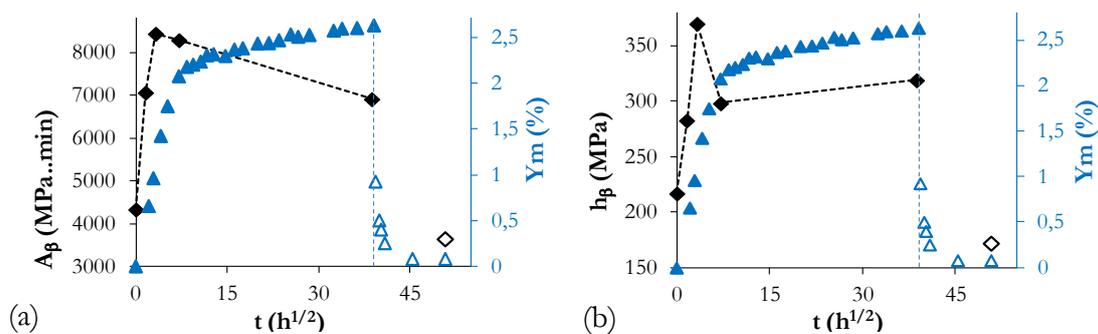


Figure 59. (a) Aire sous le pic  $E''$ . (b) Hauteur du pic  $E''$  en fonction de la racine carrée du temps.

Tout comme le module de conservation, l'aire et la hauteur des pics du module de perte  $E''$  accusent un changement de tendance au cours du temps lors du passage de la partie linéaire de la diffusion au second stade correspondant au palier de pseudo saturation. Ils commencent par augmenter puis diminuent une fois la diffusion d'eau ralentie.

Ces deux grandeurs sont ensuite tracées en fonction de la fraction massique d'eau dans les éprouvettes, en Figure 60. Les deux courbes traduisent la compétition de deux effets puisque l'on observe une augmentation puis une diminution de l'aire et de la hauteur des pics  $E''$  lorsque l'on augmente la fraction massique d'eau. Après vieillissement humide à 70°C et 85%HR pendant 1500h et séchage, le pic du module  $E''$  est en dessous (aire et hauteur) de ceux obtenus pour le matériau sain, ce qui traduit l'anti plastification non réversible survenue aux temps longs.

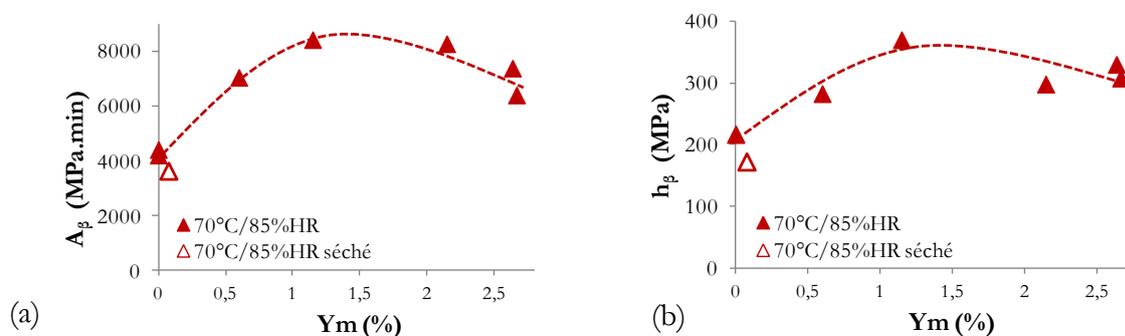


Figure 60. (a) Aire sous le pic  $E''$  en fonction de la fraction massique d'eau. (b) Hauteur du pic  $E''$  en fonction de la fraction massique d'eau – Transition  $\beta$  – Eprouvettes avec gradients d'humidité.

Toutes ces analyses dynamiques mécaniques confirment sans conteste la présence d'un second phénomène non réversible, anti-plastifiant et intervenant aux temps longs.

### III.6 Propriétés physico-chimiques

Des analyses infrarouges (ATR) sont effectuées sur les éprouvettes vieilles sous environnement hygrothermique pendant 1500h à 70°C et 90°C puis séchées pour relever d'éventuelles modifications du réseau polymère.

Pour ce faire, on utilise un appareil Thermo scientifique, dont le domaine de fréquence est compris entre 4000 et 450 $\text{cm}^{-1}$ , de résolution 4 $\text{cm}^{-1}$  pour une moyenne de 16 scans. L'échantillon est placé au dessus de la sortie du faisceau et bloqué avec un piston pour assurer une distance constante entre celui-ci et la source. Un essai à blanc est effectué pour obtenir le spectre du cristal qui est ensuite retiré au spectre du polymère. Lors de l'analyse, le faisceau IR émis sur la surface du matériau est absorbé par celui-ci (sur une profondeur de quelques micromètres) puis une partie est réfléchiée et analysée par l'appareil.

La Figure 61 montre le spectre IR de la résine réticulée à l'état vierge et en surface et à cœur des éprouvettes vieilles humides à 70°C pendant 1500h et séchées.

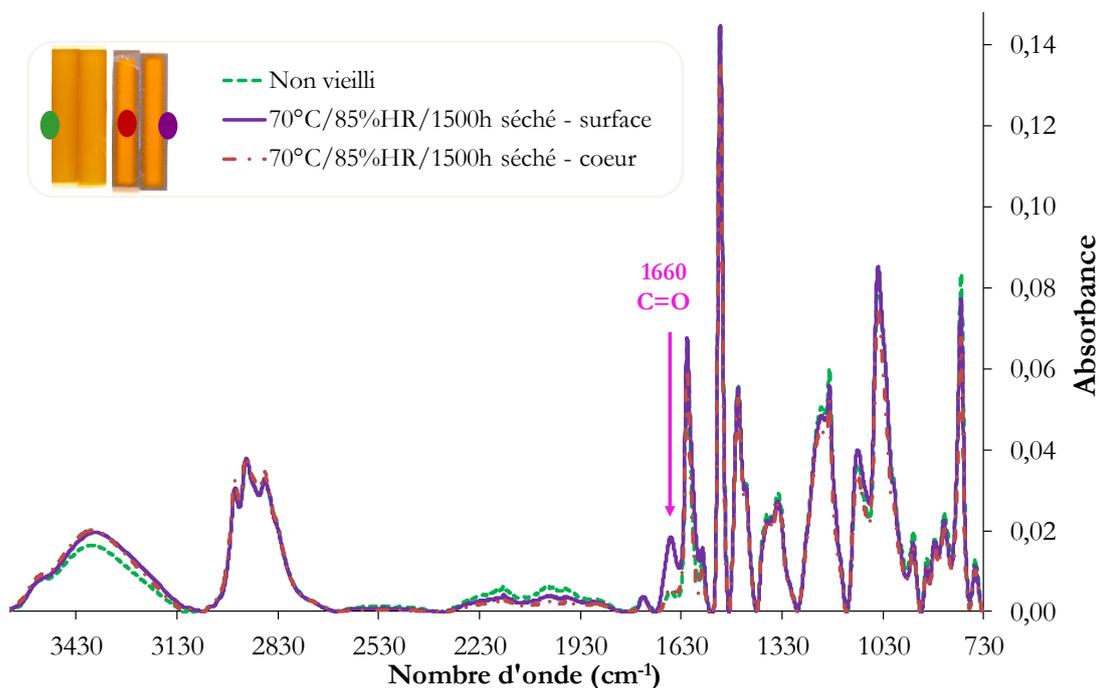


Figure 61. Spectre IR de la résine polymérisée (ATR) – Echantillons non vieilli, vieilli humide (70°C/85%HR/1500h/séché) en surface et à cœur.

Pour effectuer les analyses à cœur, les échantillons découpés dans l'épaisseur et enrobés, utilisés pour effectuer les essais de micro dureté sont placés sur l'appareil de manière à laisser le faisceau infrarouge analyser le centre de l'échantillon. Les spectres augmentent en intensité après vieillissement, ils sont donc normés par rapport au massif entre  $2830\text{cm}^{-1}$  et  $2950\text{cm}^{-1}$ , qui correspond aux liaisons alcanes  $\text{CH}^2$  et  $\text{CH}^3$  qui varient peu au cours d'un vieillissement [Ammar-Khodja, 2007 ; Coates, 2000 ; Colin, 2000 ; Merad, 2010 ; Mistry, 2009 ; Verdu, 2002], pour pouvoir être comparés plus aisément.

On remarque que les spectres en Figure 61 sont très proches. Seule une différence est notable au niveau du nombre d'onde  $1660\text{cm}^{-1}$ , où on observe que le pic en résultant a augmenté en intensité sur le spectre prélevé sur la surface de l'échantillon vieilli et non pas à cœur de celui-ci, ni sur la résine saine. Ce pic à  $1660\text{cm}^{-1}$  fait référence à la vibration de liaisons  $\text{C}=\text{O}$ . D'après [Colin et al., 2007 ; El Mazry et al., 2013], l'apparition de cette liaison peut être liée à un phénomène d'oxydation.

Celle-ci a donc probablement débuté lentement lors de la cuisson, puisque les pics à  $1660\text{cm}^{-1}$  et  $1742\text{cm}^{-1}$  ont une intensité vraiment faible après réticulation. Puis elle a continué à croître au cours du conditionnement hygrothermique sur les bords de l'échantillon en contact avec l'environnement, puisque le pic à  $1660\text{cm}^{-1}$  augmente significativement après 1500h de conditionnement en surface de l'échantillon et non à cœur.

Si l'on s'intéresse à présent aux spectres IR obtenus suivant le même protocole sur les échantillons placés en environnement hygrothermique à  $90^\circ\text{C}$  puis séchés, on remarque en Figure 62 que l'augmentation du pic à  $1660\text{cm}^{-1}$  est plus marquée après 1500h à  $90^\circ\text{C}$  qu'après la même durée à  $70^\circ\text{C}$  et qu'un autre pic à  $1595\text{cm}^{-1}$  apparaît également. Toutefois, le cœur du polymère reste similaire à la résine saine. Ce pic à  $1595\text{cm}^{-1}$  peut être attribué à une déformation de la liaison  $\text{N-H}$  du cycle aromatique tétra substitué 1,2,3,5 avec les amines primaires  $\text{NH}_2$  [Colin et al., 2007 ; El Mazry et al., 2013]. Il est donc possible que l'oxygène diffusant dans le polymère se greffe au réseau macromoléculaire au niveau des liaisons  $\text{C-N}$  des amines tertiaires entre le durcisseur et le monomère (issues de la réticulation du réseau) ou au niveau des amines tertiaires du monomère, toutes deux près des cycles aromatiques, pour créer des liaisons  $\text{C}=\text{O}$  et  $\text{N-H}$ . Dans les deux cas de figures, l'oxygène semble commencer à rompre les nœuds du réseau polymère à  $90^\circ\text{C}$ .

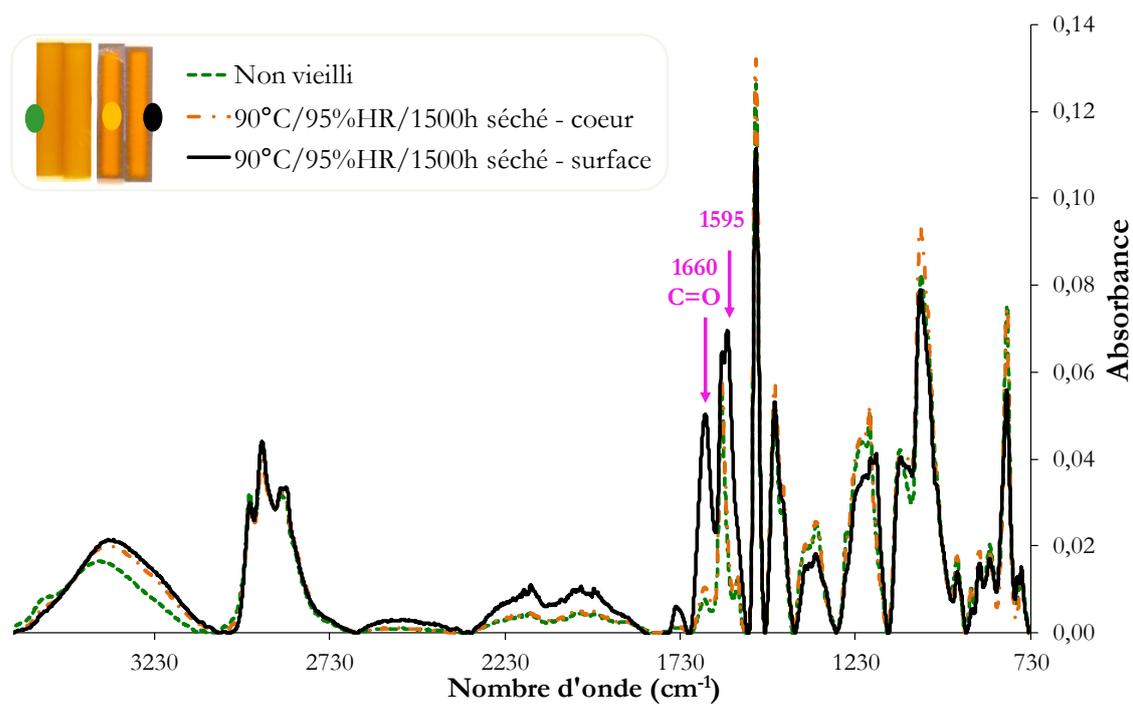


Figure 62. Spectre IR de la résine polymérisée (ATR) – Echantillons non vieilli, vieilli humide (90°C/85%HR/1500h/séché) en surface et à cœur.

### III.7 Synthèse et Discussion

Les analyses et essais effectués sur la résine avant et après conditionnement ont tout d'abord mis en évidence une modification de la couleur du polymère au cours du conditionnement humide qui passe du jaune au brun après 1500h, voire brun foncé après 4800h. Cette modification de couleur persistante après séchage peut s'expliquer par une modification chimique du polymère, de type hydrolyse ou oxydation, comme recensé précédemment. Après découpe des éprouvettes pour faire apparaître leur tranche, un gradient de couleur est visible du bord à cœur sur une longueur d'environ 300 $\mu$ m. Ce constat nous amène à penser que le phénomène en jeu n'est probablement pas l'hydrolyse mais l'oxydation du polymère. La résine étant quasiment saturée en humidité après 1500h, l'eau a diffusé au cœur de la matrice, ce qui induirait, si c'était de l'hydrolyse, une modification de la couleur sur toute l'épaisseur et non pas seulement sur le bord. Alors que le phénomène d'oxydation peut, quant à lui, entraîner une modification de la surface du matériau comme le montrent différents auteurs [Colin et al., 2007 ; Tsotsis et al., 1999].

Le suivi gravimétrique des éprouvettes placées dans différents conditionnements humides sous air a mis en évidence une anomalie de diffusion d'eau par rapport à la loi de [Fick, 1995] puisque les éprouvettes semblent ne jamais saturer, même après plus de 10.000h à 70°C et 85%HR (épaisseur de 2mm). Après séchage des éprouvettes humides ayant vu 1500h de traitement, la masse du polymère sain n'est pas retrouvée. Une petite quantité de masse reste présente dans celui-ci, ne permettant pas de vérifier la réversibilité du processus. Cette masse résiduelle peut être due au phénomène d'oxydation, induisant, dans certains cas, une faible augmentation de la masse du polymère, comme vu précédemment [Colin et al., 2007 ; Tsotsis et al., 1999].

Les essais de traction monotone mettent en exergue la nature fragile du polymère. Avant conditionnement, le matériau est testé à différentes températures (25°C, 70°C, 120°C et 150°C) en déplacement imposé jusqu'à rupture. Ses propriétés à rupture décroissent avec l'augmentation de la température d'essai. Et lors de boucles de charge/décharge à l'ambient, le comportement de la résine semble élastique non linéaire. La viscosité n'est clairement visible que lorsque l'on effectue des boucles charge/décharge à plus haute température (>70°C). Les essais de traction monotone sur la résine vieillie humide montrent une fragilisation au cours du temps de conditionnement. L'allongement à rupture diminue de 55% après 1500h de vieillissement. Après 4800h de traitement, la résine est encore un peu plus fragilisée alors que le module d'Young est du même ordre de grandeur que celui de la résine saine. Les éprouvettes séchées après 1500h de conditionnement expriment un module légèrement plus élevé de 2 à 3% en moyenne par rapport aux saines. Toutefois, la résine reste fragilisée. Résultat qui confirme un impact fort sur le réseau.

D'un point de vue plus local, les essais d'ultra micro dureté entrepris sur les éprouvettes vieilles humides puis séchées mettent en évidence une augmentation du module d'indentation sur la surface du matériau (de 5-6% pour celles placées à 70°C et de 9-10% pour celles placées à 90°C). Ce gradient de propriétés du bord à cœur des éprouvettes, sur une couche d'environ 300-400µm, est d'autant plus important lorsque la température de conditionnement est élevée. Comme explicité ci-dessus, si l'on était en présence d'hydrolyse non réversible ([El Yagoubi et al., 2012 ; Tcharkhtchi et al., 2000]), l'eau ayant diffusé dans la totalité du polymère, le changement de couleur et de propriétés devrait être visible dans toute l'épaisseur et pas seulement en surface. En revanche, le phénomène d'oxydation peut expliquer ces gradients ([Colin et al., 2007 ; Olivier, 2008]).

En s'attachant au comportement thermomécanique de la résine, on note une diminution non linéaire de la température de transition vitreuse en fonction de la quantité d'eau. Elle perd 10°C pour 2,6% d'humidité après 1500h de conditionnement (70°C/85%HR) et 17°C pour 2,7% d'eau après 4700h. Après séchage, la température de transition vitreuse reste plus faible que celle du polymère sain. Elle retrouve seulement la moitié de ce qu'elle a perdu lors du conditionnement, soit 5°C sur 10°C perdus. Il semblerait que deux phénomènes soient en compétition :

- la plastification de la résine, entraînant une diminution de la « Tg » lors de la prise hydrique qui est retrouvée après séchage ([Weitsman, 2000 ; Fayolle et Verdu, 2005]).
- un second phénomène induisant également une diminution de la « Tg » mais irréversible, l'anti-plastification de la résine ([Lafarie-Frenot et al., 2010 ; Terekhina et al., 2013]).

L'étude de la transition secondaire  $\beta$  confirme ces effets antagonistes puisque le pic de la courbe du module de perte E'' commence par augmenter dans les premiers temps de conditionnement humide puis diminue aux temps longs. Le module de conservation E' mesuré à 25°C (en analyse dynamiques) montre la même allure que le module d'Young (obtenu en traction) en fonction du temps et de la fraction massique d'eau, soit une diminution suivie d'une augmentation aux temps longs. Les analyses infrarouges mettent en évidence une modification du réseau macromoléculaire après conditionnement hygrothermique de la résine à 70°C et séchage qui est encore plus marquée après le même conditionnement mais à plus haute température, soit 90°C.

Tous ces résultats vont dans le même sens et nous amènent à penser que le mécanisme intervenant lors du conditionnement hygrothermique est l'oxydation de la matrice. Cependant, ces résultats ne permettent pas de dissocier précisément l'effet de chacun des deux phénomènes pris séparément sur l'anomalie de diffusion et sur les propriétés de la résine. C'est pourquoi un protocole expérimental doit être mis en place pour découpler les phénomènes mis jeu lors du vieillissement humide sous air. Cette étude fera l'objet du Chapitre suivant.

## CHAPITRE IV

# DECOUPLAGE DES MECANISMES « HUMIDITE ET OXYDATION »

---

### IV.1 Introduction

Les essais de caractérisation de la résine sous atmosphère humide/oxydante ont permis de mettre en évidence le couplage de différents phénomènes mais ne permettent pas d'identifier clairement l'effet de l'humidité, de la température et de l'oxygène pris séparément, sur le processus de diffusion d'espèces et sur les propriétés mécaniques et thermiques de la résine. Ainsi, une caractérisation complémentaire permettant de découpler les mécanismes est requise. Pour ce faire, des enceintes de confinement contenant une atmosphère humide sans oxygène et une atmosphère oxydante sans humidité sont utilisées. Pour ce dernier, le processus de thermo-oxydation étant lent dans les conditions d'essai effectuées précédemment, des vieillissements accélérés complémentaires sont réalisés afin de vérifier l'effet de l'oxygène aux temps longs.

Pour évaluer l'impact des différents conditionnements sur les propriétés thermiques et mécaniques de la résine, des analyses dynamiques mécaniques (DMA) et des essais de traction monotone sont réalisés. La température de transition vitreuse est particulièrement étudiée au cours des différents conditionnements et comparée à celle obtenue en atmosphère non découplée. Les propriétés mécaniques en traction renseignent sur le comportement global du polymère. Le module d'Young, la contrainte et l'allongement à rupture sont particulièrement étudiés au cours des différents vieillissements découplés car leur évolution peut être différente d'un mécanisme à l'autre. Des essais d'Ultra Micro Dureté sont effectués sur les éprouvettes en résine séchées afin de caractériser le polymère localement, à l'échelle micrométrique, dans l'épaisseur pour capter d'éventuels gradients de propriétés présents à l'issue des vieillissements.

Enfin, des analyses infrarouges en mode réflexion diffuse sont réalisées sur les éprouvettes vieilles et séchées pour détecter d'éventuelles modifications chimiques du réseau macromoléculaire.

## IV.2 Enceintes de confinement

Pour découpler les mécanismes de vieillissement de la résine époxy intervenant en milieu humide à température modérée (70°C-90°C maximum) et sous atmosphère ambiante, des enceintes de confinement spécifiques ont été utilisées.

### IV.2.1 Humidité seule

Un environnement humide sans oxygène a été réalisé avec une enceinte climatique industrielle de marque Climacell. Pour cette étude, et afin de retirer l'oxygène présent dans l'air contenu dans l'enceinte, un système de balayage en azote a été ajouté. L'étanchéité de l'enceinte a été améliorée pour permettre de diminuer un maximum l'entrée d'air ambiant dans la partie utile de l'enceinte pendant le conditionnement. Un passage à travers la paroi a été réalisé permettant de laisser passer le di-azote, et dans un second tuyau, le capteur d'oxygène pour mesurer le taux d'oxygène dans l'enceinte, comme le montre la Figure 63.



Pour assurer un taux d'oxygène inférieur ou égal à 0,2% dans l'enceinte tout en optimisant la consommation de di-azote, de nombreuses tentatives ont été nécessaires. Après avoir amélioré l'étanchéité de l'enceinte, un débit constant de  $0.25\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  est nécessaire pour garantir un taux d'oxygène inférieur à 0.2%. Lors de l'ouverture de la porte, un débit de  $4\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  est nécessaire pendant 40min pour revenir dans les mêmes conditions.

La consigne de l'enceinte climatique est fixée à 70°C et 85% d'humidité relative par comparaison avec un des conditionnements humides effectué sous atmosphère ambiante suivant la même consigne.

### IV.2.2 Oxydation pure et air sec recomposé

Les environnements oxydants ont été réalisés dans les enceintes COMEDI (cf. Figure 64) développées dans le cadre de la thèse de [Olivier, 2008] et dans une enceinte de laboratoire de marque Topin (2344) comme le montre la Figure 65.

Pour se placer dans les mêmes conditions de pression partielle d'oxygène que lors du conditionnement humide sous pression atmosphérique, un environnement d'air sec recomposé a été élaboré. Pour ce faire, du di-azote et du di-oxygène ont été mélangés dans les proportions équivalentes à l'air ambiant, soit 21% d'oxygène et 79% d'azote, puis placés dans une des enceintes de confinement COMEDI. Les gaz rares sont supposés négligeables. Le capteur d'oxygène permet de vérifier que les proportions, en sortie des deux débitmètres placés avant le mélangeur, sont respectées. La température de l'enceinte contenant l'air sec recomposé est élevée à 70°C pour se placer dans les mêmes conditions que le conditionnement humide. Lors de l'ouverture de l'enceinte, plusieurs balayages sont nécessaires pour évacuer l'air ambiant.



Figure 64. Enceintes COMEDI – traitement thermique sous pression et sous air, oxygène ou azote [Olivier, 2008].

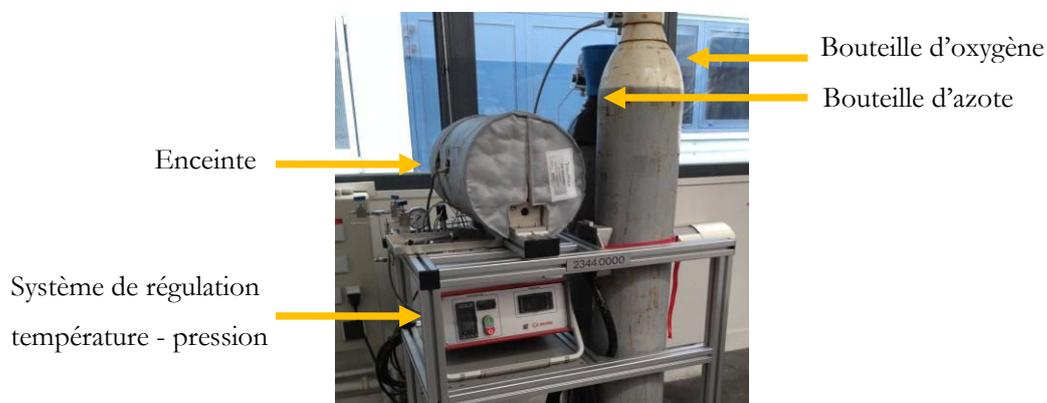


Figure 65. Enceinte Topin 2344 - traitement thermique sous pression et sous air, oxygène ou azote

Des conditionnements oxydants accélérés sont effectués dans les enceintes COMEDI et dans l'enceinte Topin en plaçant du di-oxygène pur (taux proche de 100%) dans les enceintes et en élevant la température et/ou la pression. De même que pour le conditionnement contenant de l'air sec recomposé, un balayage est nécessaire pour évacuer progressivement l'air présent initialement dans l'enceinte.

L'augmentation de la pression partielle de gaz et de la température de l'environnement oxydant permettent d'accélérer les processus de vieillissement mais peuvent également modifier les mécanismes. Ainsi, ces paramètres varient dans cette étude afin de vérifier ou non que les mécanismes de vieillissement, intervenant à plus faible température et pression partielle, sont présents. Les conditionnements oxydants accélérés effectués contiennent donc environ 100% d'oxygène, une température de 70°C, 90°C et 120°C et une pression absolue de 2bar et 3bar.

### IV.2.3 Synthèse des conditionnements et abréviations

Pour faciliter la compréhension et l'appellation des différents conditionnements, le Tableau 4 fait la synthèse des différentes configurations et paramètres employés pour réaliser les conditionnements découplés. On nomme VHON, le Vieillissement Humide Oxydant ; VHN, le Vieillissement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON, le Vieillissement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> et pour finir VO ; le Vieillissement Oxydant accéléré. Ces derniers sont numérotés de VO1 à VO4 et explicités dans le Tableau 5.

	VHON	VHN	VON	VO
Température (°C)	70	70	70	70 – 90 – 120
Humidité relative (%)	85	85	0	0
Pression (bar)	1	1	1,1	2 – 3
Taux d'oxygène (%)	21	0,2	21	100
Taux d'azote (%)	79	99,8	79	0
Pression partielle d'oxygène (%)	21	0,2	23,1	200 – 300

Tableau 4. Paramètres des conditionnements découplés.

	VO1	VO2	VO3	VO4
Température (°C)	70	70	90	120
Pression (bar)	2	3	2	2
Durée (h)	420	420	385	420

Tableau 5. Paramètres des conditionnements oxydants accélérés.

\* VHON : Vieillissement Humide Oxydant contenant du N<sub>2</sub> ; VHN : Vieillissement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillissement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillissement Oxydant accéléré.

### IV.3 Suivi gravimétrique

#### IV.3.1 Sorption

Trois éprouvettes de même géométrie (30mm\*10mm\*2mm) sont placées dans les différents conditionnements et un suivi gravimétrique du polymère est réalisé. Le protocole employé est identique à celui effectué lors du suivi gravimétrique des éprouvettes en conditionnement humide sous atmosphère ambiante, et détaillé dans le §III.2.1. La Figure 66 montre l'augmentation de la masse des éprouvettes placées dans les différents environnements découplés.

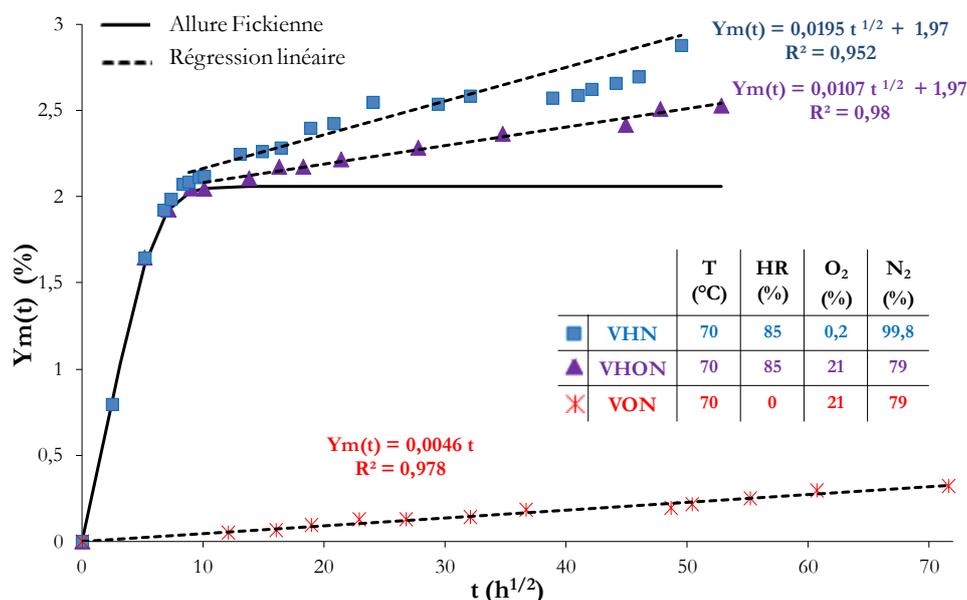


Figure 66. Evolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps. Conditionnements découplés.

Pour le conditionnement oxydant pur (VON) à 70°C, la prise de masse augmente linéairement en fonction de la racine du temps et atteint 0.32% après 5000h. Pour les conditionnements VHN et VHON, on note une anomalie par rapport à une allure Fickienne, et en particulier, l'état de saturation n'est jamais atteint. Une régression linéaire peut être effectuée sur les points du pseudo palier de saturation. La courbe VHON ne résulte pas de la simple somme des deux courbes VHN et VON, comme on aurait pu s'y attendre. De plus, la courbe VHON se situe systématiquement en dessous de la courbe VHN. La pente du pseudo palier de la courbe VHN est de 0.0195%.h<sup>-1/2</sup> contre 0.0107%.h<sup>-1/2</sup> pour VHON. Ces résultats nous amènent à penser que le couplage entre les phénomènes d'absorption d'eau et d'oxydation survenant en environnement humide sous air ambiant est complexe et ne résulte pas de la simple somme des deux mécanismes.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

Au contraire, la présence du phénomène d'oxydation semble atténuer l'anomalie de diffusion. La compétition entre la diffusion des deux espèces et/ou le phénomène d'oxydation modifiant chimiquement la résine localement semblent ralentir la prise de masse d'eau contre toute attente. Pour vérifier que le phénomène d'oxydation n'est pas modifié aux temps longs, des traitements oxydants accélérés sont effectués. La Figure 67 montre l'évolution de la masse des éprouvettes (30mm\*10mm\*2mm) au cours du temps en environnement oxydant accéléré VO1 à VO4.

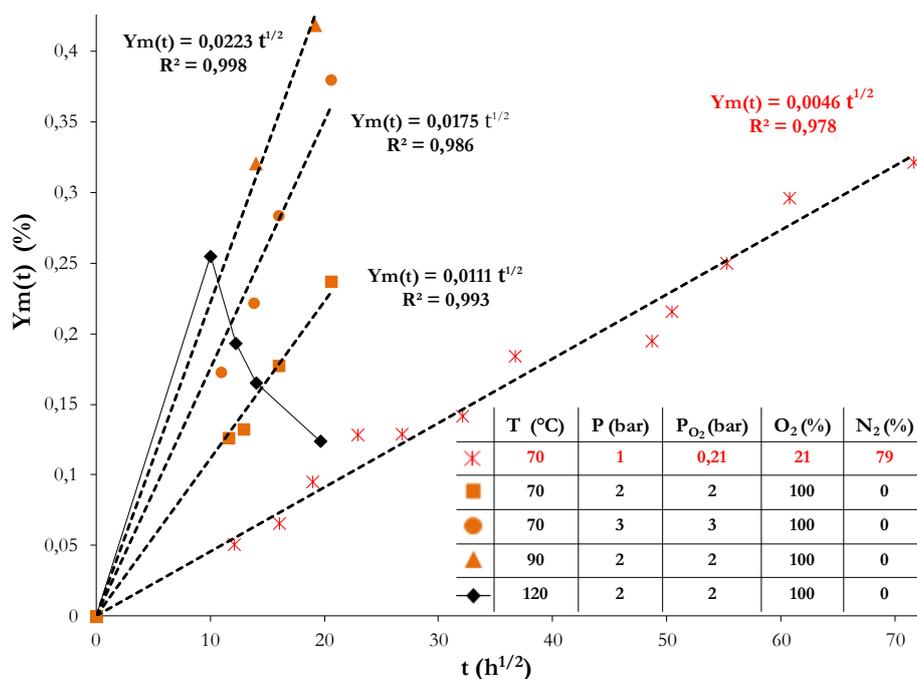


Figure 67. Evolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps. Conditionnements oxydants accélérés.

On observe une augmentation linéaire en fonction de la racine carrée du temps pour tous les conditionnements et qui s'accroît lorsque l'on augmente la pression et/ou la température de conditionnement, mis à part pour le traitement à 120°C où une augmentation suivie d'une diminution est visible. Pour ce dernier, il semblerait que le mécanisme de vieillissement ait changé, alors que pour les conditionnements sous pression plus élevée (2bar et 3bar) et sous oxygène pur à 70°C et 90°C, l'allure de courbe est similaire à celle obtenue sous air sec recomposé.

Ces résultats permettent donc de vérifier que l'on peut accélérer le mécanisme d'oxydation, observé à 70°C sous air ambiant, en augmentant la pression partielle d'oxygène de 0.21 à 3 bar et la température jusqu'à 90°C. Au delà de 90°C, il est possible que les mécanismes de vieillissement s'accroissent fortement. Une équivalence temps/température/pression peut éventuellement être calculée dans la gamme de paramètres définie ci-dessus permettant d'alimenter un modèle décrivant l'oxydation de la résine.

## IV.3.2 Sorption après oxydation

Pour mieux comprendre le rôle de l'oxydation lors de la diffusion d'humidité dans la résine, des éprouvettes oxydées (sous environnement accéléré à 70°C/3bar d'O<sub>2</sub> pendant 350h) ont été placées dans le conditionnement humide sans oxygène. Un suivi gravimétrique a été entrepris suivant le protocole défini précédemment (§III.2.1), comme on peut le voir en Figure 68.

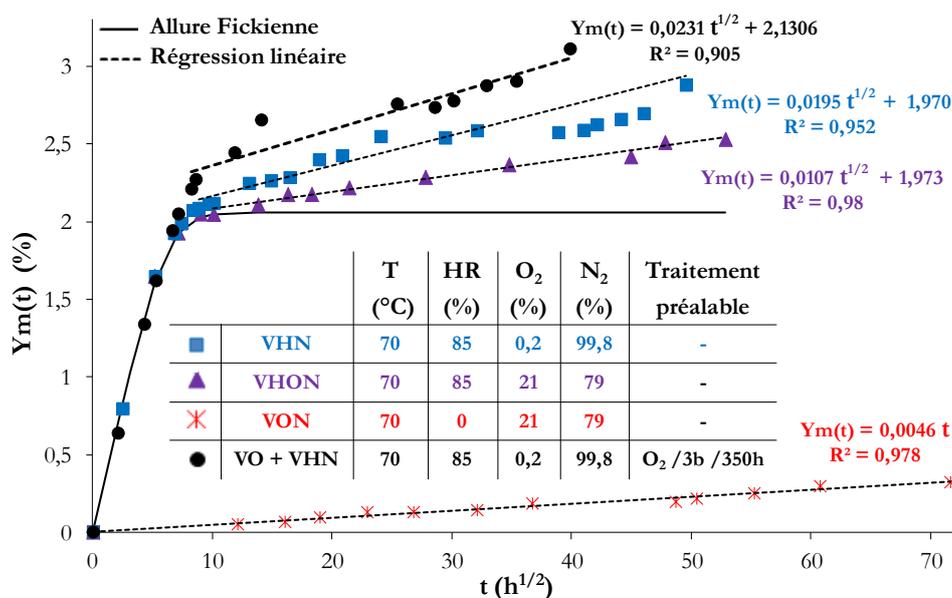


Figure 68. Evolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps. Conditionnements découplés.

NB : L'augmentation de masse relevée au cours du conditionnement oxydant accéléré sous 3b d'O<sub>2</sub> pendant 350h est de 0,35% mais ne figure pas dans la représentation de Ym(t) en Figure 68.

On observe que l'anomalie de diffusion par rapport à la loi de Fick est plus marquée sur éprouvette préalablement oxydée (VO+VHN) que sur éprouvettes saine (VHN) puisque la pente, issue de la régression linéaire tracée sur la deuxième partie de la courbe, est 15% plus élevée. L'oxydation préalable de la résine amplifie l'anomalie de diffusion d'eau. La situation est différente par rapport au phénomène de compétition de diffusion des deux espèces observé en §IV.3.1. Seule l'eau diffuse dans les deux matériaux (sain et oxydé). L'oxydation de la matrice a modifié sa composition chimique localement sur les bords, la rendant plus hydrophile qu'à l'état sain via la présence de sites ou groupements chimiques plus réceptifs à l'eau en surface. Ces résultats démontrent indubitablement que le couplage des deux mécanismes est complexe.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

## IV.3.3 Désorption &amp; réversibilité

Les éprouvettes vieilles humides sous VHN sont séchées sous vide à la même température, soit 70°C, après 1500h de conditionnement. La Figure 69.a montre l'évolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps. On remarque que la masse d'eau accumulée pendant le conditionnement humide ressort complètement lors du séchage, ce qui n'est pas le cas des éprouvettes vieilles humides sous air ambiant comme le montre la Figure 30 §III.2.1.

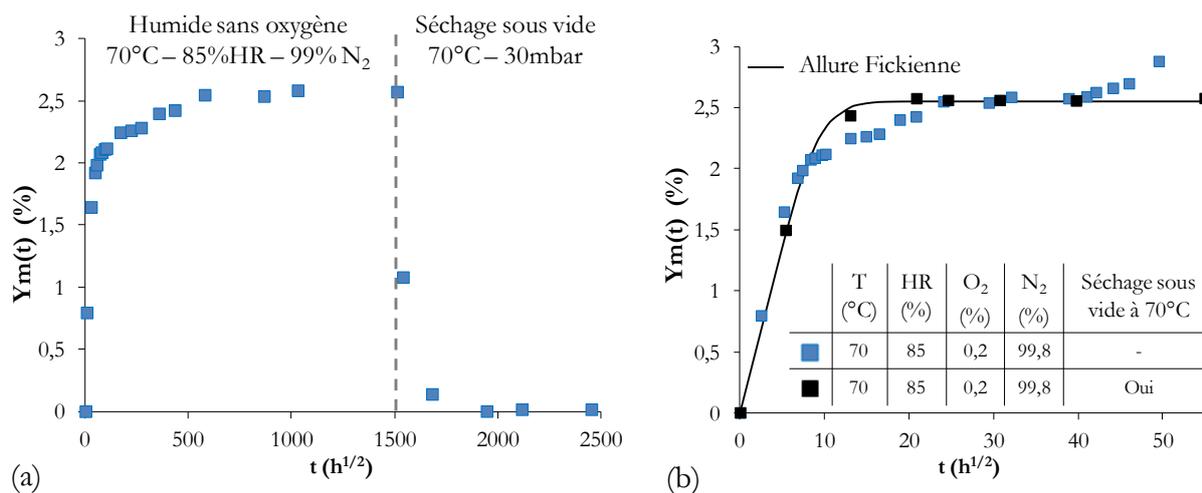


Figure 69. Evolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps. Conditionnement humide sans oxygène suivi d'un séchage sous vide. (a) Données brutes. (b) Courbe de séchage inversée et remise à zéro.

Pour comparer la cinétique de diffusion d'eau lors de l'absorption et de la désorption, la courbe d'évolution de masse mesurée expérimentalement lors du séchage a été inversée et remise à zéro au niveau de l'axe du temps, comme le montre la Figure 69.b. Les deux cinétiques sont proches sur la partie linéaire de la courbe alors que l'on observe une différence notable pour les éprouvettes vieilles humides sous air ambiant, comme le montre la Figure 35 du §III.2.3. Ces résultats tendent donc à prouver que la différence de vitesse entre l'absorption et la désorption, perçue lors du conditionnement humide sous air ambiant, est due à la présence d'oxygène. Cependant, son effet n'est visible que sur la désorption puisque les courbes issues des conditionnements VHN et VHON se juxtaposent sur la partie linéaire de la courbe. Le coefficient de diffusion de l'eau dans la résine devrait permettre de comparer convenablement les cinétiques de diffusion des deux conditionnements. Cependant, le comportement dans ces deux conditionnements ne sont pas Fickiens et requièrent donc la mise en place d'une méthodologie adaptée à l'anomalie de diffusion.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

### IV.3.4 Observations optiques

Un suivi optique des éprouvettes est effectué après conditionnement. On observe en Figure 70 que celles placées en VHN pendant 1500h ne changent pas de couleur contrairement à celles vieilles sous VON pendant la même durée. Cependant, ces dernières semblent légèrement moins foncées que les éprouvettes placées VHON à la même température pendant le même temps.

Quand on s'attache aux éprouvettes conditionnées sous environnement oxydant accéléré, on remarque sur la Figure 70 que plus on augmente la température, la pression et/ou la durée de conditionnement, plus les éprouvettes brunissent.

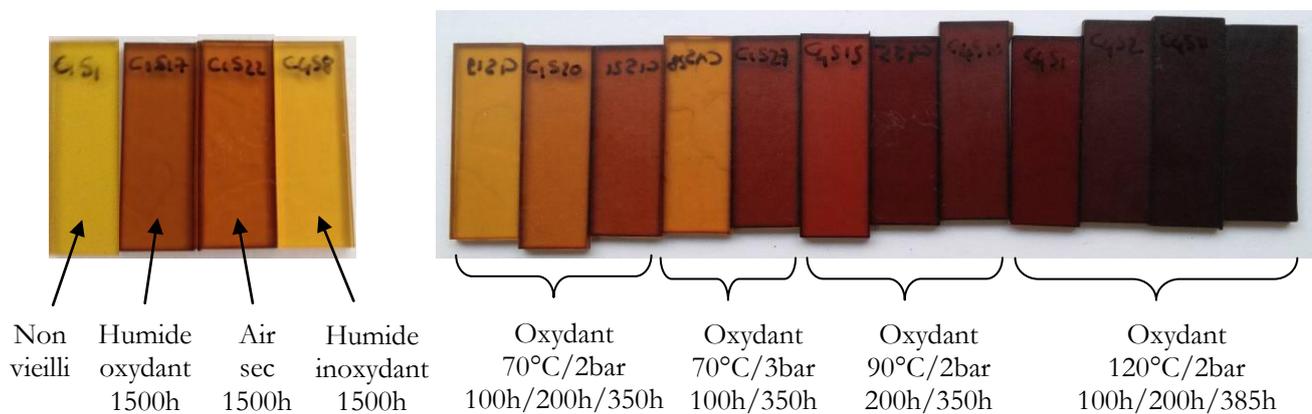


Figure 70. Eprouvettes en résine vieillies dans différents conditionnements – géométrie 30mm\*10mm\*2mm.

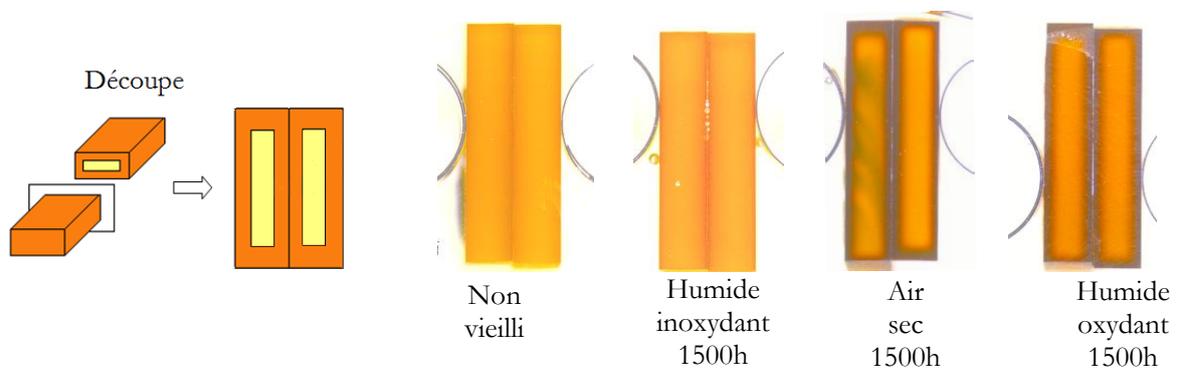


Figure 71. Eprouvettes en résine vieillies dans les environnements découplés – 30mm\*10mm\*2mm – Vue en coupe.

Sur la Figure 71, montrant la vue en coupe des éprouvettes placées dans les environnements découplés, aucun gradient de couleur n'est visible après conditionnement humide sans oxygène, alors que les éprouvettes vieilles sous environnement humide/oxydant et sous air sec laissent apparaître un gradient de taille et de couleur similaires.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

La vue en coupe des éprouvettes vieilles sous environnement oxydant accéléré, sur la Figure 72 montre une augmentation du gradient (couleur et taille) lorsque l'on augmente la durée et la pression de conditionnement à 70°C. Par contre, les éprouvettes conditionnées à 90°C et 120°C semblent plus foncées à cœur. De plus, la taille de la zone oxydée en surface des éprouvettes placées à 120°C est plus faible que celles conditionnées à 70°C et 90°C.

Il est donc préférable d'augmenter la pression partielle d'oxygène pour accélérer les phénomènes et non pas la température qui semble modifier le mécanisme d'oxydation perçu à 70°C.

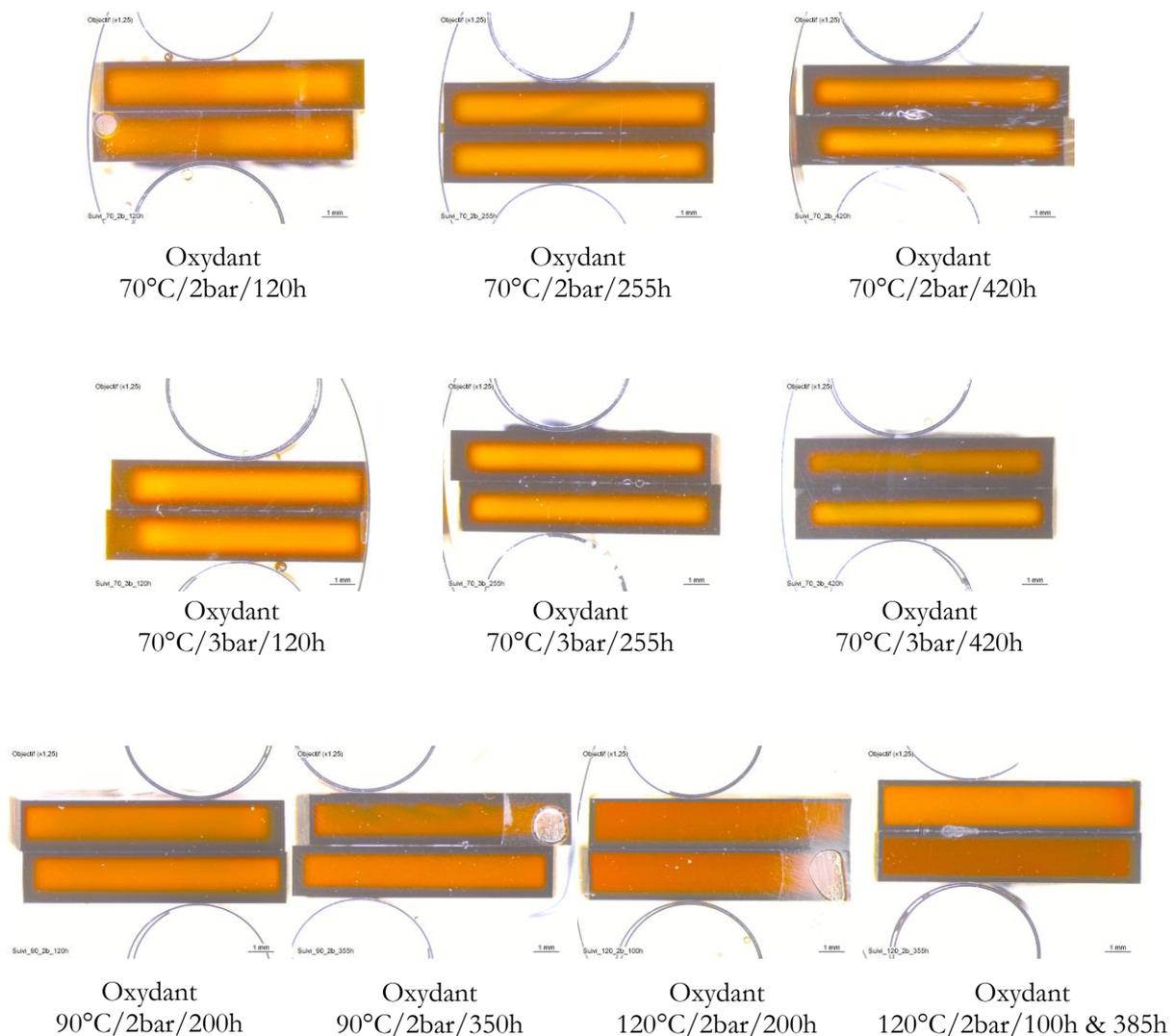


Figure 72. Eprouvettes placées en environnement oxydant accéléré – géométrie 30mm\*10mm\*2mm – Vue en coupe.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

## IV.4 Propriétés mécaniques macroscopiques

### IV.4.1 Découplage des phénomènes

Des essais de traction monotone sont effectués après conditionnement des éprouvettes dans les environnements découplés, suivant le même protocole que défini précédemment (§III.3.). La Figure 73 fait un comparatif de la réponse en traction de la résine vieillie humide (VHN), vieillie oxydée (VON) et vieillie humide/oxydée (VHON) pendant 1500h. Sous environnement VHN, la résine n'est pas fragilisée, on observe seulement une diminution du module et par conséquent de la contrainte à rupture, alors que sous VON, le module augmente et la résine se fragilise légèrement. Le comportement en traction de la résine ne résulte donc pas de la somme des deux phénomènes pris séparément puisque la résine est davantage fragilisée en environnement couplé.

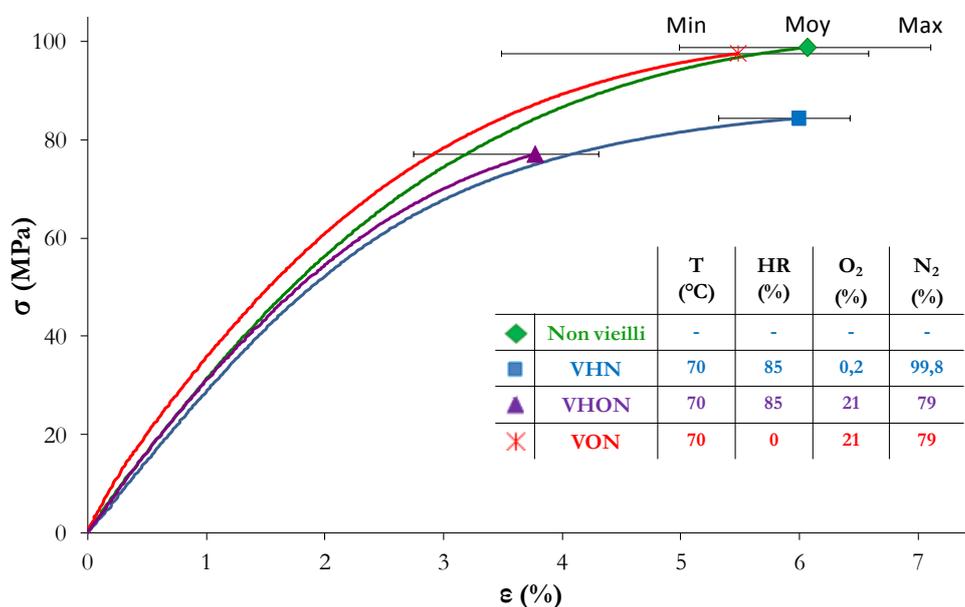


Figure 73. Essai de traction monotone. Contrainte en fonction de la déformation longitudinale. Conditionnement 1500h en environnement couplé humide/oxydant et découplés humide et oxydant.

Pour plus de clarté, la Figure 74 compare le module, la contrainte et l'allongement à rupture moyens des différentes configurations citées précédemment. Des essais ont également été entrepris après VHN et séchage complet des éprouvettes pour vérifier la réversibilité des mécanismes. On observe que les propriétés initiales de la résine sont retrouvées après séchage. La fragilisation de la résine persistante après conditionnement VHON et séchage est attribuée à l'oxydation du polymère et est accentuée en environnement couplé.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

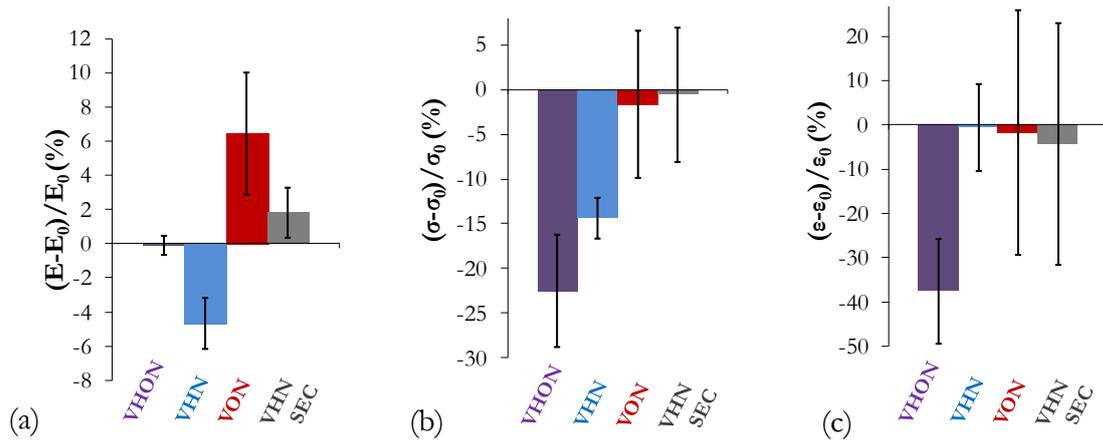


Figure 74. (a) Module d'Young. (b) Contrainte à rupture. (c) Allongement à rupture. Ecart relatif avec le matériau sain en fonction du conditionnement. Conditionnement 1500h en environnement couplé et découplé.

Les faciès de rupture des éprouvettes testées en traction sont présentés dans le Tableau 6.

<p><b>Etat initial</b> Monotone 25°C</p>		
<p><b>VHON</b> 70°C/85% <b>1500h</b> Monotone 25°C</p>		
<p><b>VHN</b> 70°C/85% <b>1500h</b> Monotone 25°C</p>		
<p><b>VON</b> 70°C <b>1500h</b> Monotone 25°C</p>		

Tableau 6. Faciès de rupture en traction. Vue de la section et du profil. – Eprouvettes non vieilles, vieilles en atmosphère couplée et découplées.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

On observe, comme pour les essais menés dans le Chapitre III/§3, un faciès ductile pour les éprouvettes saines et fragile pour celles vieilles en environnement couplé (VHON) pendant 1500h. En environnement découplé, on note une similitude entre le faciès obtenu après VHN et ceux obtenus sur éprouvette saine. Alors que le faciès de rupture obtenu après VON est proche de celui obtenu après VHON. La rupture des éprouvettes vieilles sous VON est droite mais des fissures d'une longueur de 2-3mm sont visibles dans le sens de la charge des éprouvettes. De plus, la zone de départ des fissures et de la rupture se situe systématiquement à une distance de 500-1000 $\mu$ m du bord des éprouvettes. Ces observations vont donc dans le même sens que l'analyse des propriétés en traction.

#### IV.4.2 Conditionnements oxydants accélérés

L'essai de traction ne peut que caractériser la matière d'une éprouvette macroscopique, des évolutions dues à l'oxydation en surface des éprouvettes ne peuvent être appréhendées convenablement. Il faut que les zones atteintes impactent la rigidité globale. Malgré cette réserve forte, des éprouvettes oxydées ont été testées en traction monotone (cf. Figure 75).

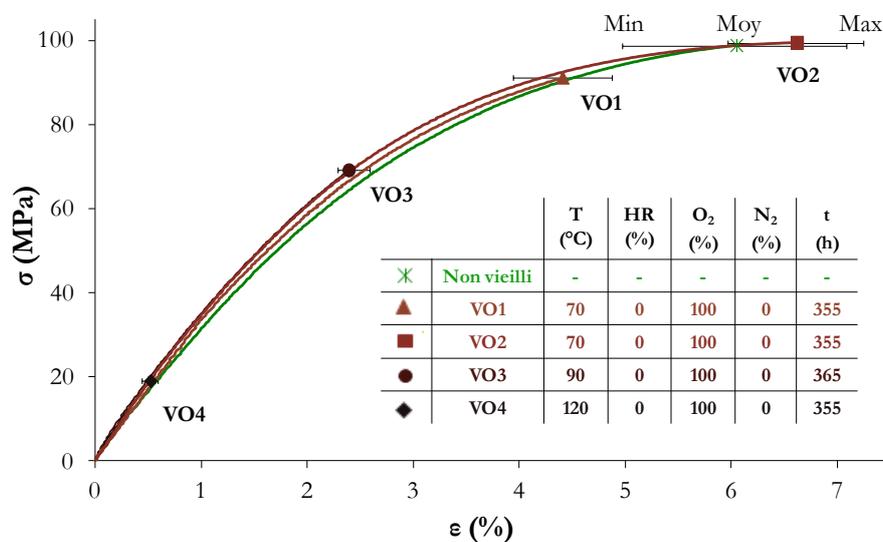


Figure 75. Traction monotone. Contrainte en fonction de la déformation longitudinale. Conditionnements oxydants.

Comme vérifié pour l'éprouvette conditionnée sous VON, le module d'Young augmente avec la température, la pression et/ou la durée de conditionnement (cf. Figure 76). Il croît de 200MPa d'environ après 1500h sous VON, de près de 350MPa après 355h sous 70°C et 3bar d'oxygène, et d'environ 600MPa (soit une augmentation de 20%) après 355h sous 120°C et 2bar d'oxygène.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

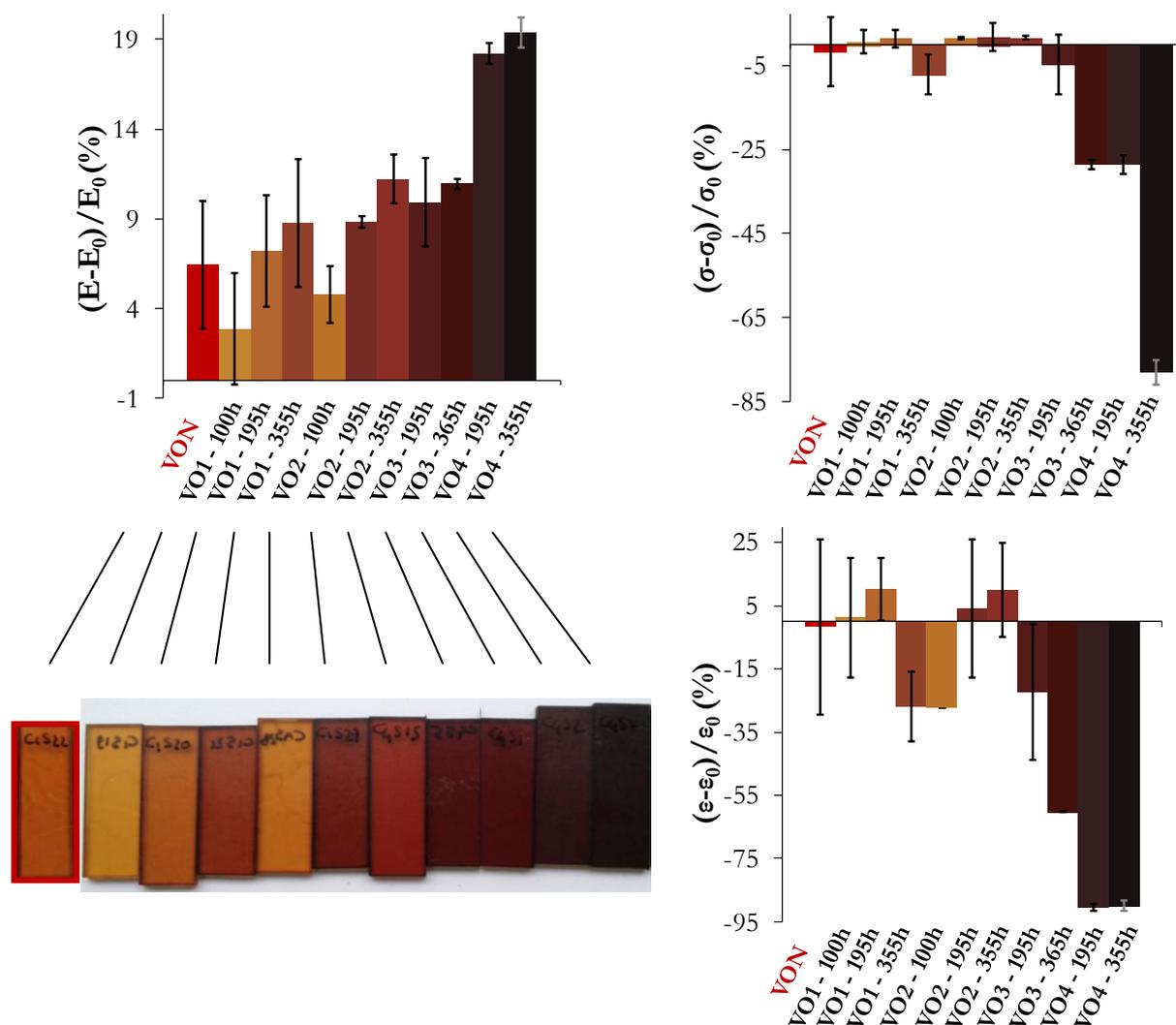


Figure 76. (a) Module d'Young. (b) Contrainte à rupture. (c) Allongement à rupture (écart relatif avec le matériau sain) en fonction du conditionnement. Conditionnements oxydants accélérés.

En ce qui concerne les propriétés à rupture de la résine vieillie oxydée, celle-ci accuse au maximum 8% de perte (écart relatif) en contrainte et 22% en déformation après conditionnement à 70°C. Alors qu'après 365h à 90°C sous 2bar d'oxygène, elle perd 30% en contrainte et 60% en déformation, puis 78% en contrainte et 90% en déformation après conditionnement à 120°C. L'augmentation de température du conditionnement oxydant fragilise d'autant plus la résine, et ce, jusqu'à perdre la quasi-totalité de ses propriétés à rupture après un conditionnement oxydant accéléré à 120°C. La pression semble donc être un paramètre pertinent pour accélérer le phénomène d'oxydation, ainsi que la température. Cependant, cette dernière modifie certainement le stade d'oxydation de la résine et par conséquent ses propriétés mécaniques.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

L'analyse du faciès de rupture des éprouvettes, présentés dans le Tableau 7, va dans le même sens que les observations faites précédemment. Ceux obtenus après conditionnement oxydant à 70°C (VO1 et VO2) sont similaires à ceux obtenus après conditionnement sous air sec recomposé (VON) à la même température. La forme droite ou en « V » du faciès semble dépendre essentiellement de l'endroit où partent les fissures, soit en « V » lorsqu'il est sur un côté de l'éprouvette, et droite quand il se situe plutôt au milieu. Tout comme pour les éprouvettes placées sous VON, le point de départ des fissures de certaines éprouvettes vieilles sous VO1 se situent à cœur et non pas sur le pourtour de l'éprouvette. Après VO à 90°C, les éprouvettes se cassent en plusieurs morceaux et accusent des fissures orthogonales à la direction de la charge à différents endroits. Toutefois, le faciès contenant le point de départ des fissures est similaire à ceux obtenus après conditionnement à 70°C. Alors qu'après VO à 120°C, l'éprouvette se rompt elle aussi en plusieurs morceaux mais montre un faciès de rupture non plus ductile mais fragile.

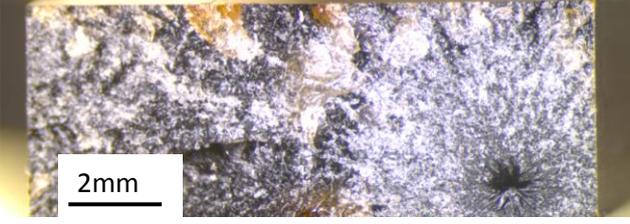
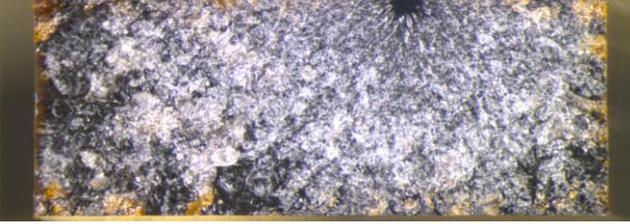
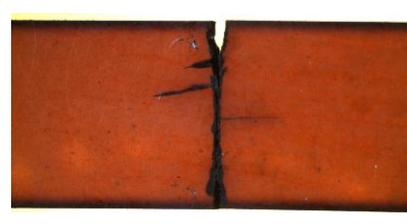
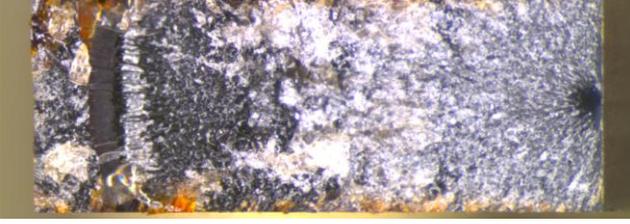
<p><b>VO1</b> <b>195h</b> Monotone 25°C</p>		
<p><b>VO2</b> <b>355h</b> Monotone 25°C</p>		
<p><b>VO3</b> <b>195h</b> Monotone 25°C</p>		
<p><b>VO4</b> <b>355h</b> Monotone 25°C</p>		

Tableau 7. Faciès de rupture en traction. Vue de la section et du profil. – Environnements oxydants accélérés.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

## IV.5 Propriétés mécaniques locales

### IV.5.1 Découplage des phénomènes

Les observations optiques des éprouvettes vieilles humides et oxydées dans les environnements découplés ont montré la présence d'un gradient de couleur lors du vieillissement sous oxygène et non sous azote. Pour le mettre en corrélation avec le comportement, des essais mécaniques locaux d'ultra micro indentation (UMI) sont effectués du bord au cœur des éprouvettes suivant le même protocole que défini dans le §III.4. La Figure 77 compare les profils de module d'indentation (EIT) des éprouvettes vieilles dans les conditionnements découplés VHN et VON et couplé VHON puis séchées. On note une augmentation de EIT de près de 5% en surface sur les éprouvettes issues du VHON contre environ 3% pour celles issues de VON. Toutefois, la taille de la zone oxydée est équivalente pour les deux configurations, soit d'environ 350-400 $\mu\text{m}$ , alors que l'on n'observe pas de gradient de propriétés sur les éprouvettes issues de VHN puisque la variation de EIT est du même ordre de grandeur que celle des éprouvettes saines.

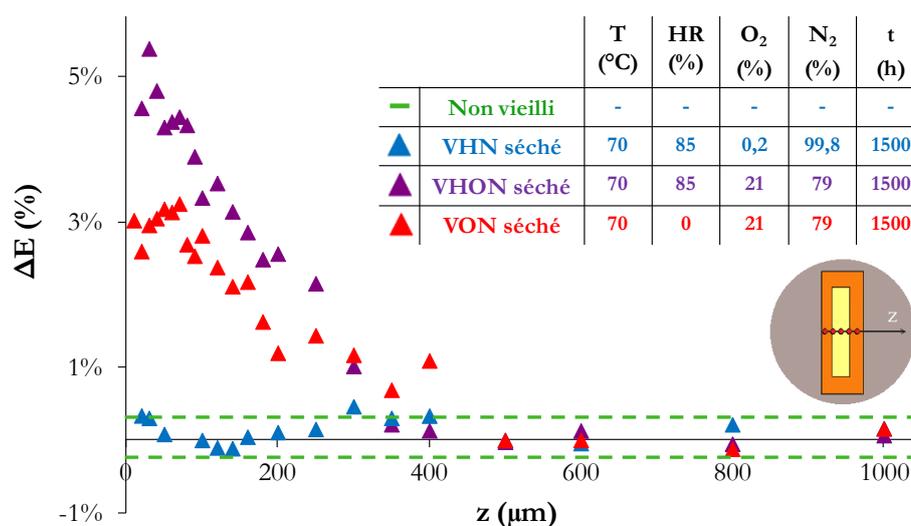


Figure 77. Rapport «  $\Delta E$  » en fonction de la distance au bord d'éprouvettes vieilles et séchées. VHON/VHN/VON.

Le gradient de propriétés décelé en surface des éprouvettes issues de VHON est donc seulement dû au phénomène d'oxydation puisque lors de conditionnement humide pur (VHN) aucun gradient (optique ou mécanique) n'est visible. Toutefois, le phénomène d'oxydation semble amplifié par la présence d'humidité puisque le module d'indentation en surface est plus important après vieillissement VHON et séchage qu'après vieillissement VON.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

### IV.5.2 Conditionnements oxydants accélérés

Afin d'évaluer l'effet de la pression, de la température et de la durée de conditionnement oxydant sur les propriétés élastiques locales de la résine en surface, des essais UMI sont entrepris sur les éprouvettes oxydées sous environnement accéléré VO. La Figure 78 montre le profil d'indentation du bord au cœur des éprouvettes vieilles (VO) à 70°C sous 2bar et 3bar de pression et 100% d'oxygène en comparaison avec celui de l'éprouvette vieillie humide à 70°C sous air pendant 1500h puis séchée (VHON). On remarque tout d'abord que EIT en surface des éprouvettes augmente lorsque l'on augmente la durée et la pression d'oxygène. Il augmente d'environ 4% à 5%, toutes durées confondues et à 70°C, lorsque l'on double la pression partielle d'oxygène. Toutefois, la taille de la zone oxydée est d'environ 500 $\mu\text{m}$  à 600 $\mu\text{m}$  pour toutes les configurations confondues.

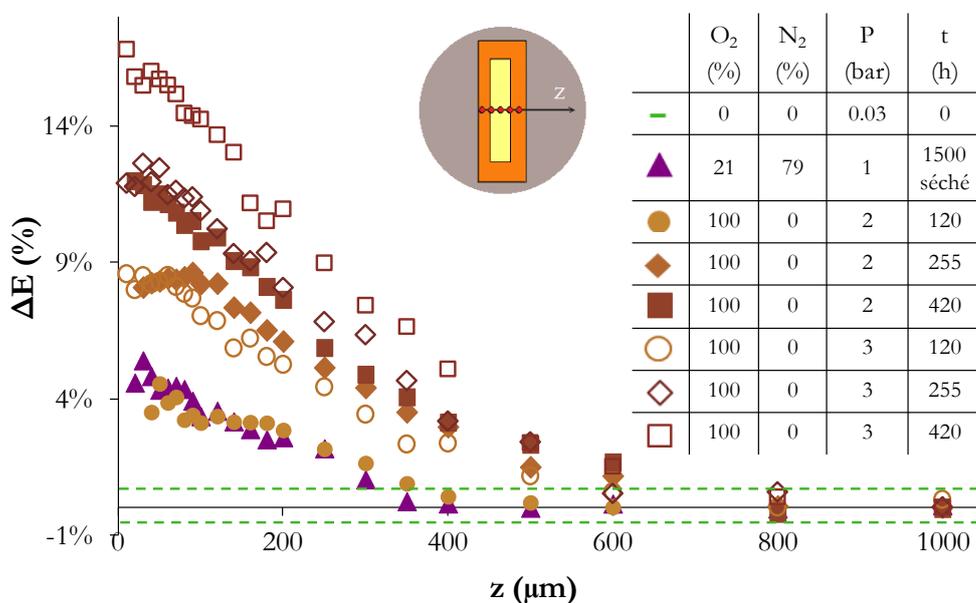


Figure 78. Rapport «  $\Delta E$  » en fonction de la distance au bord d'éprouvettes vieilles oxydées VO à 70°C.

Le profil d'indentation des éprouvettes vieilles sous environnement oxydant accéléré en augmentant la pression partielle d'oxygène, et non la température, est similaire à ceux obtenus après conditionnement hygrothermique et séchage. Ce paramètre est donc pertinent pour accélérer le phénomène d'oxydation sans modifier les mécanismes de vieillissement.

\* VHON : Vieillesse Humide Oxydant ; VHN : Vieillesse Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillesse sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillesse Oxydant accéléré.

En ce qui concerne la température, le profil d'indentation d'éprouvettes vieilles oxydées à 120°C (sous 2bar d'oxygène et pendant 195h) a été étudié comme on peut le voir en Figure 79.

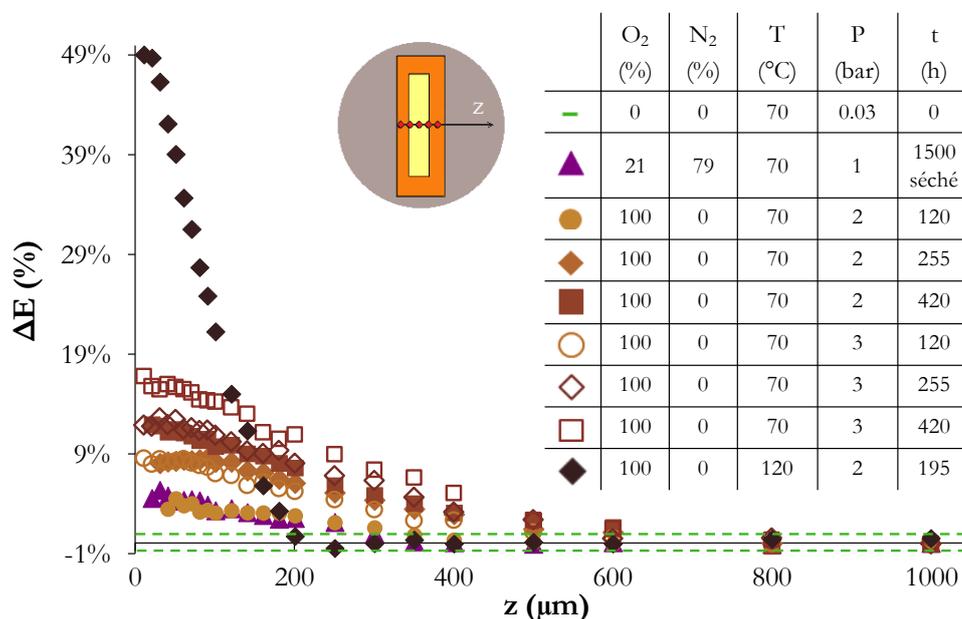


Figure 79. Rapport «  $\Delta E$  » en fonction de la distance au bord d'éprouvettes vieilles oxydées VO à 70°C et 120°C.

Pour cette configuration de vieillissement oxydant accéléré, le module d'indentation augmente de près de 50% en surface. Toutefois, la taille de la zone oxydée est nettement inférieure car elle avoisine les 200μm contre environ 500-600μm pour les éprouvettes vieilles à 70°C suivant la même pression d'oxygène et pendant la même durée.

Cette observation affiche clairement la nature du phénomène couplé de diffusion/réaction d'oxydation. La cinétique de croissance de la couche oxydée dépend de la compétition entre la diffusion d'oxygène et la réaction de celui-ci avec le substrat. L'augmentation de la vitesse de réaction par rapport à la vitesse de diffusion à 120°C est alors dévoilée.

#### Remarque :

La température n'est donc pas un paramètre pertinent pour accélérer le phénomène d'oxydation car celle-ci modifie le profil d'oxydation et donc probablement les mécanismes de vieillissement de la résine.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

## IV.6 Propriétés thermomécaniques (DMA)

### IV.6.1 Découplage des phénomènes – Température de transition vitreuse

Les propriétés thermomécaniques macroscopiques de la résine sont caractérisées via des analyses DMA suivant le même protocole qu'au §III.5. La température de transition vitreuse de la résine saine, obtenue au niveau du pic de Tangente  $\delta$ , est comparée à celle des éprouvettes vieilles sous environnements découplés VHN et VON ainsi que sous environnement couplé VHON (cf. Figure 80). En environnement oxydant pur ou humide pur, la température de transition  $T_{gpeak}$  diminue d'environ  $4^{\circ}\text{C}$ , contre  $9^{\circ}\text{C}$  après conditionnement couplé VHON. La diminution de  $T_g$  semble donc résulter de la somme des deux phénomènes d'absorption d'eau et d'oxydation.

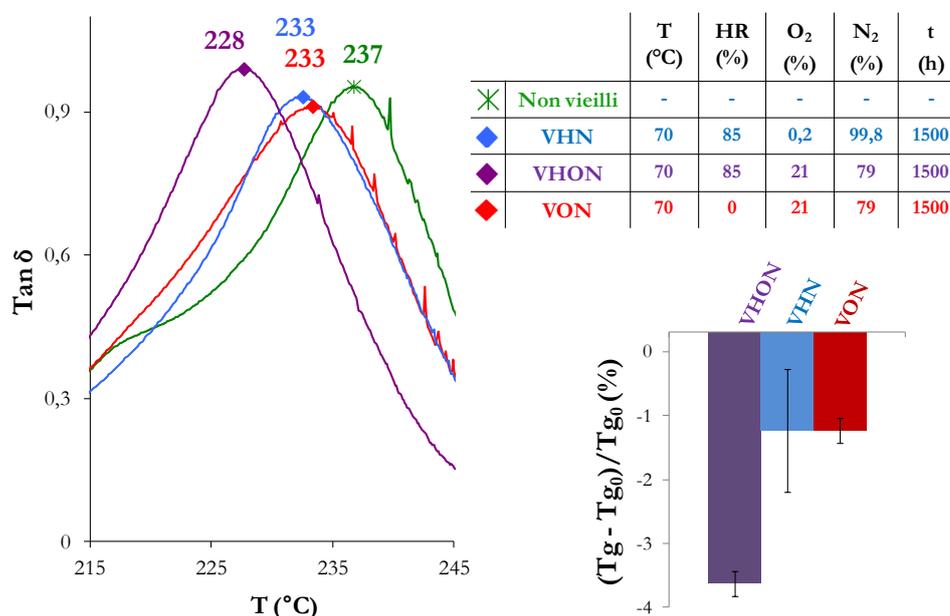


Figure 80.  $Tan(\delta)$  obtenue en DMA (flexion 3points) sur résine saine et vieillie – VHON/VHN/VON.

### IV.6.2 Découplage des phénomènes – Module de conservation

Le module de conservation obtenu en DMA à  $25^{\circ}\text{C}$  est reporté en Figure 81.a. en fonction des différents conditionnements VHN, VON et VHON. On note une diminution de  $E'$  à  $25^{\circ}\text{C}$  de 3% et 5.8% après VHON et VHN, et une augmentation de près de 5% après VON. Le module  $E'$  obtenu sur les éprouvettes vieilles humides oxydées (VHON) ne correspond pas à la somme des modules correspondant aux environnements découplés (VHN et VON).

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

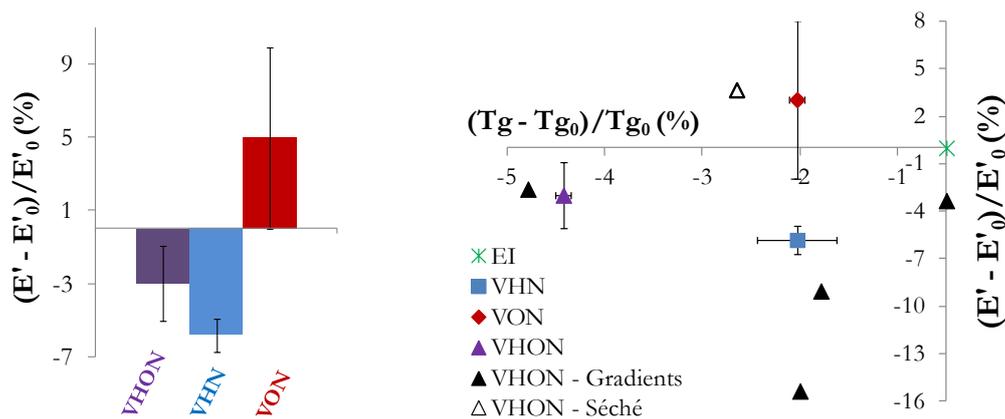


Figure 81. (a) Module de conservation  $E'$  (écart relatif) en fonction du conditionnement. (b) Module de conservation  $E'$  (écart relatif) en fonction de  $Tan(\delta)$  (écart relatif) – VHON/VHN/VON et VHON Gradients.

En Figure 81.b, le module  $E'$  est tracé en fonction de la  $Tg$  sous forme d'écart relatif par rapport à la valeur obtenue sur éprouvette saine. Pour comparaison, les valeurs issues des essais effectués sur éprouvettes vieilles humides (VHON) avec gradients d'humidité sont reportées sur la même figure. On observe tout d'abord que le point correspondant à l'éprouvette avec gradient vieillie 1500h se situe au voisinage de celui issu du même conditionnement (VHON), ce qui confirme la tendance obtenue aux temps longs de conditionnement hygrothermique.

Le point correspondant aux essais effectués après VHN se situe au dessus des essais réalisés sur les éprouvettes avec gradient après VHON. Cela implique que pour la même température de transition vitreuse, le module de conservation, obtenu sur les éprouvettes avec gradient d'humidité en conditionnement humide oxydant (VHON), est nettement inférieur à celui obtenu sur les éprouvettes vieilles humides jusqu'à la pseudo-saturation en environnement humide pur (VHN). Pour évaluer la part des gradients d'humidité dans cette diminution de module  $E'$ , des essais sur éprouvettes avec gradients d'humidité sous VHN sont nécessaires.

Le point correspondant aux essais effectués après VON se situe au voisinage de celui correspondant au conditionnement VHON (1500h) séché, mais légèrement plus près de la valeur de référence (0,0). Les éprouvettes conditionnées sous VON sont donc légèrement moins oxydées ( $Tg$  et  $E'$  plus faibles) que celles vieilles humides sous environnement couplé (VHON) pendant la même durée puis séchées. Ces résultats confirment ceux obtenus par UMI au §IV.5.1.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous  $N_2$  ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d' $O_2$  et de  $N_2$  ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

### IV.6.3 Découplage des phénomènes – Transition $\beta$

La transition  $\beta$  est présentée en Figure 82 en fonction des différents conditionnements découplés VHN et VON et couplé VHON. On observe que le pic du module de perte  $E''$  est plus élevé après conditionnements humides VHN et VHON que sur éprouvette saine et oxydée (VON). En mesurant la hauteur et l'aire sous le pic, comme explicité dans le §III.5.2, on remarque en Figure 82.b. que l'évolution du pic est positive et de l'ordre de 40% à 50% pour les conditionnements VHN et VHON et négative de l'ordre de 10% à 20% pour le conditionnement VON et VHON 1500h séché.

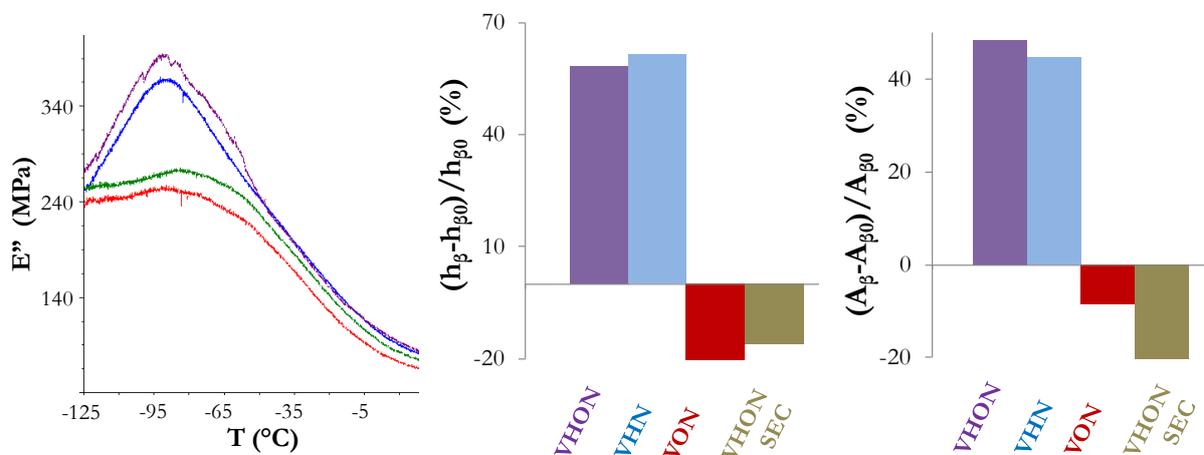


Figure 82. (a) Module de perte (b) Hauteur du pic  $E'$ . (c) Aire sous le pic  $E'$  en fonction du conditionnement VHON/VHN/VON - Transition  $\beta$ .

L'évolution de la transition  $\beta$  est donc similaire pour les conditionnements VHN et VHON. Cependant, avant analyse mécanique dynamique, la masse des deux séries d'éprouvette a été relevée, et il apparaît que celles vieillies dans le conditionnement VHON contenaient légèrement plus d'eau que celles vieillies dans le conditionnement VHN (2.44% contre 2.38%). La part d'eau plus importante dans les éprouvettes VHON permet de masquer l'effet d'anti plastification qui devrait être visible sur la courbe VHON (diminution du pic  $E'$  avec l'oxydation) en comparaison avec la courbe VHN.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous  $N_2$  ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d' $O_2$  et de  $N_2$  ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

## IV.7 Propriétés physico-chimiques

### IV.7.1 Analyses infrarouges après conditionnements découplés et séchage

Les éprouvettes issues des environnements découplés sont analysées par infrarouge (ATR) de la même façon que celles issues des conditionnements hygrothermiques. La Figure 83 met en vis-à-vis les spectres obtenus en surface des échantillons de résine saine, vieilli sous environnement humide/oxydant, sous environnement humide sans oxygène et sous air sec recomposé à 70°C et pendant 1500h puis séchés pour chacune d'elles. On remarque que le spectre de la résine vieillie humide sans oxygène (VHN) et séchée est égal à celui de la résine saine. En particulier, le pic à  $1660\text{cm}^{-1}$  est de même intensité pour la résine saine et la résine vieillie humide (VHN) et séchée. Alors que les spectres du polymère vieilli en environnement oxydant (VHON et VON) puis séché sont similaires, et notamment l'intensité du pic à  $1660\text{cm}^{-1}$  est de même intensité pour ces deux configurations de vieillissement.

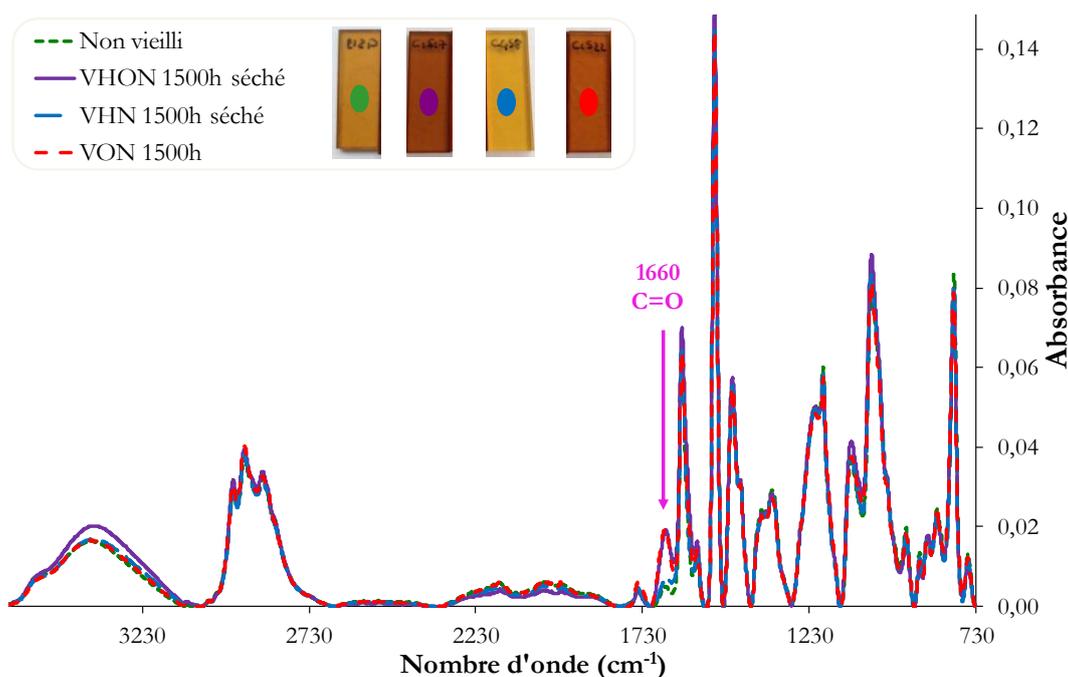


Figure 83. Spectre IR de la résine polymérisée (ATR) – Non vieilli, VHON, VHN, VON.

Ces analyses confirment donc les conclusions faites suites aux essais mécaniques et aux observations optiques quant à la présence d'un phénomène d'oxydation thermo activé sous environnement contenant de l'oxygène dans l'air et à partir de 70°C. Le réseau est toutefois peu modifié à cette température.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous  $\text{N}_2$  ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d' $\text{O}_2$  et de  $\text{N}_2$  ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

### IV.7.2 Analyses infrarouges après conditionnements oxydants accélérés

On s'intéresse à présent aux analyses effectuées sur les éprouvettes placées en environnement oxydant accéléré, soit sous 2bar d'oxygène (VO1) et 3bar d'oxygène (VO2) à 70°C, 2bar d'oxygène à 90°C (VO3) et à 120°C (VO4), pour confirmer, ou non, les observations faites précédemment après conditionnement hygrothermique. La Figure 84 et la Figure 85 montrent les spectres obtenus sur les échantillons de polymère vieillis oxydés à 70°C sous 2bar et 3bar d'oxygène pendant différentes durées. Tout comme sur les spectres obtenus à la même température en environnement couplé et sous air sec recomposé, effectués en surface des échantillons, le pic à 1660cm<sup>-1</sup> augmente en intensité au cours du conditionnement.

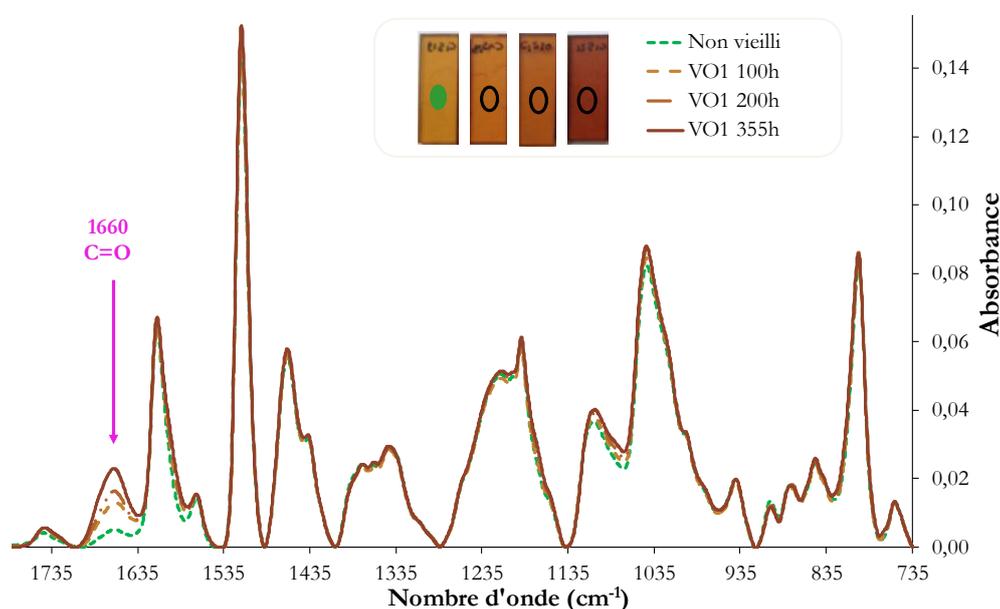


Figure 84. Spectre IR de la résine polymérisée (ATR) – Non vieilli, vieilli en environnement oxydant (2bar d'O<sub>2</sub>/70°C) pendant 100h, 200h et 355h.

Le reste du spectre ne semble toutefois pas modifié significativement. Ce constat semble étonnant puisque la création d'une nouvelle liaison devrait être compensée par la disparition d'une autre et donc par l'appauvrissement d'autres pics résultants de vibrations la qualifiant. Il est possible que le choix de normer les spectres sur le massif correspondant aux vibrations des liaisons des fonctions alcanes ne soit pas approprié. Toutefois, en effectuant cette translation des spectres obtenus après vieillissement, on remarque que la quasi-totalité des pics se placent à la même intensité que ceux de la résine saine. Cela veut donc dire que si l'on cherche une diminution d'intensité d'un des pics, traduisant la perte d'une liaison, elle peut être visible mais en très faible intensité sur la quasi-totalité des pics constituant le spectre IR.

\* VHON : Vieillissement Humide Oxydant ; VHN : Vieillissement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillissement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillissement Oxydant accéléré.

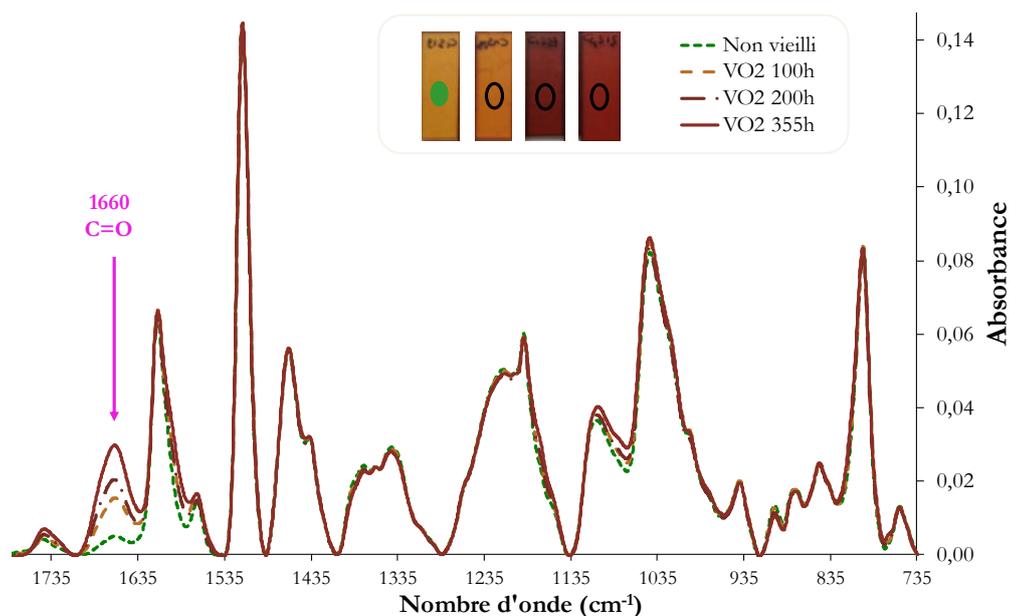


Figure 85. Spectre IR de la résine polymérisée (ATR) – Non vieilli, vieilli en environnement oxydant (3bar d'O<sub>2</sub>/70°C) pendant 100h, 200h et 355h.

Les spectres obtenus après analyses des échantillons placés en environnement oxydant à 90°C sont présentés en Figure 86 et en Figure 87. La première donne les spectres entre 700cm<sup>-1</sup> et 3800cm<sup>-1</sup> alors que la seconde fait un zoom entre 700cm<sup>-1</sup> et 1800cm<sup>-1</sup>.

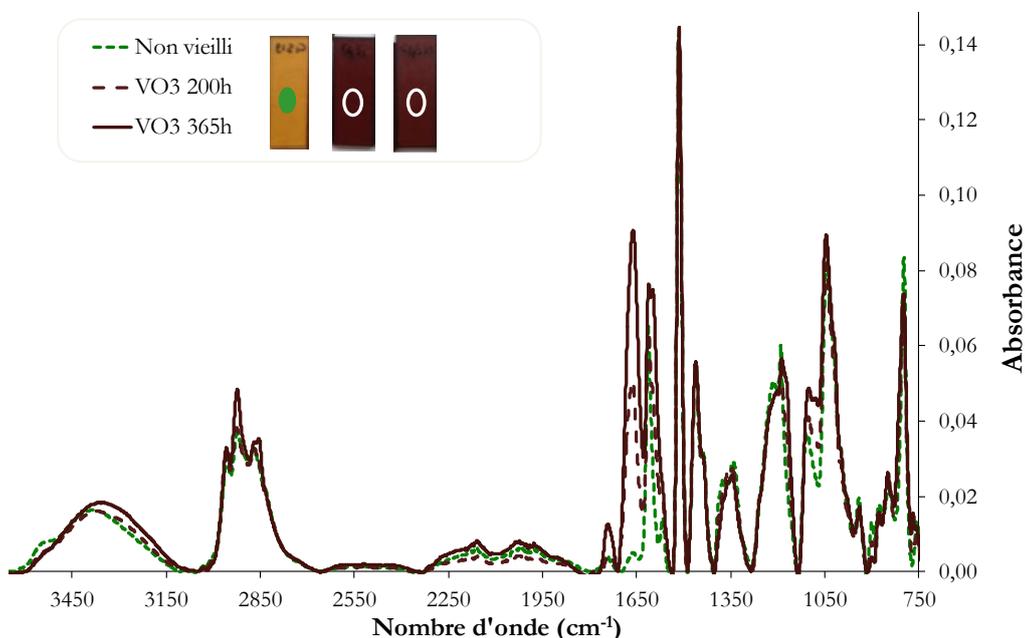


Figure 86. Spectre IR de la résine polymérisée (ATR) – Non vieilli, vieilli en environnement oxydant (2bar d'O<sub>2</sub>/90°C) pendant 200h et 365h.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

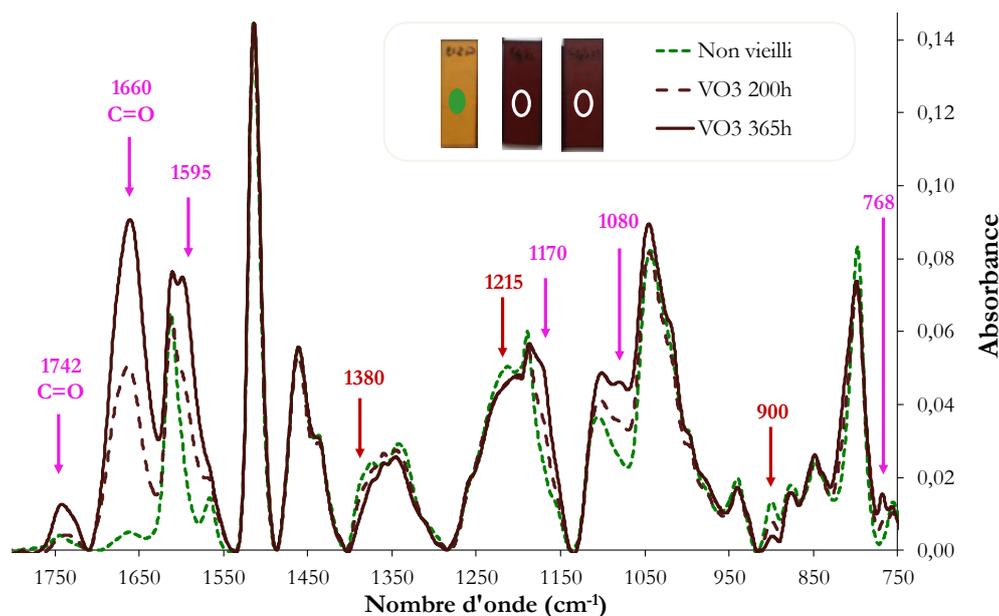


Figure 87. Spectre IR de la résine polymérisée (ATR) – Non vieilli, vieilli en environnement oxydant (2bar d'O<sub>2</sub>/90°C) pendant 200h et 365h.

On remarque que par rapport à 70°C, les spectres obtenus en surface des échantillons oxydés à 90°C accusent plusieurs modifications en plus de celle déjà décelée à 1660cm<sup>-1</sup> par comparaison avec le spectre du polymère sain. En particulier, on observe une augmentation de l'intensité des pics à 1742cm<sup>-1</sup> et 1660cm<sup>-1</sup> assimilés précédemment aux liaisons C=O, une apparition des pics à 1595, 1170, 1080, et 768cm<sup>-1</sup>, et une diminution ou disparition des pics à 1380, 1215 et 900cm<sup>-1</sup>.

Comme explicité suite aux analyses effectuées après vieillissement hygrothermique à 90°C, le pic à 1595cm<sup>-1</sup> peut être attribué à une déformation de la liaison N-H du cycle aromatique tétra substitué 1,2,3,5 avec les amines primaires NH<sub>2</sub>. Il est donc possible que l'oxygène diffusant dans le polymère se greffe au réseau macromoléculaire au niveau des liaisons C-N des amines tertiaires entre le durcisseur et le monomère (issues de la réticulation du réseau) ou sur les amines tertiaires du monomère, toutes deux près des cycles aromatiques, pour créer des liaisons C=O et N-H. Dans les deux cas de figures, l'oxygène semble commencer à rompre les nœuds du réseau polymère à 90°C. Pour les plus faibles variations, les pic à 1170cm<sup>-1</sup> et à 1080cm<sup>-1</sup>, qui apparaissent après conditionnement oxydant à 90°C peuvent être associés à la formation d'esters [Mistry, 2009]. Alors que la diminution ou disparition du pic à 1215 fait référence aux liaisons C-O-C des éthers conjugués. On est donc probablement également en présence de modifications à différents endroits du réseau, et notamment par la création de liaisons COOR avec l'apport d'oxygène au niveau des liaisons C-O-C initialement présentes.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

Les analyses infrarouges entreprises sur les échantillons de résine placés en atmosphère oxydante à 120°C révèlent quant à eux une modification significative du réseau polymère sur les bords en contact avec l'environnement. La Figure 88 montre les spectres IR obtenus en surface des échantillons oxydés à 120°C et la Figure 89 fait un zoom de ceux-ci entre 700 et 1800cm<sup>-1</sup>. Les observations faites après conditionnement oxydant à 90°C sont également visibles sur ceux-ci, toutefois, la quasi-totalité restante est aussi modifiée. L'identification de tous ces changements est complexe. On notera seulement une transition évidente entre les mécanismes survenus à 70-90°C et ceux à 120°C qui touchent la plupart des liaisons du réseau macromoléculaire en surface.

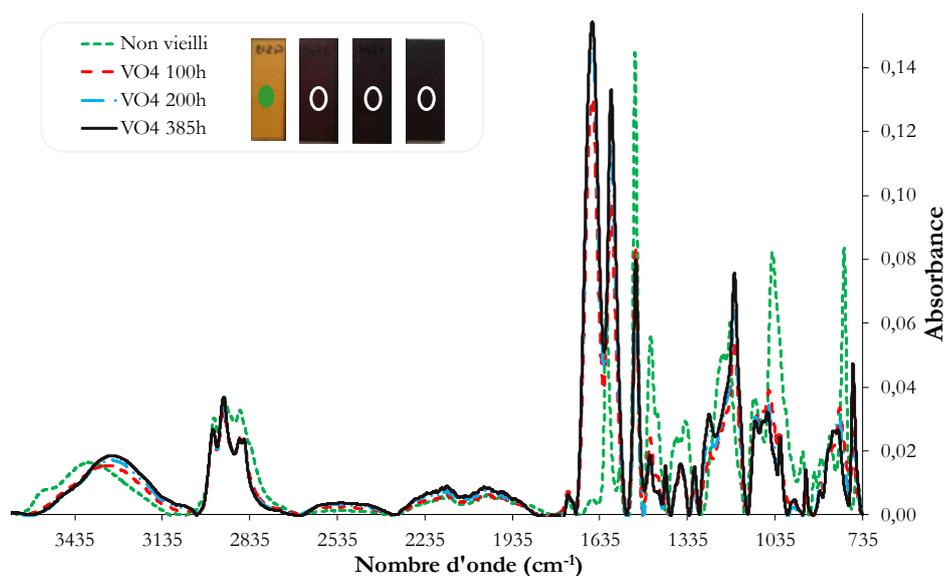


Figure 88. Spectre IR de la résine polymérisée (ATR) – Vieillie sous 2bar d'O<sub>2</sub> à 120°C pendant 100h, 200h et 385h.

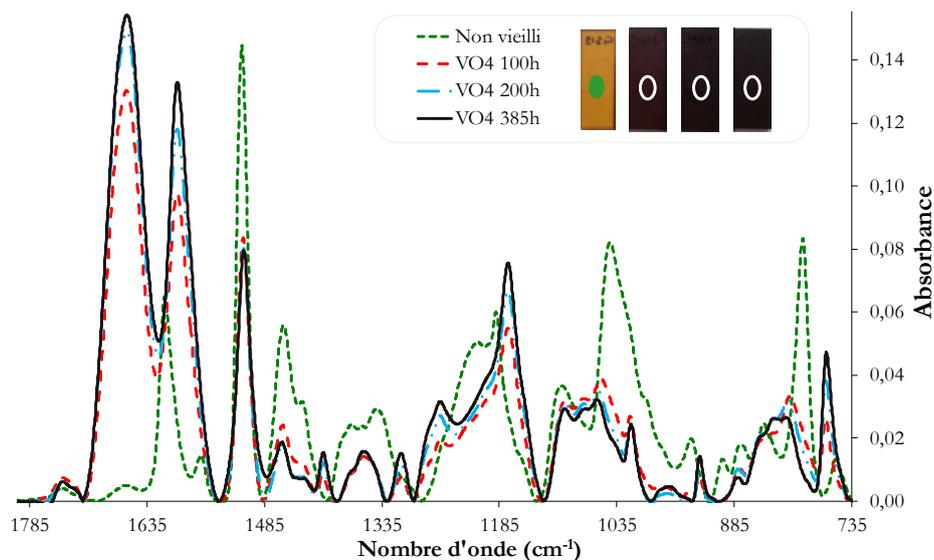


Figure 89. Spectre IR de la résine polymérisée (ATR) – Vieillie sous 2bar d'O<sub>2</sub> à 120°C pendant 100h, 200h et 385h.

\* VHON : Vieillessement Humide Oxydant ; VHN : Vieillessement Humide sous N<sub>2</sub> ; VON : Vieillessement sous air sec recomposé contenant un mélange d'O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub> ; VO : Vieillessement Oxydant accéléré.

## IV.8 Synthèse et Discussion

Pour découpler les mécanismes mis en évidence dans le Chapitre précédent, soit le vieillissement humide et la thermo-oxydation de la résine, des environnements spécifiques ont été mis en place. Un conditionnement humide sans oxygène (VHN) a été élaboré en effectuant un balayage en azote dans une enceinte climatique. Un confinement sous air sec recomposé (VON), contenant 21% d'oxygène et 79% d'azote, a été employé sous pression atmosphérique. Des environnements oxydants sous oxygène pur (VO1-4) à différentes pressions et températures ont été utilisés (banc COMEDI par [Olivier, 2008]) pour étudier son impact après de longs temps d'exposition.

Le suivi gravimétrique des éprouvettes placées dans ces conditionnements découplés a montré :

- Une anomalie de diffusion d'eau par rapport à la loi de [Fick, 1995] plus marquée sous VHN que sous VHON. Cette dernière se situe sous la courbe VHN et la pente du pseudo palier de la courbe VHN est de  $0.0195\%.h^{-1/2}$  contre  $0.0107\%.h^{-1/2}$  pour VHON.
- Une prise de masse qui augmente linéairement en fonction de la racine du temps et atteint une valeur de 0.32% après 5000h sous environnement oxydant pur (VON) à 70°C
- Un constat similaire sous environnements oxydants accélérés que sous VON. La masse des éprouvettes croît au cours du temps. La cinétique augmente avec la pression et/ou la température, mis à part à 120°C où une augmentation suivie d'une diminution est visible.
- Une anomalie de diffusion d'eau par rapport à la loi de [Fick, 1995] plus marquée sur éprouvette préalablement oxydée (VO+VHN) que sur éprouvettes saine (VHN). La régression linéaire tracée sur la deuxième partie de la courbe, est 15% plus élevée.
- Une diffusion réversible en VHN. Des cinétiques de sorption et désorption équivalentes.

Les observations optiques des éprouvettes après conditionnement ont mis en évidence :

- Aucun changement de couleur pour celles placées en VHN pendant 1500h puis séchées, contrairement à celles vieilles sous VON pendant 1500h.
- Une résine en VO qui brunit avec l'élévation de : température ou pression ou durée.
- Aucun gradient de couleur dans l'épaisseur après VHN, alors que les éprouvettes vieilles sous VHON et sous VON laissent apparaître un gradient similaire.
- Un gradient qui augmente en couleur et en taille lorsque l'on augmente la durée et la pression de conditionnement à 70°C et 90°C. Et de taille plus petite à 120°C.

Les essais de traction monotone mettent en exergue :

- Une résine non fragilisée après conditionnement humide pur (VHN).
- Une faible fragilisation de la résine après VON qui reste moins significative qu'après VHON. Le constat est le même après VO à la même température (70°C).

- Une perte de la quasi-totalité des propriétés à rupture de la résine après VO à 120°C. Elle perd 78% (écart relatif) en contrainte et 90% en déformation après 355h de traitement, confirmant un impact fort sur le réseau.

Les essais mécaniques locaux soulignent :

- La présence d'un gradient de propriétés du bord à cœur des éprouvettes vieilles sous environnement oxydant contrairement à celles placées en conditionnement humide pur. Le profil d'indentation obtenu après VON est similaire à celui obtenu après VHON et séchage. La profondeur est équivalente mais l'intensité reste plus faible après VHON.
- Une similitude entre les profils d'indentation obtenus après VO à 70°C et 90°C et ceux obtenus après VHON. Le gradient augmente avec la pression et la température mais est proche de celui obtenu après VHON (profondeur de 500µm et intensité de 4- 18%). Seul le profil des éprouvettes placées à 120°C se démarque des autres, avec une profondeur de 200µm et une augmentation d'EIT de 50%.

En s'attachant au comportement thermomécanique de la résine, on note :

- Une diminution de  $T_{gpeak}$  de 4°C après conditionnement humide pur, de même qu'après conditionnement sous air sec, contre près de 9°C après conditionnement couplé.

Les analyses infrarouges montrent quant à elles :

- Un réseau polymère non modifié après conditionnement humide sans oxygène (VHN).
- Un spectre d'absorbance après VHON puis séchage comparable à celui obtenu après VON. On note essentiellement la création de liaisons caractéristiques du phénomène d'oxydation mais le reste du spectre reste très proche de celui obtenu sur résine saine.
- Une modification du réseau plus marquée après conditionnement oxydant accéléré à 90°C et importante à 120°C en surface des échantillons.

Ces résultats démontrent que le couplage entre les phénomènes d'absorption d'eau et d'oxydation survenant en environnement humide sous air ambiant est complexe et ne résulte pas de la simple somme des deux mécanismes. Au contraire, la présence du phénomène d'oxydation, non suspecté précédemment, semble atténuer l'anomalie de diffusion d'eau. La compétition entre la diffusion des deux espèces et/ou le phénomène d'oxydation modifiant chimiquement la résine localement semblent ralentir la prise de masse d'eau dans le matériau sain. Toutefois, l'oxydation préalable de la résine amplifie l'anomalie de diffusion d'eau. Le comportement mécanique macroscopique et local de la résine après conditionnement couplé ne résulte pas de la somme des deux phénomènes pris séparément. Le couplage entre les deux mécanismes, que ce soit en diffusion d'espèces ou sur la tenue résiduelle, est complexe puisqu'il fait intervenir des gradients de propriétés qui dépendent des flux de matières et de leurs interactions avec le polymère.

## CHAPITRE V

# MODELE DE DIFFUSION HUMIDITE/OXYGENE DANS LA RESINE

---

L'étude expérimentale du comportement de la résine en milieu hygrothermique (VHON) et en environnements découplés (VHN et VON) a montré que le couplage entre le vieillissement humide et la thermo-oxydation de la résine, que ce soit en diffusion d'espèces ou sur la tenue résiduelle, est complexe. Les gradients de propriétés dépendent des flux de matières et de leurs interactions avec le polymère. Pour tenter d'appréhender ces gradients de propriétés, il est proposé d'utiliser un modèle de diffusion/réaction des espèces avec le substrat, tenant compte des flux de matière.

L'objectif est double :

- Celui-ci doit permettre de quantifier le couplage entre la diffusion/réaction de l'eau et de l'oxygène.
- Une fois le modèle de diffusion établi pour la résine pure en environnement couplé et découplés, celui-ci pourra être appliqué lors de la modélisation du composite à l'échelle des constituants. Il constitue donc un outil permettant d'appréhender l'état des gradients dans le composite dans chacun des environnements.

Pour le moment, et sauf preuve du contraire, aucun modèle couplé de diffusion/réaction d'eau et d'oxygène n'a été entrepris sur des résines époxydes. Ainsi, dans un premier temps, il est proposé dans cette étude d'utiliser deux modèles de diffusion simplifiés, issus de la littérature, mais tenant compte des anomalies et des réactions avec le substrat pour reproduire le plus fidèlement possible la diffusion d'humidité (VHN) et d'oxygène (VON) pris séparément. Dans un second temps, ces deux modèles séparés (un sous VHN et un sous VON) seront appliqués conjointement pour évaluer le couplage entre les deux flux de matière (par comparaison avec VHON).

## V.1 Cinétique de diffusion/réaction d'eau (VHN)

### V.1.1 Choix du modèle

[El Yagoubi et al., 2012 ; Gates, 2000 ; Tcharkhtchi et al., 2000 ; Thomimette et al., 2006 ; Valancon et al., 2006 ; Weitsman, 2000] ont travaillé sur la modélisation des anomalies de diffusion d'eau dans le polymère. Ils ont également montré qu'une diffusion non linéaire d'eau dans un réseau époxy amine pouvait être due à une réaction hydrophile. L'augmentation d'absorption d'eau lors de la présence de groupements molaires hydroxyles est mise en évidence. Le processus d'absorption d'eau de ces réseaux est régi par deux phases dont la première est physique et la seconde chimique. Néanmoins, des anomalies diverses par rapport à la diffusion de matière Fickienne sont listées sur différentes résines époxydes ainsi que la complexité des mécanismes physico-chimiques qui pilotent le vieillissement humide.

Pour la résine de l'étude, les résultats expérimentaux sous humidité pure (VHN) montrent une diffusion pseudo Fickienne, pilotée avant tout par la diffusion d'humidité, avec une prise de masse linéaire en fonction de la racine carrée du temps, suivie d'un « pseudo palier » de saturation. Ceux-ci sont explicités dans le [Chapitre IV/§3](#). La réversibilité du processus est vérifiée après désorption.

Compte tenu de tout ceci, un modèle de **diffusion/réaction réversible** de l'eau avec le substrat, basé sur les travaux de [El Yagoubi et al., 2012] a été choisi pour modéliser le comportement en humidité de la résine. Ne connaissant pas exactement la nature de la réaction de l'eau avec le substrat, on supposera que cette réaction est d'ordre 1 en considérant que la concentration d'eau,  $C(x, y, z, t)$  (mg/mm<sup>3</sup>), réagit avec le substrat,  $R$  (mg/mm<sup>3</sup>), pour créer un diol,  $a(x, y, z, t)$  (mg/mm<sup>3</sup>), comme le montre l'Équation 30. Pour les mêmes raisons, les éventuels volatils créés lors de la réaction ne sont pas comptabilisés dans ce modèle.



Le processus de diffusion d'eau est alors décrit par la loi de [Fick, 1995] dont on soustrait la vitesse de création de diols, comme le présente l'Équation 31 de manière générale.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C - \frac{\partial a}{\partial t} \quad \text{Équation 31}$$

$$\text{C.I.} \rightarrow C(x, y, z, 0) = 0 \quad \text{Équation 32}$$

La cinétique de la réaction chimique peut s'écrire alors sous forme d'équations différentielles, comme décrit par les équations suivantes, avec  $k_1$  et  $k_2$  deux constantes :

$$\frac{\partial a}{\partial t} = k_1 C R - k_2 a \quad \text{Équation 33}$$

$$\frac{\partial R}{\partial t} = -k_1 C R + k_2 a \quad \text{Équation 34}$$

La concentration  $C_{e_{\infty*}}$  appliquée aux bords, soit  $24,9 \cdot 10^{-3} \text{ mg/mm}^3$  pour le conditionnement VHN, est issue de la relation polynomiale (Équation 35) identifiée dans le Chapitre III/§2.

$$m_{e_{\infty*}} = 5 \cdot 10^{-2} (\text{HR})^{1,302} \quad \text{Équation 35}$$

$$\text{C.L.} \quad \rightarrow \quad C_{e_{\infty*}} = \frac{m_{e_{\infty*}}}{V_r(0)} \quad \text{Équation 36}$$

$m_{e_{\infty*}}$  est la masse d'eau à saturation de la partie Fickienne (mg) ;  $V_r(0)$  est le volume de l'éprouvette à l'état initial ( $\text{mm}^3$ ) ; HR est le pourcentage d'humidité relative (%).

NB : L'Équation 35 a été identifiée à la suite d'une campagne d'essais après plusieurs conditionnements VHON. Toutefois, compte tenu des résultats obtenus dans le Chapitre IV/§3, on émet l'hypothèse que la partie Fickienne est équivalente en environnement VHON et VHN.

Considérons à présent que le substrat est en quantité très largement supérieure par rapport à la quantité d'eau, tout en sachant que la fraction massique d'eau dans le polymère est d'environ 2%, la variation de R est alors négligeable.

$$\frac{\partial R}{\partial t} = 0 \quad \rightarrow \quad R(x, y, z, 0) = R_0 \quad \rightarrow \quad K_1 = k_1 R_0 \quad ; \quad K_2 = k_2 \quad \text{Équation 37}$$

La variation de la concentration de diols formés s'écrit alors sous la forme suivante.

$$\frac{\partial a}{\partial t} = K_1 C - K_2 a \quad \text{Équation 38}$$

Le processus de diffusion d'eau est alors décrit par la relation suivante.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - K_1 C + K_2 a \quad \text{Équation 39}$$

Pour obtenir la concentration d'eau totale dans l'éprouvette  $C_{\text{tot}}$ , il faut sommer la concentration diffusante  $C$  à l'instant  $t$  plus celle ayant réagi avec le substrat  $a$ . L'intégration de l'Équation 39 au cours du temps donne la concentration diffusante dans le polymère. Alors que l'intégration de l'Équation 38, renseigne la concentration d'eau qui a réagi avec le substrat, puisque la réaction est d'ordre 1 et donc que pour une molécule d'eau liée, un diol est formé. L'Équation 40 permet alors de calculer la concentration totale d'eau dans la résine,  $C_{\text{tot}}$  au cours du conditionnement.

$$C_{\text{tot}} = C + a \quad \text{Équation 40}$$

Lorsque le terme  $\frac{\partial a}{\partial t}$  devient nul, on obtient l'Équation 41.

$$\frac{\partial a}{\partial t} = 0 \quad \rightarrow \quad K_1 C = K_2 a \quad \text{Équation 41}$$

Une fois l'avancement de la réaction chimique entre l'eau et le substrat terminé, de relier la concentration d'eau totale dans le polymère  $C_{\text{tot}}$ , mesurée expérimentalement par pesées, à la concentration d'eau qui a diffusé dans la résine sans réagir avec,  $C_{e_{\infty*}}$  (cf. Équation 42).

$$C_{\text{tot}} = C_{e_{\infty*}} \frac{K_2 + K_1}{K_2} \quad \text{Équation 42}$$

Si le matériau n'est pas placé en environnement humide, la concentration d'eau diffusante est nulle, on obtient donc un rapport entre les deux concentrations nul. Si la réaction chimique entre l'eau et le substrat n'a pas lieu, le rapport vaut 1. La concentration ne pouvant être négative, le rapport est borné entre 0 et 1.

$$0 < \frac{K_2}{K_2 + K_1} < 1 \quad \text{Équation 43}$$

Ce modèle de diffusion/réaction réversible d'eau dans le polymère est certes simplifié par rapport au modèle proposé par [El Yagoubi et al., 2012] mais ne connaissant pas la nature de la réaction de l'eau avec le substrat, il est préférable de ne pas intégrer un niveau de détail dépassant les connaissances à ce sujet.

### V.1.2 Identification du modèle en sorption

Les équations différentielles, décrivant les variations de concentration d'espèces dans le polymère, sont résolues en 1D en utilisant des calculs par différences finies sur le tableur Excel. Le langage de calcul scientifique « Matlab » est utilisé pour vérifier les calculs suivant la même méthode (différences finies) et valider l'utilisation du solveur.

RAPPEL : Comme dans le [Chapitre III/§2](#), on fait l'hypothèse que la diffusion d'eau dans le matériau est isotrope et privilégiée dans une direction, celle de l'épaisseur. On considère qu'elle est acceptable en première approche car la résine est isotrope par nature et la géométrie des éprouvettes est telle que l'épaisseur est faible par rapport à la largeur et à la longueur.

Les maillages spatial et temporel sont optimisés jusqu'à convergence des calculs, soit en prenant un pas de 0.1mm pour une épaisseur de 2mm au total et un pas de temps de 20min pour une durée de conditionnement de 1500h. La concentration appliquée aux bords correspond à la masse d'eau, issue de la relation polynomiale identifiée dans le [Chapitre III/§2](#), divisé par le volume de l'éprouvette, soit ici  $24,9 \cdot 10^{-3} \text{ mg/mm}^3$ . Les paramètres à identifier sont donc :

- Le coefficient de diffusion d'eau dans la résine, D, intervenant dans la diffusion Fickienne.
- Les constantes  $K_1$  et  $K_2$  intervenant dans la partie « réaction de l'eau avec le substrat ».

Le modèle comporte donc 3 paramètres à identifier à l'aide des résultats expérimentaux. Pour ce faire, on procède en deux temps :

- Le coefficient de diffusion est tout d'abord identifié en utilisant le modèle de diffusion sans la partie « réaction chimique ». Les données expérimentales inférieures ou égales à la valeur de concentration appliquée aux bords sont alors placées en vis-à-vis du modèle. Le « Solveur » du tableur Excel, minimisant l'écart entre les données expérimentales et le modèle en faisant varier le paramètre D, converge alors vers une valeur égale à  $0.016 \text{ mm}^2/\text{h}$ . Celle-ci est du même ordre de grandeur que celle obtenue lors de l'identification du modèle Fickien en environnement couplé, soit entre  $0.0161 \text{ mm}^2/\text{h}$  et  $0.0164 \text{ mm}^2/\text{h}$ , toutes humidités relatives confondues (cf. [Chapitre III/§2.2](#)).
- Les constantes issues de la réaction chimique entre l'eau et le substrat sont identifiées de la même façon mais en utilisant le modèle de diffusion/réaction et le coefficient de diffusion D égal à  $0.016 \text{ mm}^2/\text{h}$ . On obtient alors  $K_1 = 2 \cdot 10^{-4}$  et  $K_2 = 5 \cdot 10^{-4}$ .

NB : On note toutefois que différents couples «  $K_1/K_2$  » d'ordre de grandeur équivalent mènent à un faible écart entre les données expérimentales et le modèle. Les valeurs ont donc été choisies de manière à obtenir un palier de « pseudo saturation » linéaire et une masse à saturation infinie en accord avec les conditions établies en Équation 43. Pour donner un ordre de grandeur, le rapport  $C_{e_{\infty*}}/C_{tot}$  est de 0.7, ce qui représente une masse à saturation, parties diffusion et réaction chimiques comprises, correspondant à 1.3 fois celle appliquée aux bords.

NB : La procédure d'identification est réalisée sur le solveur Excel en utilisant une optimisation des moindres carrés à partir des résultats expérimentaux.

La Figure 90 montre la confrontation entre le modèle cité précédemment et les données expérimentales. On remarque que la courbe pleine, représentant le modèle de diffusion/réaction d'eau, soit la somme des deux courbes en pointillés, est proche des valeurs expérimentales. Ce modèle décrit donc assez fidèlement la diffusion/réaction d'eau dans la résine en sorption mais nécessite d'être testé en désorption pour valider la réversibilité des mécanismes.

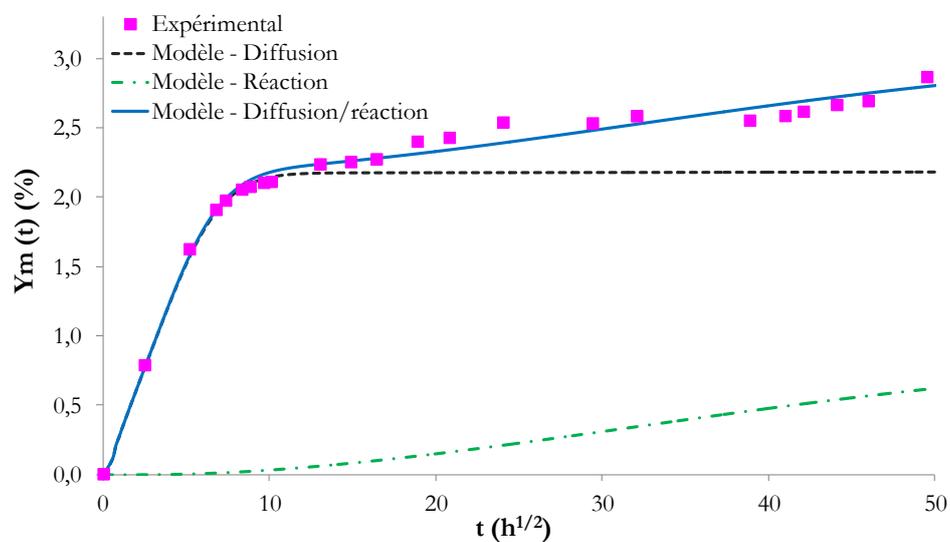


Figure 90. Courbes de sorption expérimentale et numériques. Conditionnement humide pur (VHN) à 70°C et 85%HR. Eprouvettes de géométrie 30mm\*10mm\*2mm.

### V.1.3 Vérification du modèle en désorption

Le modèle défini précédemment et identifié en sorption est à présent appliqué en sorption/désorption dans les mêmes conditions qu'effectuée expérimentalement, soit 1500h de vieillissement humide pur suivi d'un séchage à la même température. La Figure 91 fait un comparatif entre le modèle en ligne pleine et les données expérimentales. Les modèles Fickien et de réaction chimique sont représentés en lignes pointillées pour information. On remarque qu'en désorption, le modèle décrit tout d'abord assez fidèlement la perte de masse brutale en début de séchage. Toutefois, une fois la partie diffusante désorbée, le modèle suit la cinétique de la réaction chimique et met beaucoup plus de temps à revenir à une fraction massique nulle contrairement aux données expérimentales.

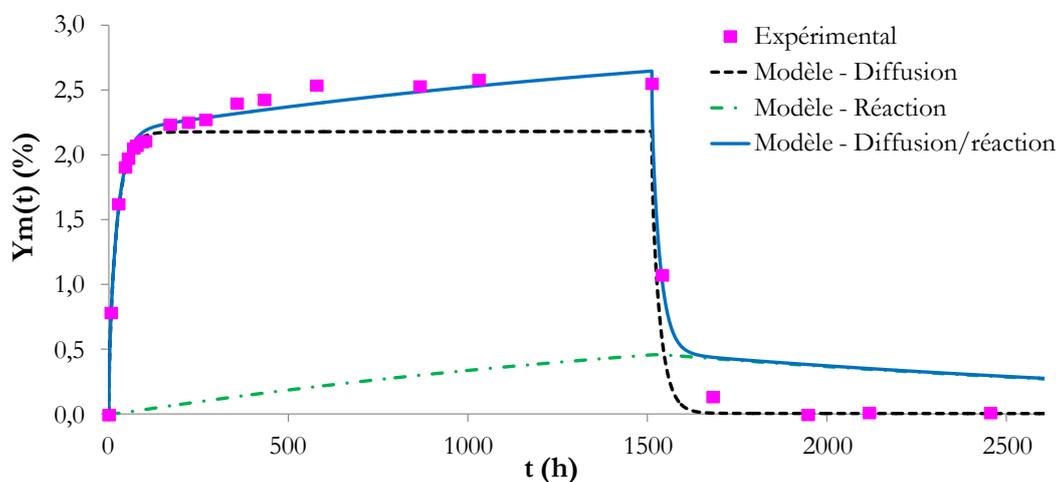


Figure 91. Courbes de sorption/désorption expérimentale et numériques. Conditionnement humide pur (VHN) à 70°C et 85%HR. Eprovettes de géométrie 30mm\*10mm\*2mm.

La réversibilité du modèle est donc vérifiée, toutefois, ces résultats posent plusieurs questionnements :

- Est-ce judicieux de modéliser la désorption par un modèle de diffusion/réaction ou bien est-ce piloté par de la diffusion sans réaction ?
- Si la cinétique en désorption est pilotée par les deux mécanismes conjointement, celle de la réaction chimique est-elle plus rapide en séchage qu'en vieillissement humide ?

Ce modèle repose sur des hypothèses simplificatrices fortes car on le rappelle, la nature de la réaction chimique entre l'eau et le substrat n'est pas clairement identifiée. Ainsi, en première approche, on considérera ce modèle acceptable.

## V.2 Cinétique de diffusion/réaction d'oxygène (VON et VO)

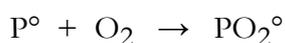
### V.2.1 Choix du modèle

La diffusion/réaction de thermo-oxydation sur les matrices organiques fait l'objet de nombreuses études, voir les travaux de [Colin et Verdu, 2005 ; Lafarie-Frenot et al., 2010 ; Pochiraju et al., 2012 ; Tandon et al., 2008]. Pour modéliser ce phénomène, deux approches sont communément utilisées dans la littérature : les modèles mécanistiques et phénoménologiques.

[Colin et Verdu, 2005] proposent des schémas mécanistiques qui s'appuient sur les différentes réactions chimiques entre l'oxygène, le substrat et les produits de réaction. Un système d'équations différentielles est alors créé sur la base du schéma mécanistique, et renseigne de l'évolution des concentrations des différentes espèces en fonction du temps. Cette approche nécessite de connaître explicitement les réactions chimiques mises en jeu lors de l'oxydation de la résine de l'étude et par conséquent d'effectuer une campagne d'analyses physico-chimiques permettant de quantifier les produits d'oxydation. Pour plus de détails se rapporter à la [Partie Introduction/Chapitre II/§2.4](#).

[Buch et Shanahan, 2000 ; Pochiraju et al., 2012 ; Tandon et al., 2006 ; Tandon et al., 2008] montrent que des modèles phénoménologiques peuvent décrire ce phénomène pour différents matériaux polymères. Tout comme [Colin et al., 2005 ; Verdu, 2002] qui proposent des formulations simplifiées dérivées des schémas mécanistiques. Ces modèles sont pour la plupart une combinaison de la loi de Fick avec un terme « puit » correspondant au retrait lié à la réaction chimique entre l'oxygène et le polymère. Pour plus de détails se rapporter à la [Partie Introduction/Chapitre II/§2.4](#).

Ne connaissant pas explicitement les réactions chimiques entre l'oxygène, le substrat et les produits de réactions, il est évident que l'approche mécanistique ne peut être utilisée. Les modèles phénoménologiques proposent des relations basées sur des réactions d'ordre diverses. Ainsi, tout comme pour la diffusion/réaction de l'eau, nous proposons d'utiliser un modèle de diffusion/réaction basé sur la loi de Fick et une réaction chimique d'ordre 1, faisant l'hypothèse que les différentes réactions peuvent être représentées par une seule. Par analogie avec le schéma mécanistique proposé par [Colin et Verdu, 2005], et parce qu'au vu des résultats expérimentaux le phénomène d'oxydation débute et se propage à 70°C, la réaction d'ordre 1 peut correspondre à celle ci-dessous, c'est-à-dire la première réaction de propagation du schéma.



*Équation 44*

La seule distinction avec le modèle utilisé pour modéliser la diffusion/réaction de l'eau avec le polymère est l'irréversibilité de la réaction chimique, décrite par l'Équation 45.



Pour l'oxydation, on considère que  $C(x, y, z, t)$  est la concentration d'oxygène qui réagit avec la chaîne macromoléculaire pour former un produit d'oxydation de concentration  $a(x, y, z, t)$ . L'irréversibilité du mécanisme d'oxydation est assurée en imposant l'évolution de  $a$  positive.

$$\frac{\partial a}{\partial t} \geq 0 \quad \text{Équation 46}$$

Ce modèle de diffusion/réaction irréversible d'oxygène dans le polymère est certes simplifié par rapport aux modèles proposés par [Colin et Verdu, 2005] mais ne connaissant pas la nature de la réaction de l'oxygène avec le substrat, il est préférable de ne pas intégrer un niveau de détail dépassant les connaissances à ce sujet.

### V.2.2 Identification du modèle sur la fraction massique

Le même protocole d'indentification que pour la modélisation de la prise de masse en environnement humide (VHN), est employé ici.

La concentration à appliquer aux bords n'est toutefois pas connue, puisqu'on le rappelle, en humidité, une relation polynomiale avait été calculée à l'aide des résultats expérimentaux. Pour modéliser la fraction massique en fonction des paramètres du conditionnement, soit la pression partielle de gaz,  $P$ , et la température  $T$ , [Olivier, 2008] propose de décrire la concentration appliquée aux bords,  $C_L(x, y, z, t)$ , par l'Équation 47. Cette dernière s'appuie sur l'hypothèse selon laquelle les potentiels chimiques de l'oxygène dissout dans la résine et de l'oxygène gazeux dans l'environnement sont égaux à l'interface entre le bord libre de l'éprouvette et l'environnement.

$$C_L = C_0 + \frac{R T}{\xi} \ln \frac{P}{P_0} \quad \text{Équation 47}$$

$T$  est la température (°K),  $R$ , la constante des gaz parfaits ( $J \cdot mol^{-1} \cdot kg^{-1}$ ),  $P$ , la pression partielle de d'oxygène dans le conditionnement (bar). Les paramètres à identifier sont  $C_0$  qui représente la

concentration d'oxygène dissous ( $\text{mg}/\text{mm}^3$ ) aux conditions standards de température et de pression  $P_0$  (bar) et le coefficient  $\xi$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}$ ).

NB : La relation proposée par [Olivier, 2008] est préférée à celle d'Henry car pour des concentrations plus élevées, elle montre une atténuation de la concentration en fonction de la pression par rapport à un modèle linéaire. Elle est donc en accord avec les résultats expérimentaux obtenus à partir de 2bar et 3bar de pression partielle.

Le modèle comporte donc 6 paramètres à identifier à l'aide des courbes de prise de masse, soit :

- Le coefficient de diffusion d'oxygène dans la résine,  $D$ , intervenant dans la diffusion Fickienne.
- Les constantes  $K_1$  et  $K_2$  intervenant dans la partie « réaction de l'oxygène avec le substrat ».
- La pression  $P_0$  (bar), la concentration d'oxygène dissous  $C_0$  ( $\text{mg}/\text{mm}^3$ ) en résultant, et le coefficient  $\xi$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Etant donné que la température semble modifier les mécanismes intervenant lors de la thermo-oxydation, seuls les conditionnements à  $70^\circ\text{C}$  à différentes pressions partielles d'oxygène sont utilisés pour identifier le modèle, soit 3 configurations différentes.

Les profils d'indentation en résultant constituent toutefois une source d'information non négligeable sur l'état des gradients issus de l'oxydation dans l'épaisseur du matériau. En effet, [Minervino, 2013, Olivier, 2008] ont montré une corrélation entre ces gradients et la concentration en produits d'oxydation qui est un indicateur du degré d'avancement de la réaction. Pour plus de détails se reporter à la Partie Introduction/Chapitre II/§2.4. En particulier, [Olivier, 2008] montre que la relation entre le module d'indentation et la concentration en produits d'oxydation ( $Q$ ) est de la forme suivante, avec  $M$ ,  $N$  et  $B$ , trois constantes :

$$EIT = M - N \cdot \exp(-B Q) \quad \text{Équation 48}$$

Lorsque la résine n'est pas oxydée, le produit d'oxydation est nul, on obtient donc  $EIT_0$  égal à une constante, résultant de la différence  $M-N$ . En raisonnant alors en écart relatif, la relation devient, avec  $A$ , une constante issue de  $M$  et  $N$  :

$$\Delta E = \frac{N}{M-N} (1 - \exp(-B Q)) = A (1 - \exp(-B Q)) \quad \text{Équation 49}$$

La concentration  $Q$  n'est pas identifiée de la même manière que la concentration  $a$ , explicitée dans cette étude mais elles renvoient toutes deux à la même notion à savoir le produit d'oxydation. La relation entre  $\Delta E$  et  $a$  est donc utilisée pour identifier le modèle d'oxydation car elle permet de relier le produit d'oxydation sous forme de gradients dans l'épaisseur aux profils d'indentation (cf. Équation 50).

$$\Delta E = A (1 - \exp(-B a)) \quad \text{Équation 50}$$

Le modèle comporte donc à présent 8 paramètres pour décrire la concentration d'oxygène dans le polymère et les profils d'oxydation en fonction de la pression partielle d'oxygène appliquée. Pour l'identifier, on procède alors en deux temps :

- Le coefficient de diffusion ainsi que les paramètres résultants de l'Équation 47, soit  $C_0$  qui représente la concentration d'oxygène dissous ( $\text{mg}/\text{mm}^3$ ) aux conditions standards de température et de pression  $P_0$  (bar) et le coefficient  $\xi$ , sont tout d'abord identifiés en utilisant le modèle de diffusion sans la partie « réaction chimique ». Le « Solveur » du tableur Excel, minimisant l'écart entre les données expérimentales et le modèle en diffusion sans réaction est employé. Cet exercice permet dans un premier temps de trouver un ordre de grandeur acceptable pour ces 4 paramètres en utilisant les trois courbes expérimentales de prise de masse.
- Les paramètres décrivant la réaction chimique, soit  $K_1$  et  $K_2$ ,  $A$  et  $B$ , sont ensuite identifiés en utilisant le modèle en diffusion/réaction défini précédemment. Pour ce faire, on le confronte simultanément aux courbes de prise de masse et aux profils d'indentation obtenus après différentes durées de vieillissement, soit 3 par conditionnement et 9 au total. Les paramètres décrivant la partie diffusion, et identifiés premièrement, ont été légèrement modifiés pour laisser place à la réaction chimique.

NB : La procédure d'identification est réalisée sur le solveur Excel en utilisant une optimisation des moindres carrées à partir des résultats expérimentaux.

Après identification, on obtient les paramètres présentés dans le Tableau 8.

D	$P_0$	$C_0$	$\xi$	$K_1$	$K_2$	A	B
$\text{mm}^2/\text{h}$	bar	$\text{mg}/\text{mm}^3$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}$	-	-	-	-
$4,3\cdot 10^{-4}$	0,0935	$3\cdot 10^{-4}$	$2\cdot 10^6$	0,22935	$1,26\cdot 10^{-1}$	0,22049	72,8854

Tableau 8. Paramètres du modèle de diffusion réaction d'oxygène dans le polymère.

On remarque qu'il y a un facteur 100 entre les coefficients de diffusion d'oxygène et d'eau dans la résine en faveur de celui en milieu humide, ce qui est en accord avec les observations faites sur les valeurs expérimentales. La concentration appliquée aux bords avec une pression partielle d'oxygène de 0.21bar est d'environ  $0.0013\text{mg}/\text{mm}^3$  avec les paramètres présentés ci-dessus, ce qui est environ 10 fois plus faible que la concentration d'eau appliquée à la même température avec une hygrométrie de 85%. Ces paramètres sont donc cohérents avec les données expérimentales de prise de masse.  $K_1$  et  $K_2$  sont cependant plus élevés que pour la réaction réversible en milieu humide, ce qui témoigne d'une réaction chimique prédominante.

Les figures suivantes montrent le résultat de la modélisation des prises de masse dans les trois conditionnements oxydants en comparaison avec les résultats expérimentaux. La courbe pleine est la somme de la diffusion et de la réaction toutes deux représentées en traits pointillés. On remarque que le modèle de diffusion/réaction représente fidèlement la prise de masse globale des échantillons aux cours du temps pour les trois environnements.

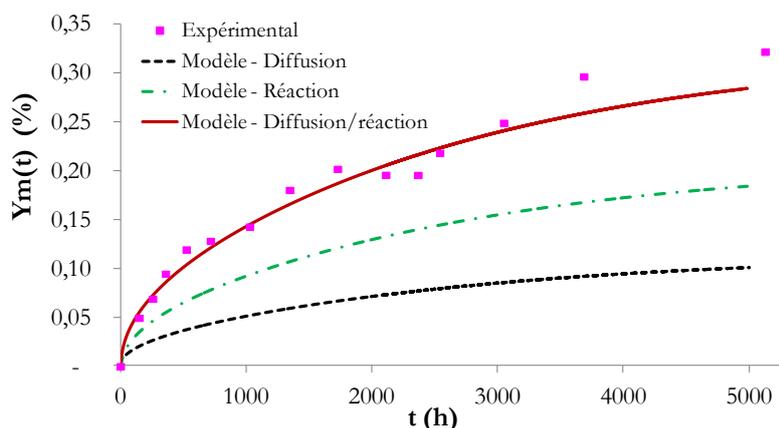


Figure 92. Courbes de prise de masse expérimentale et numériques. Conditionnement oxydant (VON) à  $70^{\circ}\text{C}$  et 0.21 bar d'oxygène. Air sec recomposé. Eprovettes de géométrie  $30\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ .

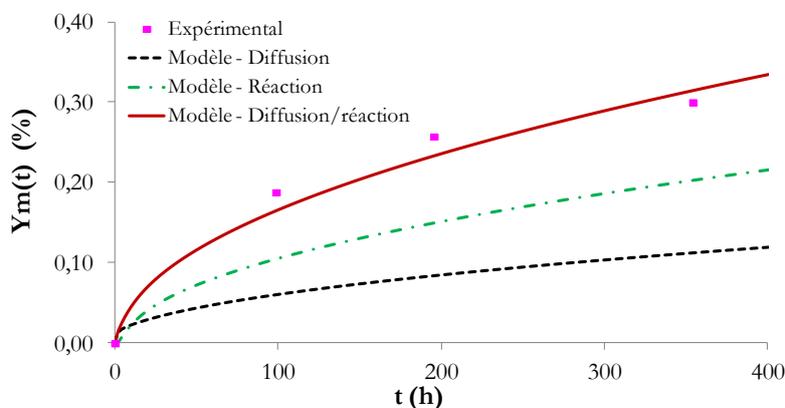


Figure 93. Courbes de prise de masse expérimentale et numériques. Conditionnement oxydant (V01) à  $70^{\circ}\text{C}$  et 2 bar d'oxygène. Eprovettes de géométrie  $30\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ .

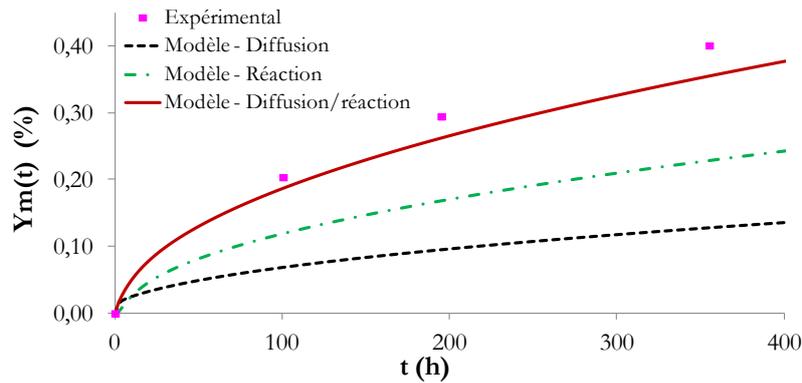


Figure 94. Courbes de prise de masse expérimentale et numériques. Conditionnement oxydant (VO2) à 70°C et 3bar d'oxygène. Epreuves de géométrie 30mm\*10mm\*2mm.

On observe également que la quantité d'oxygène ayant réagi avec le réseau polymère est plus importante que celle diffusant dans celui-ci contrairement à l'humidité. Les profils de concentration présentés en Figure 95 montrent également que la quantité d'oxygène qui a réagi est plus grande que celle qui ne l'a pas encore fait. Toutefois, la profondeur de résine impactée est la même pour ces deux grandeurs. Ceci montre que le modèle traduit une réaction de l'oxygène avec le substrat qui avance à la même vitesse que l'oxygène diffusant.

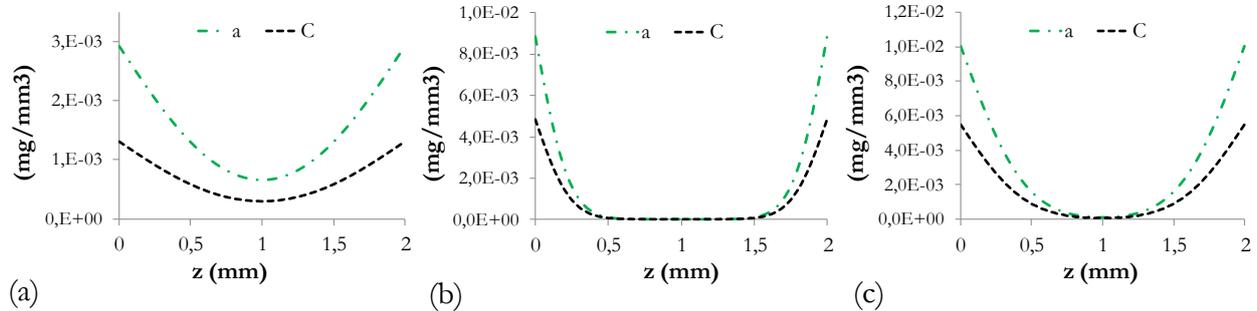


Figure 95. Concentration d'oxygène (diffusante, C et liée, a) dans l'épaisseur de l'éprouvette. (a) VON à 70°C/1500h/0.2bar d'oxygène. (b) VO1 à 70°C/120h/2bar d'oxygène. (c) VO2 à 70°C/420h/3bar d'oxygène.

La forme de ces profils est en grande partie issue des profils d'indentation obtenus expérimentalement. La Figure 96 fait un comparatif entre les variations de module d'indentation expérimentales et numériques pour des conditionnements distincts. On remarque que le modèle décrit globalement la forme et l'ordre de grandeur des profils expérimentaux. Cependant, connaissant la précision de l'instrument de mesure, soit environ 1% en absolu, et en s'attachant d'un peu plus près aux écarts relatifs maximums sur les bords de l'éprouvette et à la forme exacte des profils d'indentation obtenus après essais, on note que l'écart au modèle reste significatif.

Toutefois, dans ces conditions, c'est-à-dire en utilisant un modèle qui résulte d'hypothèses fortes et en combinant différentes grandeurs et données expérimentales, l'écart entre le modèle et les données issues d'essais est certes non négligeable mais reste tout à fait compréhensible et acceptable.

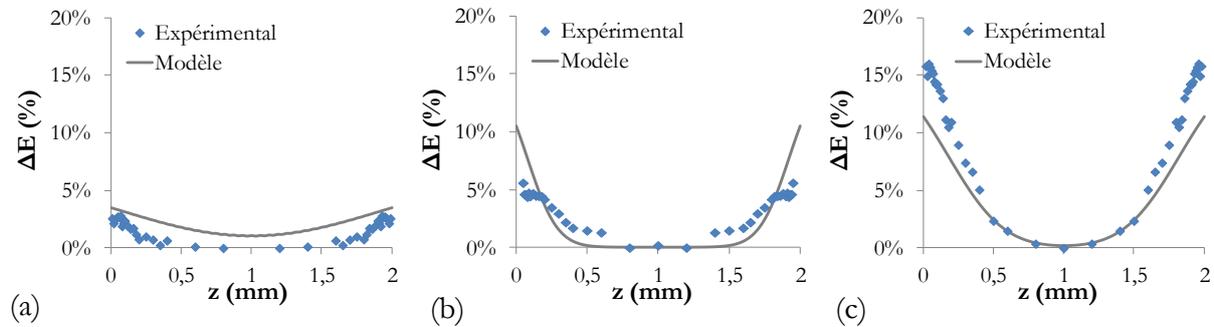


Figure 96. Augmentation du module d'indentation (expérimental et numérique) dans l'épaisseur de l'éprouvette. (a)  $VON$  à  $70^{\circ}C/1500h/0.2bar$  d'oxygène. (b)  $VO1$  à  $70^{\circ}C/120h/2bar$  d'oxygène. (c)  $VO2$  à  $70^{\circ}C/420h/3bar$  d'oxygène.

### V.2.3 Vérification du modèle

Le modèle défini précédemment et identifié en combinant les prises de masse et les profils d'indentation est à présent confronté aux résultats expérimentaux obtenus en stockage sous vide. En effet, après conditionnement, les éprouvettes sont placées en stockage sous vide à la même température pour éviter d'être contaminées. Au cours de celui-ci, un suivi gravimétrique est effectué sur la totalité des éprouvettes. Ces résultats constituent donc un moyen de vérifier le modèle après « arrêt » de la réaction chimique. Ce stockage étant sous vide (30mbar), seules les molécules de dioxygène présentes dans le polymère sont susceptibles de réagir.

La Figure 97 montre un comparatif entre le modèle et les valeurs expérimentales pour trois conditionnements oxydants distincts. On remarque que de manière générale, la perte de masse au cours du stockage est assez bien approchée par le modèle en trait plein.

Comme cité précédemment lors de la définition du modèle, une fois les éprouvettes sorties du conditionnement oxydant, la réaction d'oxydation s'arrête. La courbe en pointillé supérieure se stabilise à la valeur qu'elle occupait au moment de la transition. Alors que celle correspondant à la diffusion revient à zéro après plusieurs centaines d'heures. Ainsi, l'hypothèse forte établie lors de la création du modèle et consistant à stopper la réaction d'oxydation une fois l'éprouvette sortie du conditionnement semble donc plutôt appropriée.

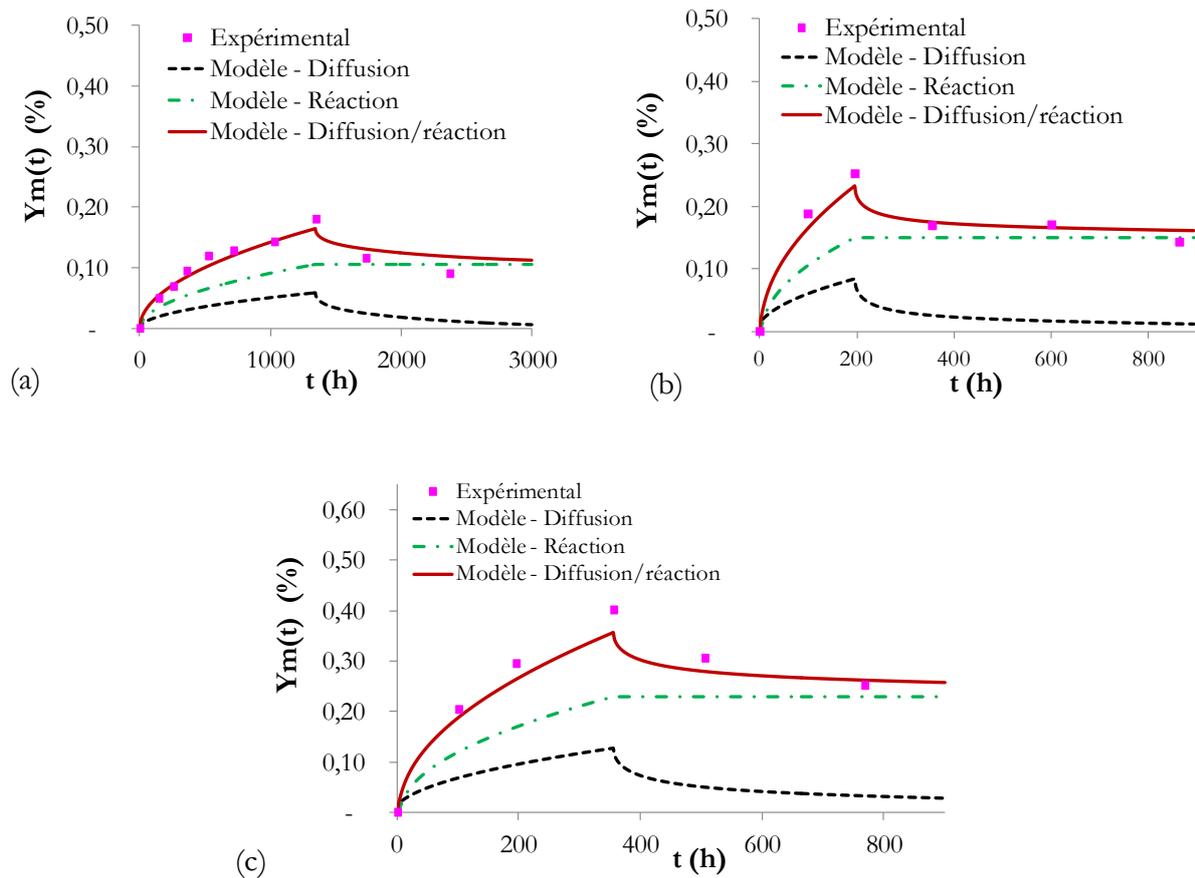


Figure 97. Courbes de masse expérimentale et numériques. (a) VON à 70°C/0.2bar d'oxygène. (b) VO1 à 70°C/2bar d'oxygène. (c) VO2 à 70°C/3bar d'oxygène.

Ces résultats montrent donc que le modèle d'oxydation repose certes sur des hypothèses simplificatrices fortes car on le rappelle, la nature de la réaction chimique entre l'oxygène et le substrat n'est pas clairement identifiée, mais permet de modéliser de manière approchée la prise de masse globale et locale de l'éprouvette, et les gradients de propriétés en découlant. Ainsi, en première approche, on considérera ce modèle acceptable.

### V.3 Couplage

Les deux modèles de diffusion/réaction réversible pour l'humidité et irréversible pour l'oxydation ont été mis en place, identifiés et vérifiés après confrontation avec les données expérimentales issues des environnements découplés (cf. Équation 51 et Équation 52).

$$\frac{\partial C_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} = D_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\partial^2 C_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial x^2} - K_{1\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} + K_{2\text{H}_2\text{O}} a_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Équation 51}$$

$$\frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial t} = D_{\text{O}_2} \frac{\partial^2 C_{\text{O}_2}}{\partial x^2} - K_{1\text{O}_2} C_{\text{O}_2} + K_{2\text{O}_2} a_{\text{O}_2} \quad \text{Équation 52}$$

Les indices H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub> permettent de différencier les grandeurs faisant référence à l'humidité et à l'oxygène, et les paramètres du modèle identifiés pour chaque espèce prise séparément.

A présent, il convient de les appliquer conjointement pour quantifier l'écart avec les valeurs expérimentales issues de l'environnement couplé. On applique donc les paramètres précédemment définis pour les deux modèles pour une température de 70°C, une pression partielle d'oxygène de 0.21bar et une hygrométrie de 85%. La Figure 98 met en vis-à-vis les différentes courbes de prises de masse expérimentales et numériques en fonction du temps. En première partie de courbe, l'écart entre le modèle couplé et les prises de masse en environnement humide/oxydant est faible. Ensuite, après la partie linéaire de la courbe en fonction de la racine carrée du temps, l'écart se creuse et devient de plus en plus important au cours du temps de conditionnement. Comme pressenti, la somme de ces deux modèles pris séparément ne permet pas de modéliser la diffusion/réaction des deux espèces conjointement dans la résine.

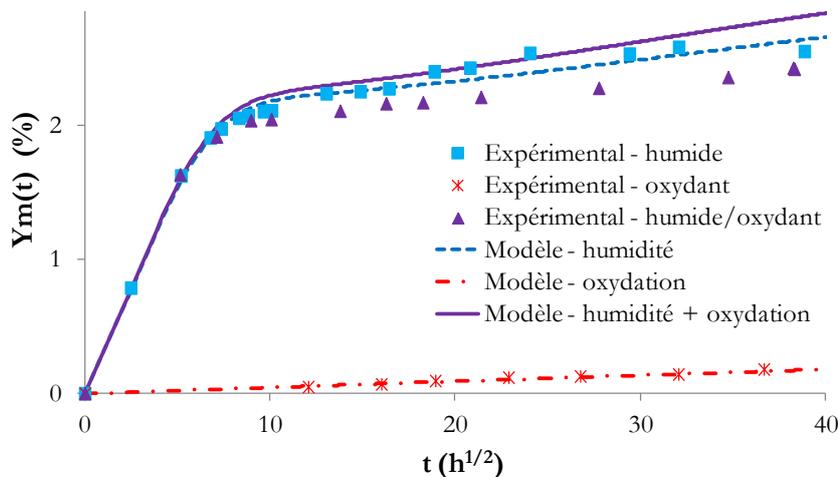


Figure 98. Courbes de masse expérimentale et numériques. Conditionnement couplé humide/oxydant (VHON), et découplés humide (VHN) et oxydant (VON).

Pour comprendre d'où provient l'écart, on calcule la différence d'évolution de masse entre le modèle et les données expérimentales au cours du conditionnement VHON, noté  $Y_{m_{diff}}(t)$ . On trace ensuite cette évolution en fonction de l'évolution de la masse d'oxygène ayant réagi avec la résine  $Y_{m_a}(t)$  modélisée à partir du conditionnement VON (cf. Figure 99). On observe que plus le pourcentage d'oxygène ayant réagi avec le substrat croît, plus l'écart entre le modèle et les résultats expérimentaux sous VHON augmente suivant une relation quasi linéaire. Il est donc possible que l'eau susceptible de se lier au substrat soit freinée par l'oxygène qui s'y greffe.

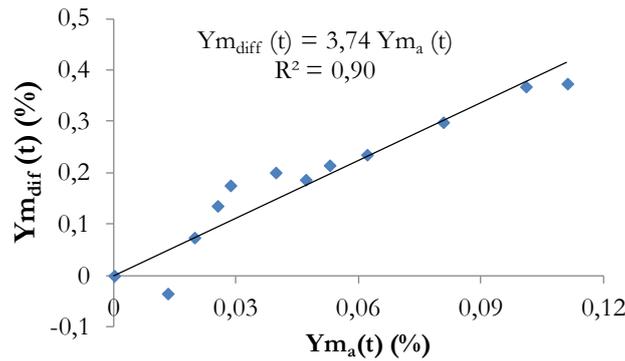


Figure 99. Différence d'évolution de masse entre le modèle et les données expérimentales au cours du conditionnement VHON en fonction de l'évolution de la masse d'oxygène ayant réagi avec la résine modélisée sous VON.

Ainsi, le modèle de diffusion/réaction d'eau et d'oxygène pourrait tenir compte des couplages décrits ci-dessous, soit entre les paramètres décrivant la réaction de l'eau avec le réseau  $K_{1H_2O}$  et  $K_{2H_2O}$  et la concentration d'oxygène greffé à la résine  $a_{O_2}$ .

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} = D_{H_2O} \frac{\partial^2 C_{H_2O}}{\partial x^2} - K_{1H_2O} C_{H_2O} + K_{2H_2O} a_{H_2O} \quad \text{Équation 53}$$

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} - K_{1O_2} C_{O_2} + K_{2O_2} a_{O_2} \quad \text{Équation 54}$$

$$K_{1H_2O} = f(a_{O_2}) \quad ; \quad K_{2H_2O} = f(a_{O_2}) \quad \text{Équation 55}$$

La dépendance de la réaction de l'eau avec le substrat au degré d'avancement de la réaction d'oxydation n'est probablement pas la seule dans ce modèle. Toutefois, après quantification du couplage par le biais de modèles phénoménologiques, il semblerait que cette dépendance ne soit pas négligeable mais au contraire nécessaire pour décrire la cinétique des espèces dans la résine à l'échelle macroscopique. Ce travail n'est cependant pas entrepris dans cette étude.

#### V.4 Ce qu'il faut retenir du modèle de diffusion/réaction

Un modèle phénoménologique de diffusion/réaction réversible de l'eau avec le polymère, basé sur les travaux de [El Yagoubi et al., 2012] a été choisi pour modéliser l'absorption d'eau dans la résine. Ne connaissant pas la nature de la réaction de l'eau avec le substrat, des hypothèses simplificatrices ont été formulées par rapport au modèle choisi. Après identification des 3 paramètres du modèle à l'aide des résultats expérimentaux (VHN), soit le coefficient de diffusion D et deux constantes de la réaction K1 et K2, celui-ci peut s'écrire comme suit, avec C et a, respectivement, la concentration d'eau qui diffuse et de diols formés :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0.016 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - 2.10^4 C + 5.10^{-4} a \quad \text{Équation 56}$$

La concentration d'eau appliquée aux bords est issue de la relation polynomiale définie dans le Chapitre III/§2. Celle mesurée dans l'éprouvette résulte alors de la somme des concentrations d'eau diffusante et de diols formés puisqu'on suppose que la réaction chimique est d'ordre 1. Après vérification de ce modèle en désorption, un écart significatif est visible en seconde partie de la courbe de séchage. L'eau qui a réagi ne ressort pas suffisamment rapidement par rapport aux résultats expérimentaux. Toutefois, ce modèle reste acceptable en première approche.

Un modèle phénoménologique de diffusion/réaction d'oxygène avec le polymère est défini de la même manière que celui en milieu humide mais en considérant la réaction chimique irréversible.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 4,3.10^{-4} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - 22,935.10^{-2} C + 1,26.10^{-1}.a \quad \text{avec} \quad \frac{\partial a}{\partial t} \geq 0 \quad \text{Équation 57}$$

La concentration d'oxygène appliquée aux bords dépend des paramètres du conditionnement suivant la relation mis en place par [Olivier, 2008]. Les profils d'indentation sont alors décrits en fonction de la concentration du produit de réaction formé a, issue des travaux de [Olivier, 2008].

$$\Delta E = 0,22049 (1 - \exp(-72,8854 a)) \quad \text{Équation 58}$$

Le comparatif entre le modèle numérique et les valeurs expérimentales donnent des résultats probants pour le suivi gravimétrique au cours du vieillissement puis en stockage sous vide ainsi que pour les différents profils d'indentation.

Comme pressenti, la somme de ces deux modèles pris séparément ne permet pas de modéliser la diffusion/réaction des deux espèces conjointement dans la résine. Les flux d'espèces sont probablement dépendant l'un de l'autre, en d'autre termes, la diffusion de l'eau est sûrement influencée par la diffusion de l'oxygène et réciproquement.

## CHAPITRE VI

### CONCLUSION

---

Avant de s'attacher à l'étude du comportement de la résine en milieu humide, celle-ci a tout d'abord fait l'objet d'analyses préliminaires à l'état sain. Le point de départ, à savoir la fiche technique du fournisseur a permis dans un premier temps d'engranger des informations sur sa composition chimique et sur son comportement global avec et sans renfort fibreux.

Pour être certain d'effectuer des éprouvettes en résine réticulées convenablement, un modèle de cuisson a été identifié à cet effet. Celui a permis de vérifier que le cycle de polymérisation préconisé par la fiche technique du fournisseur et utilisé pour fabriquer différentes pièces composites en industrie induit un degré de conversion de la réaction de plus de 90%.

Les travaux de caractérisation expérimentale de la résine RTM6 polymérisée ont ensuite été entrepris en milieu hygrothermique. Ceux-ci ont tout d'abord mis en avant le comportement fragile de la résine au cours des conditionnements humides en température. La suite de l'analyse a permis de réunir de nombreuses preuves plaidant toutes pour une combinaison de deux mécanismes de vieillissement. Le premier, très largement suspecté, est le phénomène de plastification survenant lorsque la résine est placée en milieu humide. Le second, pas soupçonné avant cette étude car intervenant à 140°C sous Tg, est le phénomène d'anti plastification orchestré par la thermo oxydation de la résine.

Pour comprendre si ces deux vieillissements interagissent entre eux ou bien s'ils progressent tous deux séparément lors du conditionnement hygrothermique, une étude complémentaire consistant à découpler ces mécanismes a été entreprise. Des systèmes de confinement ont alors été adaptés pour générer un environnement humide dénué d'oxygène, et un conditionnement contenant de l'air sec recomposé. La caractérisation de la résine en environnements découplés permet alors de mettre en évidence la présence d'un couplage complexe entre les deux phénomènes mis en jeu.

Contre toute attente, la présence du phénomène d'oxydation, non suspecté précédemment, semble atténuer l'anomalie de diffusion d'eau. La compétition entre la diffusion des deux espèces et/ou le phénomène d'oxydation modifiant chimiquement la résine localement semblent ralentir la prise de masse d'eau dans le matériau sain. Toutefois, l'oxydation préalable de la résine amplifie l'anomalie de diffusion d'eau. Le comportement mécanique macroscopique et local de la résine

après conditionnement couplé ne résulte pas de la somme des deux phénomènes pris séparément. Le couplage entre les deux mécanismes, que ce soit en diffusion d'espèces ou sur la tenue résiduelle, fait intervenir des gradients de propriétés qui dépendent des flux de matières et de leurs interactions avec le polymère.

Pour quantifier ce couplage complexe, des modèles simplifiés de diffusion/réaction réversible pour l'humidité et irréversible pour l'oxydation sont identifiés. Il est alors possible de connaître l'état des gradients de concentration d'eau et d'oxygène dans la résine en fonction du conditionnement appliqué. Cet outil est crucial pour la compréhension des mécanismes de diffusion dans le composite puisqu'elle passe par l'implémentation du comportement de la résine pure dans le modèle explicite du composite.

En sommant ces deux modèles de diffusion/réaction de l'eau et de l'oxygène, on montre une fois de plus la complexité du couplage entre les deux mécanismes et la nécessité de comprendre les réactions chimiques mises en jeu, pilotes des flux d'espèces.



# **PARTIE B**

## ***COMPORTEMENT DE LA RESINE AU VOISINAGE DES FIBRES***



## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

L'objectif industriel et scientifique étant d'appréhender le comportement en milieu humide du matériau composite, l'approche scientifique proposée ici est d'étudier le comportement des composants pour pouvoir modéliser le comportement du matériau composite en environnement humide. Connaissant à présent le comportement de la résine en milieu humide, on pourrait sous l'hypothèse d'interfaces inertes et de fibres insensibles à l'humidité, prédire le comportement du composite. Cependant, les travaux de [Buehler et Seferis, 2000; Hodzic et al., 2004; Joliff et al., 2012; Woo et Piggott, 1987], résumés dans la Partie Introduction/Chapitre II/§3, montrent l'importance de prendre en compte le rôle de l'interphase résine/fibre pour mieux appréhender le comportement du matériau composite. L'affinité entre la résine et la fibre, les produits adjuvants (ensimage, poudrage, binder...) nécessaires à la réalisation du matériau composite, ne font que renforcer la diversité des interactions chimiques entre les composants ainsi qu'entre ceux-ci et les espèces diffusantes dans le composite. C'est pourquoi il n'est pas aisé de faire une généralité des effets de l'interphase et de l'interface résine/fibre sur le processus de diffusion d'eau dans le composite. Et pour pouvoir modéliser le comportement du composite à l'échelle micrométrique, il nous faut savoir si l'on peut utiliser les propriétés du polymère déterminées précédemment. Ainsi, avant d'étudier le composite, des interrogations méritent d'être approfondies :

- Le comportement hygromécanique de la résine prise séparément est-il le même que celui de la résine noyée dans le composite ? En d'autres termes, peut-on attribuer les propriétés de la résine, identifiées précédemment, à la matrice du matériau composite ?
- Quel est le rôle des interfaces fibres/résine à l'échelle micrométrique ?

Pour tenter de répondre à ces interrogations, une approche expérimentale innovante est proposée. Celle-ci consiste à fabriquer des éprouvettes contenant un seul toron de 12.000 filaments de carbone (cf. Figure 100), permettant ensuite d'étudier, dans un premier temps, la diffusion d'espèces dans ces éprouvettes modèles, puis dans un second temps, de caractériser, à l'échelle micrométrique, les propriétés locales de la résine au bord du toron de carbone.

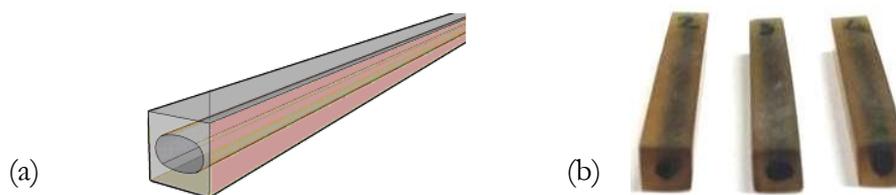


Figure 100. (a) Schématisation d'une éprouvette technologique. (b) Eprouvettes technologique avec un toron de carbone.

Le plan de marche de ce travail est donc le suivant :

Les éprouvettes sont fabricuées en utilisant les mêmes composants que le composite. Un toron de carbone isolé est noyé dans la résine puis l'assemblage est réticulé dans les mêmes conditions que les éprouvettes en résine. Ces éprouvettes contenant un toron de carbone débouchant sont ensuite séchées puis vieilles en environnements couplé humide/oxydant et découplés.

Le suivi gravimétrique de ces éprouvettes, par comparaison avec des éprouvettes de même géométrie en résine pure, permet d'étudier le processus de diffusion d'espèces dans le toron, à l'échelle macroscopique. Un modèle de diffusion basé sur la géométrie réelle des éprouvettes technologiques est alors entrepris pour compléter cette étude. Les propriétés diffusives du toron de carbone sont alors étudiées en confrontant le modèle et les résultats expérimentaux. Pour ce faire, différentes lois d'homogénéisation, issues de la littérature [Dana, 2011], sont étudiées et appliquées dans le modèle pour trouver les propriétés en diffusion du toron.

L'étude à l'échelle micrométrique, consiste, quant à elle, à étudier les propriétés mécaniques par Ultra Micro Indentation de la résine située près du toron de carbone. Le même protocole d'essai que pour la résine pure, présenté dans la Partie A/Chapitre III/§4, est employé. Dans l'éventualité où la diffusion d'espèces est favorisée par les interfaces, alors elle doit être au bord des torons, sur une zone s'étendant du toron vers l'extérieur, sur une échelle de  $10\mu\text{m}$  ([Hodzic et al., 2004; Joliff et al., 2012]). La répercussion de cette zone plus active, après de très longs temps d'exposition, pourrait être visible au-delà de  $10\mu\text{m}$  du toron, comme l'illustre la Figure 101.

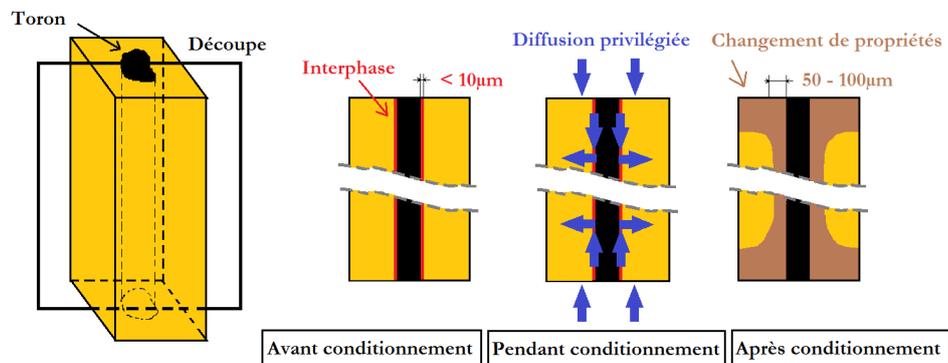


Figure 101. Représentation schématique d'une éprouvette technologique contenant un toron de carbone. Vues en coupe.  
Hypothèse sur la diffusion à l'interphase et ses répercussions après vieillissement et séchage.

Pour le vérifier, les éprouvettes sont vieilles sévèrement, puis une fine couche, normale à la direction du toron est retirée par polissage. Des essais d'Ultra Micro Indentation sont alors réalisés en partant du toron vers l'extérieur par pas réguliers. L'objectif de cette campagne est de mettre en évidence d'éventuels changements (ou gradients de propriétés) sur le bord du toron de carbone en comparaison avec les éprouvettes saines.

## CHAPITRE II

## EPROUVETTES TECHNOLOGIQUES &amp; PROTOCOLE D'ESSAI

## II.1 Fabrication des éprouvettes technologiques

Les éprouvettes modèles, ou technologiques, contenant un seul toron de carbone sont fabriquées en utilisant les mêmes composants que le composite final, c'est-à-dire la résine époxy non polymérisée approvisionnée pour la fabrication des éprouvettes en résine pure et des mèches de carbones détachées du tissu sec, et contenant 12.000 filaments (AS7 de chez [Hexcel, 2009]).

Les torons sont tendus et centrés horizontalement et verticalement dans les empreintes du moule en téflon pour éviter l'effet bilame. Du mastic est appliqué aux deux extrémités des empreintes pour permettre l'étanchéité et éviter que la résine réduise de moitié dans le moule. Après un préchauffage de 30min à 80°C pour diminuer sa viscosité, la résine est ensuite coulée dans les empreintes puis dégazée dans une étuve sous vide (30mbar) à 80°C pendant 3h comme le montre la Figure 102.

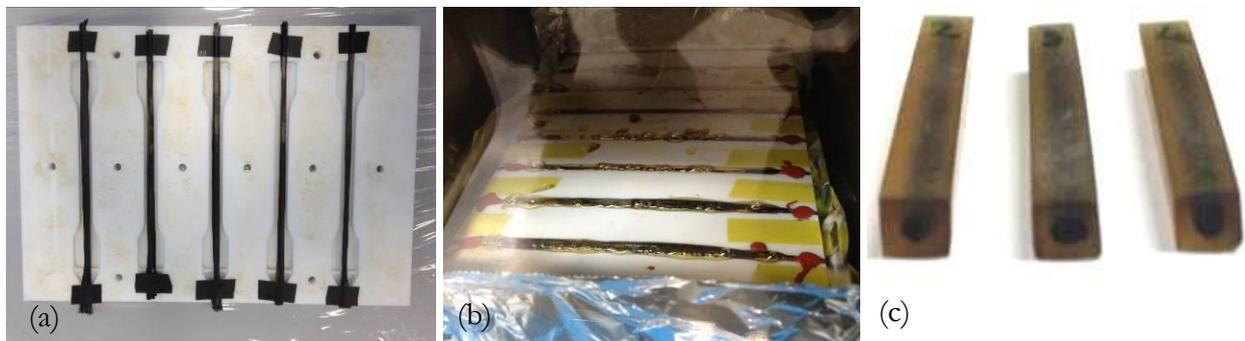


Figure 102. (a) Placement des mèches de carbone dans le moule en téflon. (b) Dégazage de la résine après coulée. (c) Eprouvettes technologiques saines.

Les éprouvettes sont réticulées dans les mêmes conditions que les éprouvettes en résine pure, c'est-à-dire dans un four ventilé pendant 2h à 180°C avec une montée en température de 2°C/min et un refroidissement inférieur à 1°C/min. Après réticulation, les barreaux sont découpés par pas de 30mm à l'aide d'un disque diamanté sur la machine Buehler Isomet 4000 puis polies au papier de 1000 pour rectification de la géométrie (3mm\*5mm\*30mm).

## II.2 Morphologie des torons dans l'éprouvette

Pour estimer le ratio entre la quantité de résine dans le toron et à l'extérieur de celui-ci, deux méthodes sont proposées :

- La première consiste à mesurer macroscopiquement la taille du toron en utilisant des photos prises à la loupe binoculaire avec un objectif de grossissement de 3.2 et un logiciel de traitement d'image (Fiji - ImageJ), comme le montre la Figure 103. De nombreux essais permettent de définir la surface moyenne du toron et celle de l'éprouvette, corrélée avec les mesures faites au pied à coulisse pour cette dernière. On obtient alors un rapport de 12% entre la surface du toron et celle de l'éprouvette.

NB : Notons que ces mesures sont valables dans un plan de l'éprouvette, normal à la direction du toron. La valeur du ratio entre les surfaces du toron et de l'éprouvette peut donc être modifiée si l'on choisit un autre plan de coupe ou une autre éprouvette.

Notons également que la définition du contour du toron est subjective (dépendante de l'opérateur) et que certaines fibres, détachées du toron ne sont pas prises en compte dans le contour pour éviter de surestimer la taille de l'interphase résine/fibre.

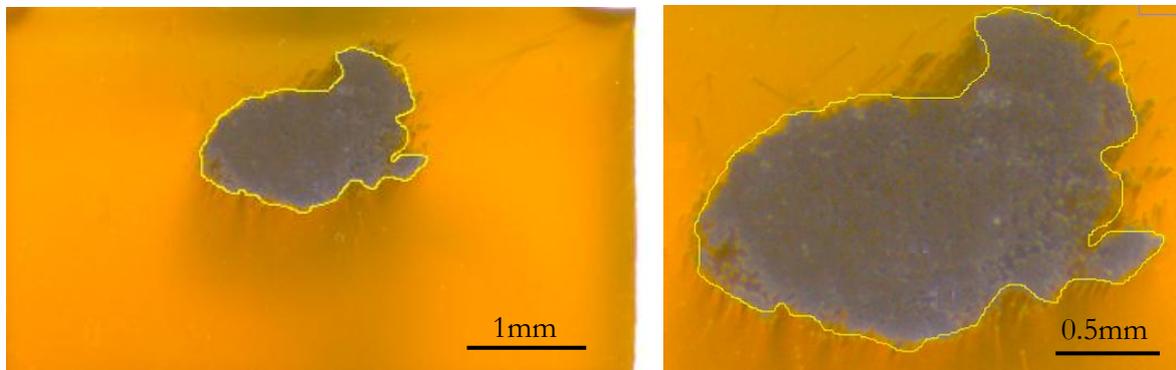


Figure 103. Photographie d'une éprouvette technologique – Vue en coupe – Loupe binoculaire.

La surface correspondant à la résine dans le toron est calculée en soustrayant la surface des 12.000 filaments de carbone à la surface du toron obtenue par mesure sur les photos. Soit une surface de  $0.45\text{mm}^2$  pour les fibres (circulaires de diamètre  $6.9\mu\text{m}$ ) et de  $1.25\text{mm}^2$  pour l'interphase, avec un taux de fibre surfacique dans le toron d'environ 27%.

Connaissant à présent la surface de résine dans le toron ( $1.25\text{mm}^2$ ) et celle à l'extérieur du toron ( $12.8\text{mm}^2$ ), le rapport entre ces deux grandeurs avoisine les 10%.

NB : Si ces deux composants (résine dans le toron et à l'extérieur du toron) ont une densité similaire, la fraction massique est équivalente à la fraction surfacique.

- La seconde méthode émet l'hypothèse que la zone d'interphase se situe autour des fibres jusqu'à une distance maximum d' $1\mu\text{m}$ , comme l'illustre la Figure 104. On supposera également que ces « enveloppes », propres à chaque fibre, n'interfèrent pas entre elles.

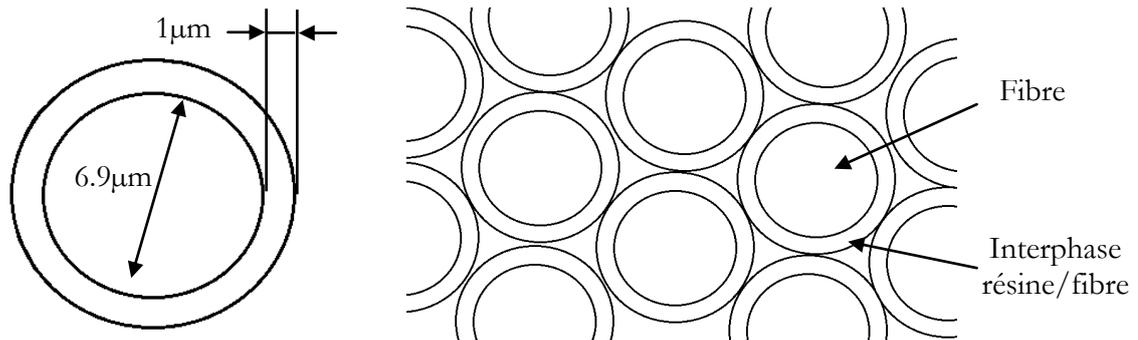


Figure 104. Schéma des fibres de carbone dans le toron avec l'interphase résine/fibre – hypothèse de travail.

La surface engendrée par ces 12.000 enveloppes est alors d'environ  $0,3\text{mm}^2$ , contre  $13,7\text{mm}^2$  pour la résine restante. Le rapport entre la surface des enveloppes et celle de la résine est donc de 2.2% environ.

Ces deux méthodes de définition de la résine dans le toron sont très différentes et engendrent des fractions surfaciques de résine, à l'intérieur par rapport à l'extérieur du toron, assez éloignés : soit 10% avec la première méthode et 2.2% avec la seconde. Toutefois, il apparaît que la part de résine dans le toron est en quantité très réduite par rapport à celle à l'extérieur du toron.

Pour évaluer la surface totale d'interface résine/fibre, au prorata de la surface de résine en contact avec l'environnement, on propose de calculer la somme des zones de contact entre les fibres et la résine. Le périmètre de la fibre de diamètre  $6.9\mu\text{m}$  est de  $0.0217\text{mm}$  environ, multiplié par la longueur de la fibre dans l'éprouvette ( $30\text{mm}$ ) on obtient une surface de contact entre la fibre et la résine de  $0.65\text{mm}^2$ . Multiplié par le nombre de fibres, on arrive à une surface totale d'échange de  $7800\text{mm}^2$  environ, contre une surface de résine en contact avec l'environnement d'environ  $510\text{mm}^2$ .

On comprend donc que la part d'interphase est assez faible dans l'éprouvette globale. Toutefois, lorsque l'on raisonne en surface d'interface résine/fibre, on remarque que celle-ci est plus de 10 fois supérieure à la taille des surfaces de l'éprouvette en contact avec l'environnement.

### II.3 Conditionnements des éprouvettes technologiques

Après fabrication, les éprouvettes sont alors séchées sous vide (30mbar) à 70°C jusqu'à stabilisation de la masse. Pour étudier la diffusion d'espèces (eau et oxygène) dans les éprouvettes technologiques, les mêmes environnements que ceux mis en place pour la caractérisation de la résine pure sont utilisés.

Le Tableau 9 fait un rappel de ces conditionnements couplé (VHON) et découplés (VHN et VON). Pour étudier le comportement de la résine au bord du toron de carbone après de sévères conditionnements, des éprouvettes technologiques ont également été placées en vieillissement oxydant accéléré (VO).

	VHON	VHN	VON	VO
Température (°C)	70	70	70	70 – 90 – 120
Humidité relative (%)	85	85	0	0
Pression (bar)	1	1	1,1	2 – 3
Taux d'oxygène (%)	21	0,2	21	100
Taux d'azote (%)	79	99,8	79	0
Pression partielle d'oxygène (%)	21	0,2	23,1	200 – 300

Tableau 9. Paramètres des conditionnements découplés.

	VO1	VO2	VO4
Température (°C)	70	70	120
Pression (bar)	2	3	2
Durée (h)	420	420	420

Tableau 10. Paramètres des conditionnements oxydants accélérés.

Trois éprouvettes de même géométrie (3mm\*5mm\*30mm) sont placées dans ces différents conditionnements et un suivi gravimétrique est réalisé suivant le même protocole que celui défini dans la Partie A/Chapitre II et III.

## II.4 Protocole de polissage couche par couche

L'objectif est de caractériser la résine au bord du toron, et de quantifier d'éventuelles modifications de propriété élastique de la résine, causées par une diffusion de matière le long de la mèche de carbone. Pour ce faire, il est proposé de caractériser la résine, à l'échelle micrométrique, en effectuant des essais de micro indentation du toron de carbone vers l'extérieur sur un plan normal à la direction des fibres.

Si les espèces diffusantes se propagent plus rapidement le long des fibres (par exemple sur une zone allant jusqu'à 10 $\mu$ m du toron), un gradient de propriétés peut être visible dans un plan normal aux fibres, comme l'illustre la Figure 105.

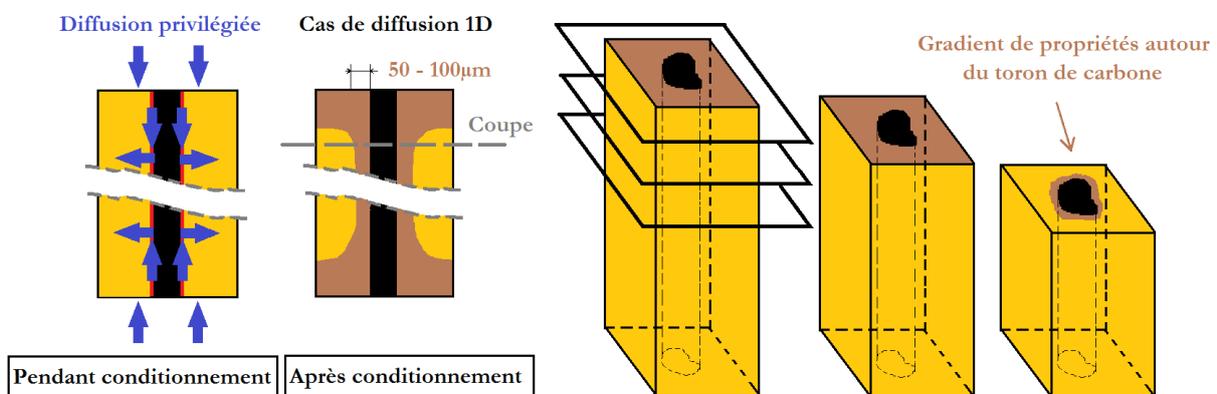


Figure 105. Représentation schématique d'une éprouvette technologique contenant un toron de carbone. Vues en coupe.

*Hypothèse sur la diffusion à l'interphase et ses répercussions après vieillissement et séchage.*

De fines couches, entre 100 et 200 $\mu$ m, perpendiculaires à la direction du toron, sont alors retirées en utilisant une polisseuse automatique. Un protocole rigoureux est nécessaire pour réaliser ce faible retrait de matière :

- Les éprouvettes sont enrobées dans une résine époxy à froid pour ne pas vieillir l'éprouvette durant cette étape. Un socle est utilisé pour maintenir les éprouvettes à la verticale dans le moule en téflon avant de couler la résine d'enrobage.
- Une fois l'enrobage durci, un drap de polissage de 1000 est utilisé pour retirer la pellicule de résine d'enrobage placée à l'extrémité de l'éprouvette (côté débouchant de l'enrobage) par frottement manuel progressif, c'est-à-dire en contrôlant régulièrement à la loupe binoculaire que l'éprouvette n'est pas atteinte. La différence de couleur entre l'éprouvette et la résine d'enrobage, et par conséquent la lumière qu'elles émettent par réflexion permettent de les différencier à l'œil nu.

- Les enrobages sont ensuite placés dans un porte-échantillon, raccordé à la polisseuse automatique (cf. Figure 106). Une force de 30N à 60N est appliquée pour assurer le contact du porte-échantillon sur le drap de polissage, tournant à une vitesse de 300tr/min. Des draps de taille de grains de plus en plus fins (1000, 2400, 4000 puis 1 $\mu$ m) sont utilisés pour faire disparaître, par la même occasion, les rayures présentes. Un polissage miroir à 1 $\mu$ m est préférable pour réaliser les essais de micro indentation.

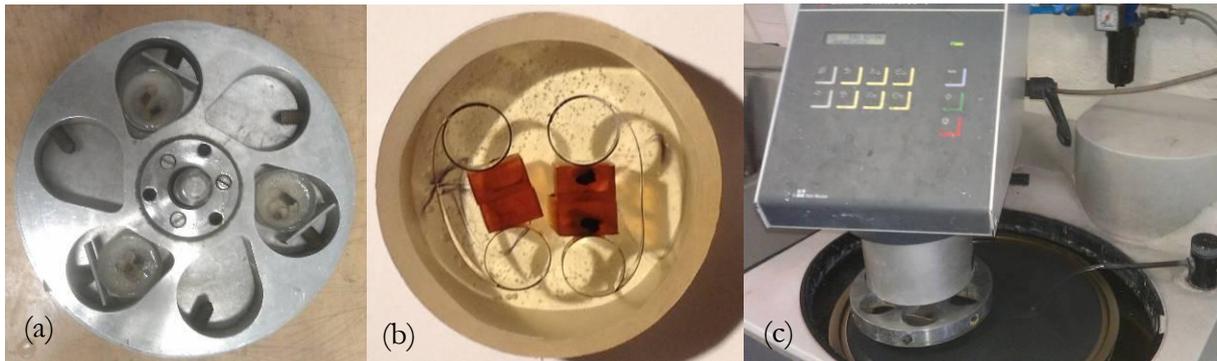


Figure 106. (a) Porte échantillon. (b) Eprouvettes technologiques enrobées et polies. (c) Polisseuse automatique.

NB : Ces réglages en polissage, permettant d'obtenir un bon compromis entre la taille de la couche retirée et la qualité du polissage (surface plane, peu de rayures...) ont fait l'objet d'une campagne d'essais croisés (force appliquée, taille de grains, sens de rotation, durée...).

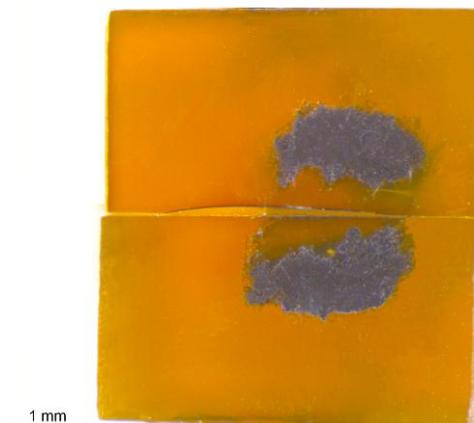


Figure 107. Eprouvettes technologiques non vieilles – géométrie 30mm\*5mm\*3mm – Vue en coupe.

Le retrait de matière engendré par le polissage est de 150 $\mu$ m environ pour les deux premières campagnes, puis 200 $\mu$ m pour la troisième. Les essais d'ultra micro indentation sont donc entrepris à 150 $\mu$ m du bord, puis 300 $\mu$ m et pour finir 500 $\mu$ m.

## II.5 Ultra Micro Indentation en bord de toron

Les propriétés locales de la résine en bord de toron sont caractérisées à l'échelle micrométrique grâce à un micro indenteur pyramidal Vickers. Le protocole d'essai, utilisé pour caractériser les gradients dus à l'oxydation sur la résine (cf. Partie A/Chapitre III/§4.1), est employé. Six lignes d'indentation sont effectuées, partant du toron de carbone vers l'extérieur, suivant une direction radiale, comme l'illustre la Figure 108.

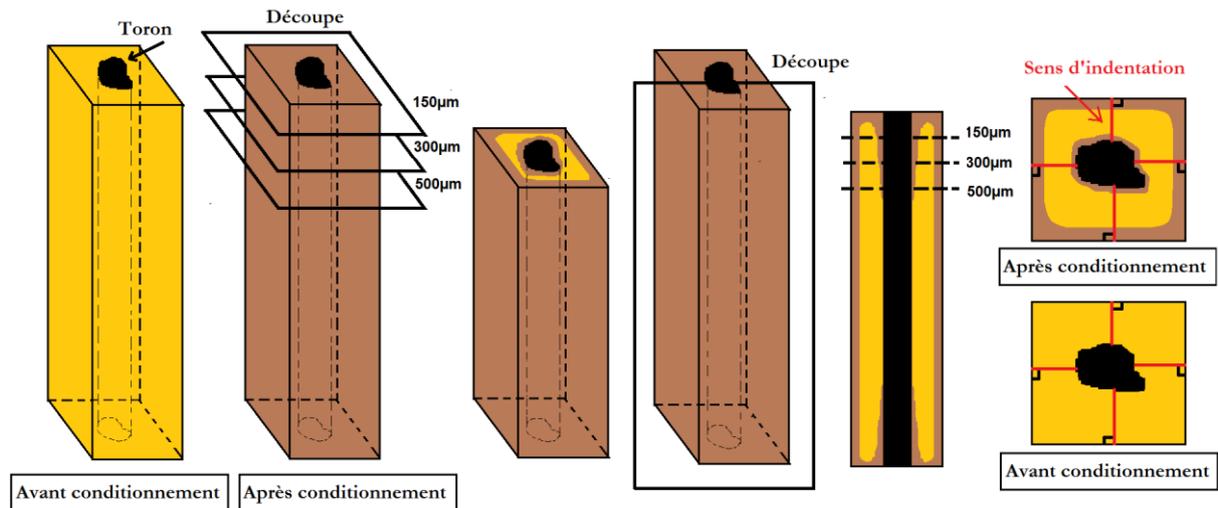


Figure 108. Schéma de découpe des éprouvettes technologiques et disposition des lignes d'indentation.

Les lignes d'indentation débutent à 5µm des fibres jusqu'à une distance de 1000µm, par pas de 10µm au début puis 20µm, 50µm et 100µm, comme l'illustre la Figure 109.

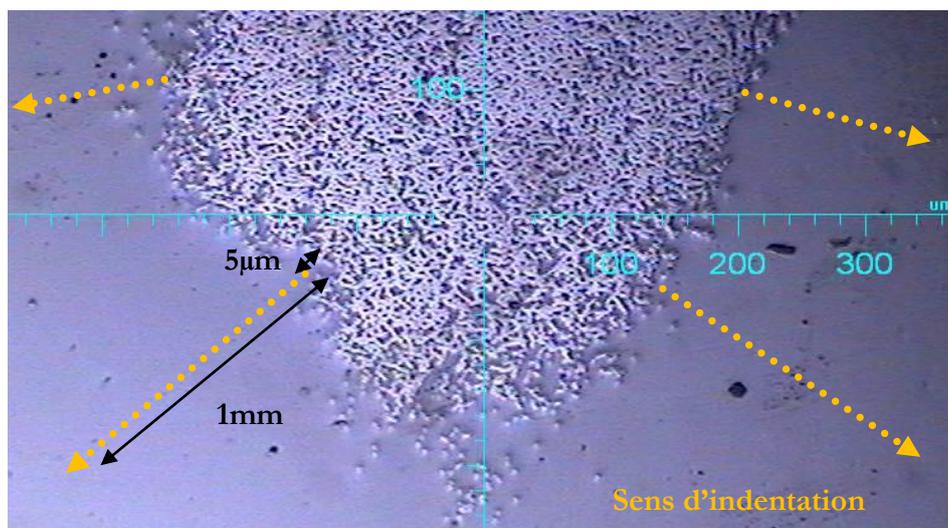


Figure 109. Lignes d'indentation du toron de carbone vers l'extérieur.

## CHAPITRE III

DIFFUSION D'HUMIDITE ET D'OXYGENE AU VOISINAGE  
DES FIBRES

## III.1 Suivi gravimétrique

## III.1.1 Sorption

Un suivi gravimétrique des différentes éprouvettes technologiques et en résine pure est effectué tout au long des vieillissements. La Figure 110 retrace l'évolution de la masse moyenne des éprouvettes en fonction du temps pour les environnements couplé humide/oxydant et découplés (humide et oxydant). Les moyennes représentées sont le résultat de trois valeurs individuelles pour les éprouvettes en résine pure et de quatre pour les éprouvettes technologiques. L'écart type est au maximum de 0.05% sur les différentes séries de mesure mais ne sera pas représenté sur la Figure 110 pour plus de clarté.

On observe une tendance similaire entre l'évolution de la masse des éprouvettes technologiques et celle en résine pure, quelque soit le conditionnement. Toutefois, les courbes correspondant aux éprouvettes technologiques se situent en dessous de celle des éprouvettes en résine. Cet effet est moins marqué pour le conditionnement oxydant puisque la variation de la masse reste dix fois plus faible qu'au cours de vieillissement humide.

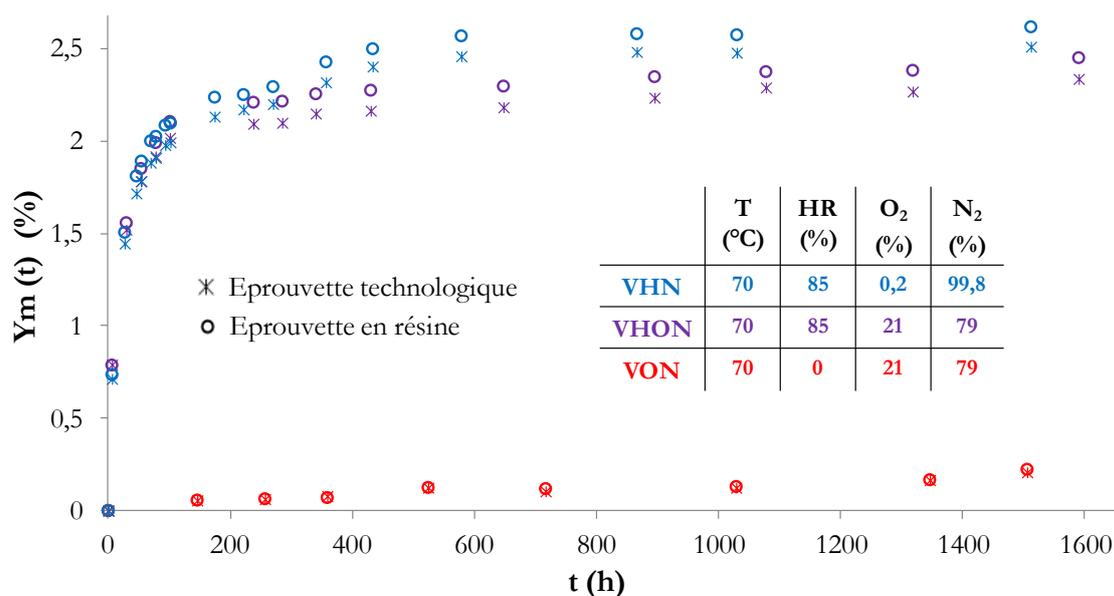


Figure 110. Evolution de la masse en fonction du temps – environnements découplés – éprouvettes technologiques et en résine pure.

Le taux de résine est moindre dans les éprouvettes technologiques par rapport à celle en résine pure à cause de la présence des fibres de carbone. La quantité d'eau, diffusant dans le polymère, est par conséquent plus faible dans les éprouvettes technologiques en faisant l'hypothèse que l'interphase, si elle existe, n'a pas d'effet sur le processus du matériau à cette échelle.

Pour le vérifier, la variation de masse des éprouvettes technologiques est ramenée à un taux de résine de 100%, par soustraction de  $Y_m(t)$  avec le taux massique de résine. La Figure 111 montre la comparaison entre l'évolution de la masse des éprouvettes en résine avec celle des éprouvettes technologiques ramenée à un taux massique de résine de 100%. On observe que l'écart entre les deux configurations d'éprouvettes est à présent négligeable (inférieur ou égale à l'écart type).

NB : Notons toutefois que la solubilité n'est pas la seule grandeur impactée par la présence des fibres, la cinétique de diffusion est également influencée par l'ajout du toron de carbone mais ne sera pas étudiée dans cette partie car elle nécessite l'utilisation d'un modèle de diffusion 3D.

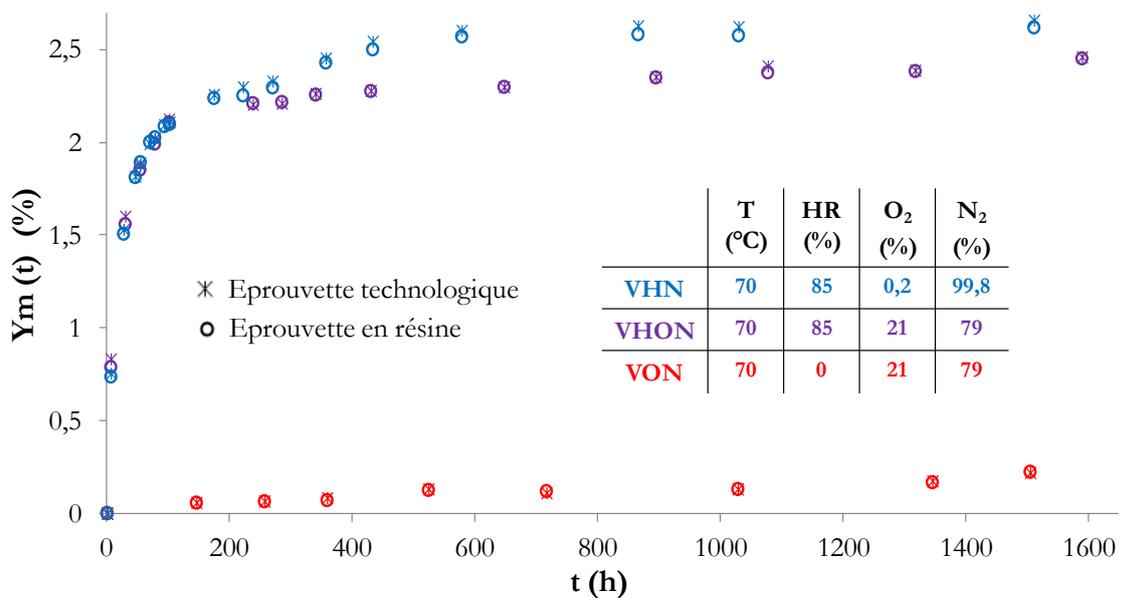


Figure 111. Evolution de la masse en fonction du temps – environnements découplés – éprouvettes technologiques ramenées à un taux de 100% de résine et éprouvettes en résine.

L'absence d'un quelconque écart entre les courbes de variation de masse des deux configurations d'éprouvette ne permet toutefois pas de tirer de conclusions sur la présence ou non de l'interphase fibre/matrice et sur son effet sur le processus de diffusion d'eau. Tout d'abord, le taux massique de fibre dans ces éprouvettes technologiques étant compris entre 5 et 8%, il est probable que le ratio interphase/résine ne soit pas suffisamment grand pour mettre en exergue l'effet de l'interphase sur le processus de diffusion d'eau à cette échelle.

### III.1.2 Désorption

Après 1500h de conditionnement humide/oxydant, les éprouvettes sont séchées sous vide à 70°C. Un suivi gravimétrique est effectué pour mesurer l'évolution de la masse au cours du temps de séchage. La Figure 112 montre l'évolution de la fraction massique des éprouvettes technologiques et en résine pure au cours du conditionnement couplé suivi du séchage. Ces courbes résultent de la moyenne de trois éprouvettes en résine pure et quatre éprouvettes technologiques. L'écart type maximum mesuré ne dépasse pas les 0.05% mais n'est pas représenté pour pouvoir distinguer clairement les deux courbes.

Comme explicité précédemment, la fraction massique correspondant aux éprouvettes technologiques est normée puisqu'elle est rapportée à un taux massique de résine de 100%.

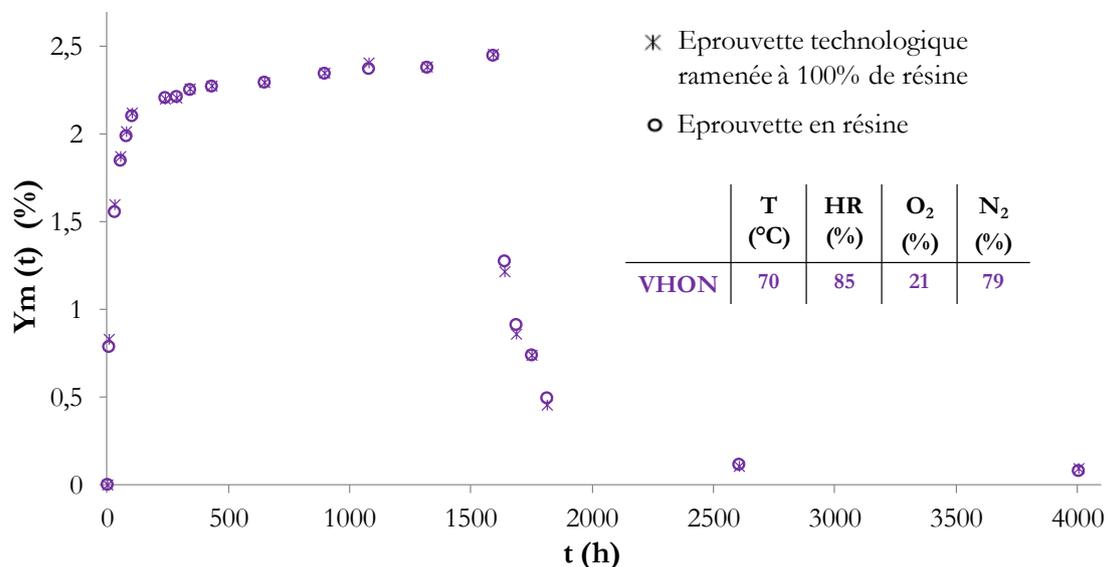


Figure 112. Evolution de la masse en fonction du temps en sorption et désorption – environnements humide/oxydant – éprouvettes technologiques ramenées à un taux de 100% de résine et éprouvettes en résine.

Sur cette Figure 112, on remarque que les fractions massiques des deux configurations d'éprouvette sont confondues au cours du temps pendant le conditionnement ainsi que pendant le séchage. Un léger écart à peine perceptible est visible lors des phases de fortes évolutions, pilotées par des gradients élevés, en début de conditionnement et de séchage. La cinétique de diffusion dans les éprouvettes en résine semble plus lente que celle dans les éprouvettes modèles, que ce soit en absorption ou en désorption. Cette singularité peut s'expliquer par la présence des fibres dans les éprouvettes technologiques induisant un léger effet sur la vitesse de diffusion.

Les suivis gravimétriques au cours du séchage vont dans le même sens que ceux établis pendant le conditionnement et confirment donc les premières conclusions.

### III.2 Modélisation homogène du toron

Il a été vu, au cours des suivis gravimétriques, qu'après avoir ramené la fraction massique d'eau dans l'éprouvette technologique à un taux massique de résine de 100%, les évolutions de masse des deux configurations d'éprouvette sont confondues. Cette première analyse est pertinente compte tenu de la faible teneur en fibre des éprouvettes modèles et du placement du toron au centre des éprouvettes. Toutefois, la présence des fibres de carbone dans la résine ne modifie pas seulement la solubilité de ces éprouvettes modèles. La cinétique de diffusion d'eau est également influencée par la présence des fibres [Boukhoulda et al., 2006; Shen et Springer, 1976; Sihm et Roy, 2011; Weitsman, 2012].

Ainsi, pour analyser plus rigoureusement l'influence du toron de carbone sur le processus de diffusion d'eau dans les éprouvettes technologiques, il convient de tenir compte de la solubilité, qui dépend du taux de fibre, mais également de l'anisotropie de la diffusion dans le toron. Pour étudier la diffusion d'eau dans ces éprouvettes anisotropes, il est nécessaire d'utiliser un modèle tridimensionnel tenant compte de la cinétique dans les trois directions et de la présence de deux composants aux propriétés de solubilité et de diffusion différentes, comme l'illustre la Figure 113.

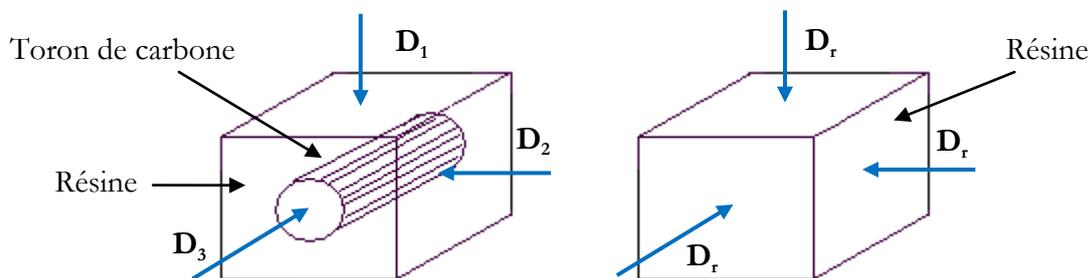


Figure 113. Schématisation de la diffusion 3D dans les éprouvettes technologiques et en résine pure.

La représentation explicite du composite, contenant les filaments de carbone, n'est toutefois pas optimale pour modéliser le comportement du composite puisqu'elle nécessite des outils particulièrement compétents et efficaces, ainsi qu'un temps de calcul considérable. C'est pourquoi, une modélisation homogène équivalente des torons de carbone est proposée dans cette étude. Comme l'illustre la Figure 114, la modélisation du toron à l'échelle mesoscopique est préférée. Cependant, les propriétés homogénéisées de diffusion d'espèces dans le toron étant pour le moment méconnues, la question auxiliaire suivante doit être étudiée :

- Quelle loi d'homogénéisation utiliser pour modéliser les propriétés en diffusion du toron dans les trois directions ?

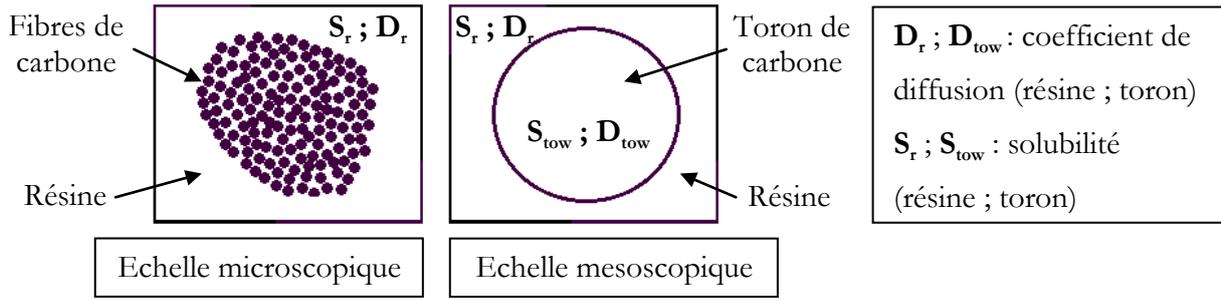


Figure 114. Schématisation des propriétés du toron en diffusion – échelles mesoscopique et microscopique.

Un modèle de diffusion est alors entrepris sur un logiciel de calcul par éléments finis (EF), Abaqus, comme suit :

- La géométrie des éprouvettes est fidèlement reproduite en effectuant un tracé du contour du toron de carbone et de l'éprouvette globale. Cette étape est importante car la géométrie du toron a une influence sur la diffusion des espèces et donc sur la cinétique de diffusion d'eau. Le périmètre est obtenu à partir des photographies des éprouvettes, comme le montre la Figure 103, Chapitre II/§2, après importation de celles-ci dans Abaqus CAE. Une fois l'esquisse terminée, l'éprouvette est extrudée d'une longueur de 15mm, soit la moitié de celle de l'éprouvette réelle (cf. Figure 115).
- La loi de Fick est employée pour calculer les flux de matière dans l'éprouvette modèle car elle permet de quantifier directement l'impact de la présence du toron sur le processus de diffusion.

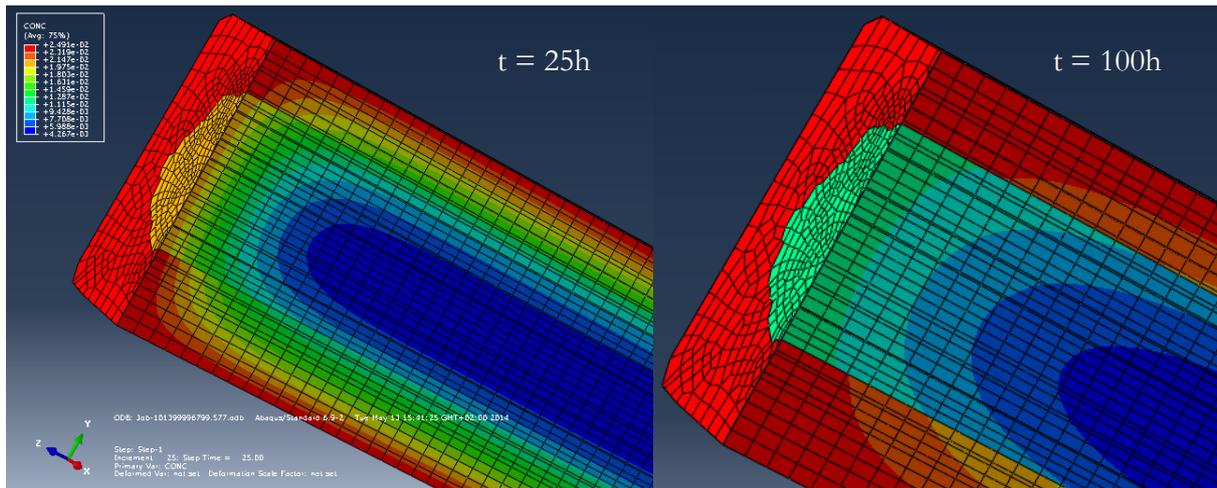


Figure 115. Modélisation EF de la diffusion d'eau dans une éprouvette technologique – Représentation fidèle du toron de carbone – Concentration d'eau au cours du temps – Diffusion Fickienne - Vue en coupe.

Le coefficient de diffusion de la résine et la concentration appliquée aux bords de l'éprouvette correspondent aux données du modèle élaboré dans la Partie A/Chapitre V.1, pour un environnement humide sans oxygène dans les mêmes conditions d'essai.

Les propriétés homogènes équivalentes du toron en diffusion étant cependant méconnues, différentes lois d'homogénéisation, issues de la littérature [Dana, 2011], sont étudiées et appliquées dans le modèle EF.

La concentration au bord ( $2.4912e-05\text{g}/\text{mm}^3$ ) est appliquée sur les six faces de l'éprouvette.

A l'interface toron/matrice, la concentration d'eau est discontinue, du moment que deux solubilités différentes sont spécifiées (ou assignées) pour le toron et la résine. Le logiciel EF (Abaqus) gère cette discontinuité par le biais de la concentration normalisée (soit la concentration d'eau divisée par la solubilité), qui est par conséquent continue à l'interface toron/résine.

Pour le reste, les paramètres du modèle sont listés dans le Tableau 11. Le maillage est constitué de 70642 éléments de type DC3D8.

NB : Le maillage spatial utilisé pour ce modèle résulte d'une étude de convergence. La taille des éléments sur les bords de l'éprouvette, en contact avec l'environnement, doivent être assez petits pour éviter une estimation incorrecte des gradients de concentration d'eau au début du conditionnement. Le maillage a également dû être raffiné autour du toron (zone contact résine/toron) pour fluidifier les échanges entre les deux composants.

	<b>Résine</b>	<b>Toron</b>
Solubilité	1	Fraction massique de résine dans le toron : 0.70
Coefficient de diffusion ( $\text{mm}^2/\text{h}$ )	$D_r : 0.016$	$D_l$ : sens fibre $D_t$ : sens transverse aux fibres <i>fonction de la loi d'homogénéisation</i>
Diffusion	Fickienne isotrope	Fickienne orthotrope
Orientation	-	Orthogonal, suivant le repère (x, y, z), un axe dans la direction du toron

Tableau 11. Paramètres du modèle EF – Diffusion d'eau dans l'éprouvette technologique.

Les propriétés du toron en diffusion sont renseignées à partir de relations d'homogénéisation issues de la littérature [Dana, 2011]. Les relations entre les coefficients de diffusion (longitudinal et transverse au toron) et le taux de fibre en volume,  $V_f$  sont présentées dans le Tableau 12.  $D_r$  correspond au coefficient de diffusion dans la résine.

	Coefficients de diffusion pour le toron de carbone	
	$D_l$ : sens longitudinal au toron	$D_t$ : sens transversal aux fibres
[Halpin et Kardos, 1976]	$D_l = V_f D_f + (1 - V_f) D_r$ $D_f = 0 \Leftrightarrow D_l = (1 - V_f) D_r$	$D_t = D_r \left( \frac{1 - V_f}{1 + V_f} \right)$
[Shen et Springer, 1976]	$D_l = D_r$	$D_t = D_r \left( 1 - 2 \sqrt{\frac{V_f}{\pi}} \right)$
[Shirell et Halpin, 1977]	$D_l = D_r$	$D_t = D_r \frac{1}{1 + V_f}$

Tableau 12. Coefficients de diffusion longitudinal et transversal en fonction du taux de fibre – relations d’homogénéisation.

Ces trois relations sont particulièrement étudiées car elles obtiennent des rapports  $D_t/D_r$  distincts, pour un même taux de fibres (cf. Figure 116). Celui du toron de carbone dans l’éprouvette technologique avoisinant les 25% - 35%, on remarque que le rapport  $D_t/D_r$  passe de 0.4 à 0.8 selon la loi employée. Dans le composite, le taux de fibres dans les torons est relativement plus important (55% à 80%), les coefficients de diffusion dans le sens transverse aux fibres,  $D_t$ , issus des différentes lois peuvent donc être encore plus distincts.

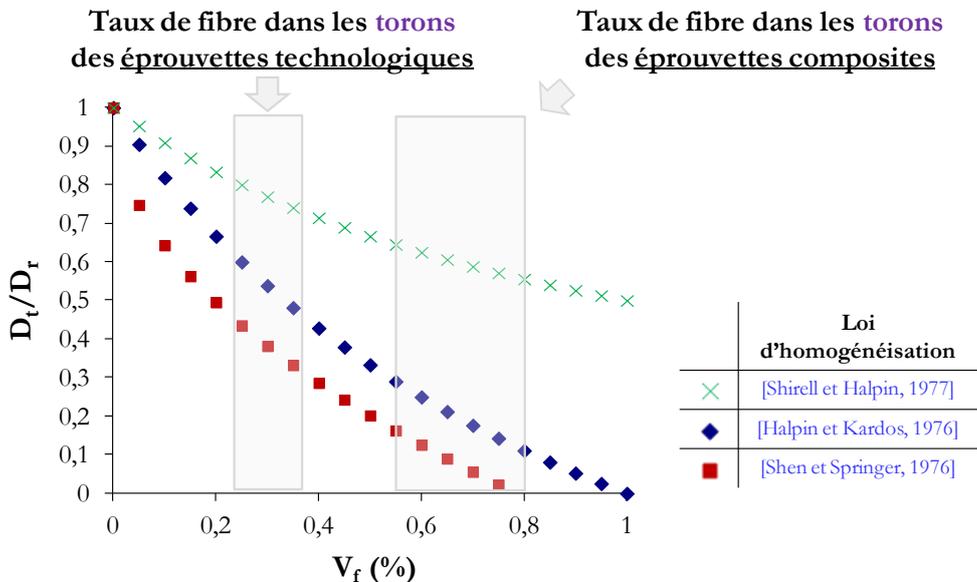


Figure 116. Rapport  $D_t/D_r$  en fonction du taux de fibre  $V_f$  pour différentes lois d’homogénéisation.

La masse d'eau, obtenue par calcul EF, est ensuite tracée en fonction du temps puis convertie en fraction massique «  $Y_m(t)$  » pour être comparée aux données expérimentales (cf. Figure 117).

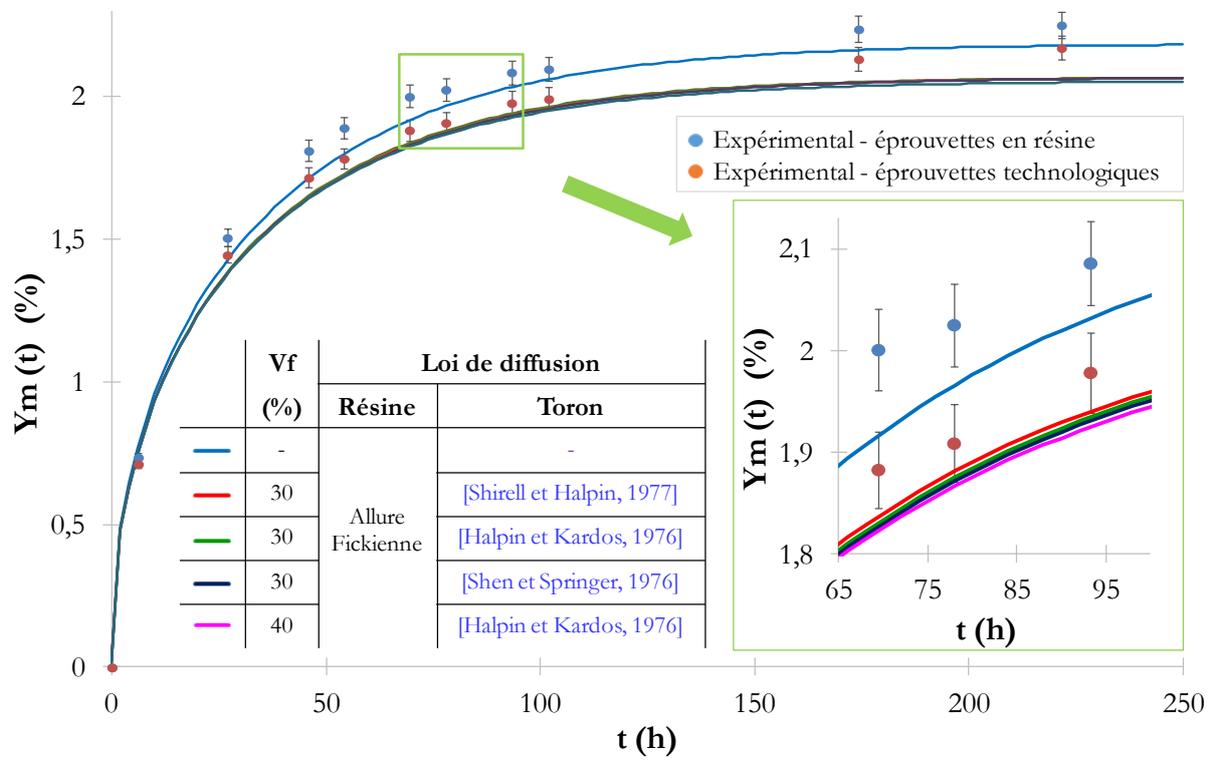


Figure 117. Evolution de la masse en fonction du temps – Données expérimentales et modélisation.

On remarque tout d'abord que le modèle est assez proche des données expérimentales que ce soit pour les éprouvettes en résine ou bien pour les éprouvettes technologiques. En effet, en utilisant une loi de Fick, sans tenir compte de l'anomalie de diffusion due à la réaction réversible entre l'eau et le substrat, l'écart entre les données expérimentales et le modèle reste acceptable pour une première étude.

Toutefois, on remarque également que les différentes relations d'homogénéisation conduisent à des résultats très proches pour le cas de la diffusion d'eau dans des éprouvettes technologiques bien que les coefficients de diffusion soient distincts. Le taux de fibres total dans ces éprouvettes est de 5% à 8%, et n'est donc probablement pas suffisamment grand pour différencier les lois d'homogénéisation appliquées au toron à l'échelle de l'éprouvette technologique.

### III.3 Synthèse et Discussion

L'étude de la diffusion d'espèces (eau et oxygène) au voisinage des fibres a été étudiée macroscopiquement par le biais d'éprouvettes modèles, contenant un toron de 12.000 filaments de carbone.

- Le suivi gravimétrique de ces éprouvettes, par comparaison avec les éprouvettes de même géométrie mais fabriquées en résine pure, a tout d'abord mis en évidence un léger écart entre les deux configurations d'éprouvettes. La courbe moyenne d'évolution de la masse au cours du temps des éprouvettes en résine pure se situe au dessus de celle correspondant aux éprouvettes technologiques.
- La quantité d'eau étant étroitement fonction de la quantité de résine dans l'éprouvette, une première analyse, consistant à normer la fraction massique d'eau en la rapportant à une fraction massique de résine de 100%, a été effectuée. Le léger écart entre les deux courbes de prise de masse s'est alors avéré négligeable une fois les courbes normées.
- Une étude a alors été entreprise pour évaluer l'ordre de grandeur de la quantité de résine au voisinage des fibres comparativement à celle plus en dehors du toron de carbone. Il apparaît que celui-ci est faible, de l'ordre de 2% à 10%, selon les hypothèses établies. Ainsi, si le processus de diffusion dans la résine près des fibres est différent de celui dans la résine pure, ces éprouvettes modèles ne permettent probablement pas de le vérifier.
- Le séchage des éprouvettes, après 1500h de conditionnement, a permis de conforter les premières conclusions. Un écart est visible sur les courbes de prise de masse, entre les deux configurations d'éprouvette, mais s'estompe après les avoir normées.  
Il faut toutefois noter qu'en début de conditionnement et de séchage, correspondant aux fortes variations de masse, et donc aux forts gradients d'humidité, une fois les courbes normées, un écart persiste entre les deux configurations d'éprouvette. La cinétique de diffusion dans les éprouvettes en résine semble plus lente que celle dans les éprouvettes modèles, que ce soit en absorption ou en désorption.
- Un modèle de diffusion 3D par éléments finis, basé sur la géométrie exacte des éprouvettes modèles, est alors entrepris pour évaluer l'influence de la présence des fibres sur la cinétique de diffusion, et non seulement la quantité d'eau dans l'éprouvette. Une représentation homogène équivalente du toron est préférée pour des questions de simplicité. Ce choix nécessite de renseigner les propriétés du toron en diffusion, en utilisant des relations d'homogénéisation qui sont fonction du taux de fibre dans le toron et de l'orientation des fibres.

Ce travail a permis de montrer que le modèle, utilisant les propriétés de diffusion Fickienne de la résine (sans la partie réaction avec le substrat) et une représentation homogène du toron agrémentée par une relation d'homogénéisation issue de la littérature, offre tout d'abord une première estimation de la cinétique de diffusion dans l'éprouvette modèle assez proche du résultat expérimental.

Cependant, les différentes relations d'homogénéisation, appliquées à l'éprouvette modèle, conduisent à des résultats similaires, bien que les coefficients de diffusion soient distincts.

Le taux de fibres dans ces éprouvettes (5% à 8%) n'est donc probablement pas suffisamment grand pour différencier les lois d'homogénéisation appliquées au toron à l'échelle de l'éprouvette technologique.

Dans des travaux futurs, les solutions suivantes pourraient être envisagées :

- Pour étudier l'influence de la présence des fibres sur le processus de diffusion, le pourcentage de résine au voisinage des fibres devrait être augmenté sans réduire la taille de l'éprouvette pour permettre un suivi gravimétrique optimal. Pour ce faire, il faut automatiquement augmenter le taux de fibres dans les éprouvettes modèles lors de la fabrication en :
  - o Incluant plus de mèches de carbone. Cette solution a été effectuée mais elle entraîne une courbure importante des éprouvettes due à l'effet bilame.
  - o Passant à une étude sur des échantillons prélevés dans des plaques composites : nappe d'UD, mat de fibres courtes disposées aléatoirement ou bien tissé équilibré.Cette dernière nécessite toutefois l'utilisation d'un modèle de diffusion 3D tenant compte de l'anisotropie de la diffusion après l'ajout des fibres, complexifiant l'analyse des flux.
- Pour déterminer les propriétés homogènes équivalentes du toron de carbone en diffusion, une autre approche numérique pourrait être envisagée. Celle-ci consiste à étudier la diffusion dans une cellule élémentaire représentative du toron, incluant des fibres placées aléatoirement et en nombre suffisant pour atteindre la fraction volumique de fibres équivalente à celle dans un toron d'un composite.

## CHAPITRE IV

# CARACTERISATION DE LA RESINE AU VOISINAGE DES FIBRES

---

L'étude de la diffusion d'espèces dans la résine au voisinage des fibres de carbone, effectuée précédemment, n'a pas permis de mettre en exergue de différence notable par rapport à la diffusion dans la résine prise séparément, à l'échelle de l'éprouvette modèle.

Une seconde étude est alors entreprise à une échelle moindre, en utilisant une caractérisation mécanique locale, pour compléter ce travail. Les propriétés élastiques de la résine située près du toron de carbone sont étudiées à l'échelle micrométrique. Dans l'éventualité où la diffusion d'espèces est significativement favorisée au bord des torons de carbone, la répercussion de cette zone plus active, après de très longs temps d'exposition, peut probablement être visible au bord du toron de carbone, à une échelle supérieure, l'échelle micrométrique.

Pour ce faire, les éprouvettes modèles vieilles sévèrement, sont enrobées et polies sur un plan normal à la direction du toron. Des essais d'Ultra Micro Indentation sont alors réalisés en partant du toron vers l'extérieur par pas réguliers.

### IV.1 Ultra Micro Indentation de la résine au bord des fibres

Les essais d'indentation sont réalisés à température ambiante et nécessitent plusieurs heures d'acquisition par éprouvette pour pouvoir effectuer au minimum six lignes d'indentation du toron. Toutefois, l'absorption d'eau dans la résine, comme démontré dans la [Partie A](#), est un phénomène réversible et en constante évolution. C'est pourquoi, seules les propriétés résiduelles après vieillissement et séchage peuvent être rigoureusement étudiées lors de ces essais.

Les éprouvettes vieilles en environnement couplé humide/oxydant sont alors séchées avant d'être testées par Ultra Micro Indentation.

#### IV.1.1 Profil de l'éprouvette en bord de toron

Avant de réaliser des essais d'indentation au bord des torons de carbone, le profil de l'éprouvette a été examiné par microscopie confocale interférométrique (MCI), grâce au Talysurf CCI 6000, développé par Taylor & Hobson.

La Figure 118 montre deux images obtenues au microscope confocal interférométrique à partir d'une éprouvette technologique non vieillie, enrobée et séchée. L'échelle en couleur permet de graduer la profondeur des fibres par rapport à la résine. On remarque que les fibres sont plus hautes que la résine d'environ  $1\mu\text{m}$ , soit la précision du polissage effectué sur cette face.

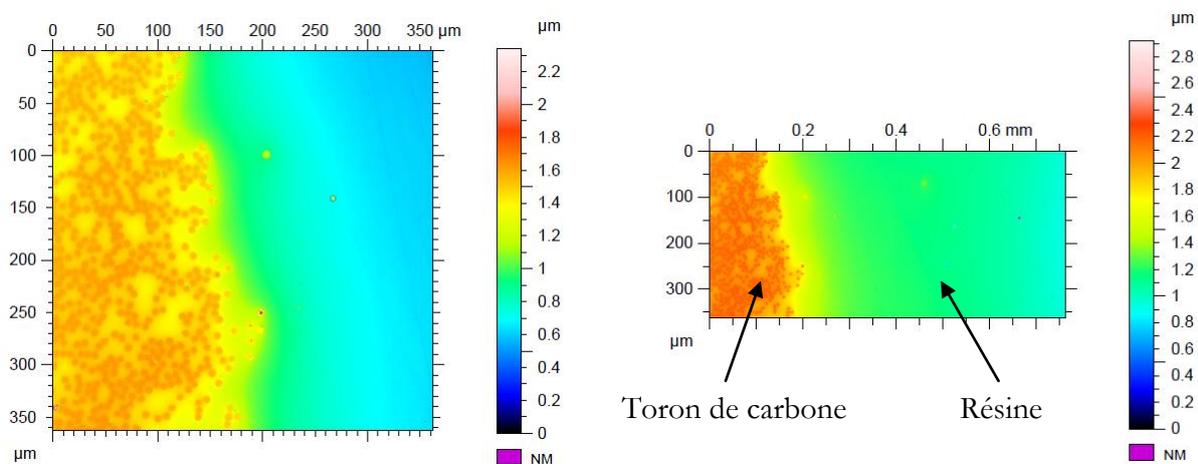


Figure 118. Eprouvette technologique – bord de toron – vue de dessus – image obtenue par MCI.

Pour plus de clarté, un profil moyen, issu de la moyenne de 90 profils distincts, est tracé et présenté en Figure 119. On observe une différence de hauteur de  $0.8\mu\text{m}$  entre la résine et la fibre.

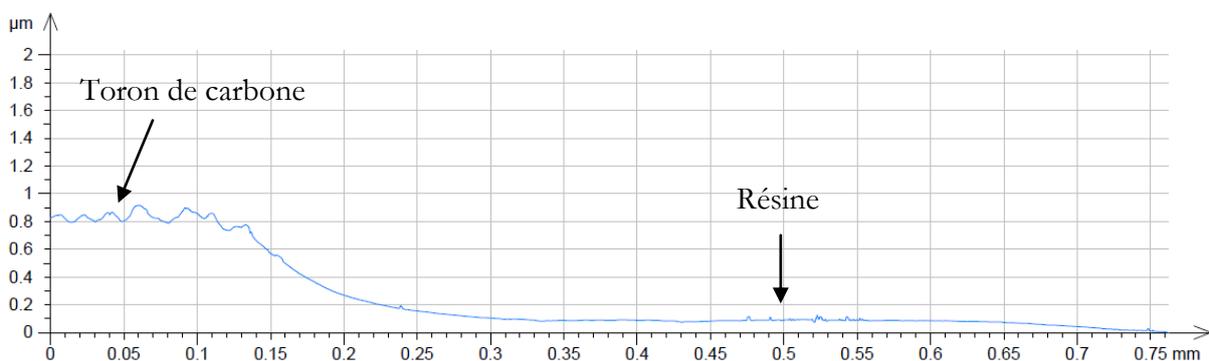


Figure 119. Profil de l'éprouvette technologique en bord de toron – données issues du microscope confocal interférométrique.

D'autre part, on remarque que la transition entre le palier de la résine et celui du toron est progressive, s'étalant sur une zone d'environ  $250\mu\text{m}$ . La pente est alors calculée en utilisant les

données du profil moyen. Il apparaît que l'angle maximum décelé sur cette pente est de 2.2 degrés. La profondeur de l'empreinte de l'indenteur étant d'environ  $1\mu\text{m}$ , pour une force imposée de 5mN, la variation de hauteur entre les fibres et la résine est considérée négligeable et justifie l'utilisation de ce moyen d'essai pour caractériser localement la résine près des fibres.

#### IV.1.2 Profils d'indentation couche par couche

Une des éprouvettes technologiques vieilles sévèrement, soit 4700h en environnement couplé humide/oxydant à  $70^\circ\text{C}$  et 85%HR a été choisie pour effectuer des profils d'indentation couche par couche (cf. Figure 120).

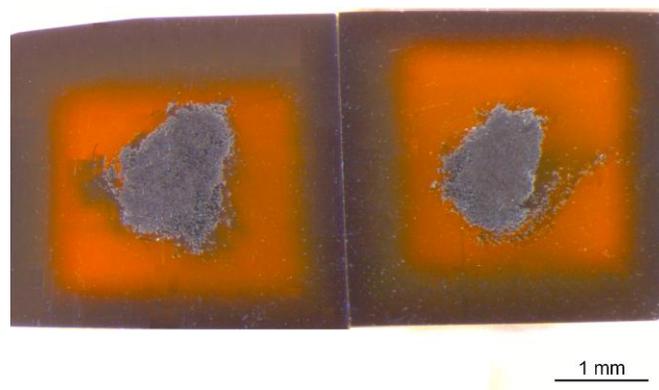


Figure 120. Eprouvettes technologiques – géométrie  $20\text{mm} \times 3\text{mm} \times 3\text{mm}$  – Vue en coupe. Vieillie humide sous oxygène (VHON) à  $70^\circ\text{C}/85\%\text{HR}$  pendant 4700h puis séchée.

Le profil d'indentation partant d'une distance de  $5\mu\text{m}$  des fibres jusqu'au bord de l'éprouvette est visible en Figure 121. Les courbes de haut en bas représentent les modules d'indentation de la résine de la première couche ( $160\mu\text{m}$ ) jusqu'au centre de l'éprouvette, correspondant à une découpe à mi hauteur de celle-ci.

On observe un gradient de propriétés significatif sur le bord de l'éprouvette pour un retrait de matière de  $300\mu\text{m}$  et  $520\mu\text{m}$ , le retrait à  $160\mu\text{m}$  n'ayant pas été effectué jusqu'au bord de l'éprouvette. Près des fibres, une légère augmentation du module est perceptible à une distance de  $5\mu\text{m}$  du toron, voir jusqu'à  $10\mu\text{m}$  pour certaines courbes, quelque soit le retrait de matière effectué.

Dans les conditions d'essai choisies pour cette étude, on considère que les empreintes d'indentation doivent être au centre d'une zone homogène, circulaire d'un rayon de  $10\mu\text{m}$ - $15\mu\text{m}$ .

Le module des fibres de carbone étant beaucoup plus élevé que celui de la résine (facteur entre 10 et 30), il est évident que l'indentation effectuée à  $5\mu\text{m}$  des fibres est influencée par la réponse de la fibre.

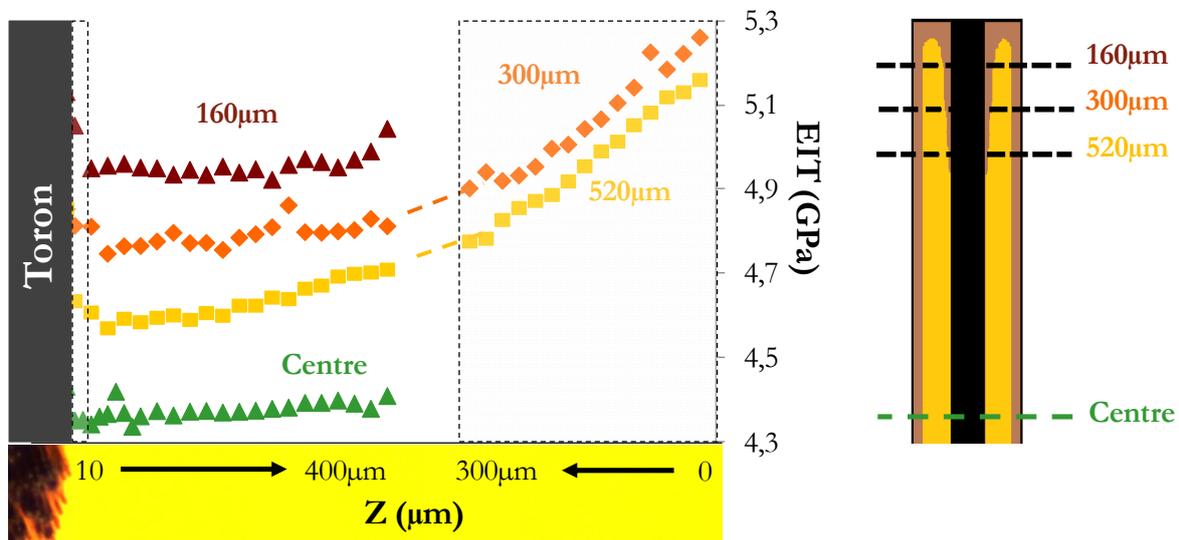


Figure 121. Module d'indentation du toron de carbone vers l'extérieur – Couche par couche dans l'épaisseur.

Toutefois, la taille des gradients de propriétés, visibles au bord de l'éprouvette étant bien supérieure à  $10\text{-}15\mu\text{m}$  (de l'ordre de  $300\text{-}500\mu\text{m}$  et  $0.4$  à  $0.6\text{GPa}$ ), il est clair que si un gradient de propriétés était présent au bord du toron, il s'étendrait sur une distance supérieure à  $10\mu\text{m}$  du toron.

#### IV.1.3 Profil d'indentation – confrontation des différents environnements

Pour vérifier que les observations faites au cours des essais d'indentation sur l'éprouvette vieillie 4700h en environnement couplé ne sont pas propres à l'éprouvette testée, d'autres essais ont été entrepris. Une fine couche d'environ  $250\mu\text{m}$  a été retirée des éprouvettes vieilles 1500h dans les environnements couplé humide/oxydant (VHON) et découplés humide (VHN) et oxydant (VON). La Figure 122 montre le profil d'indentation du bord du toron de carbone jusqu'au bord de l'éprouvette pour les environnements VHON, VON et VHN comparativement à celui obtenu au centre d'une éprouvette saine.

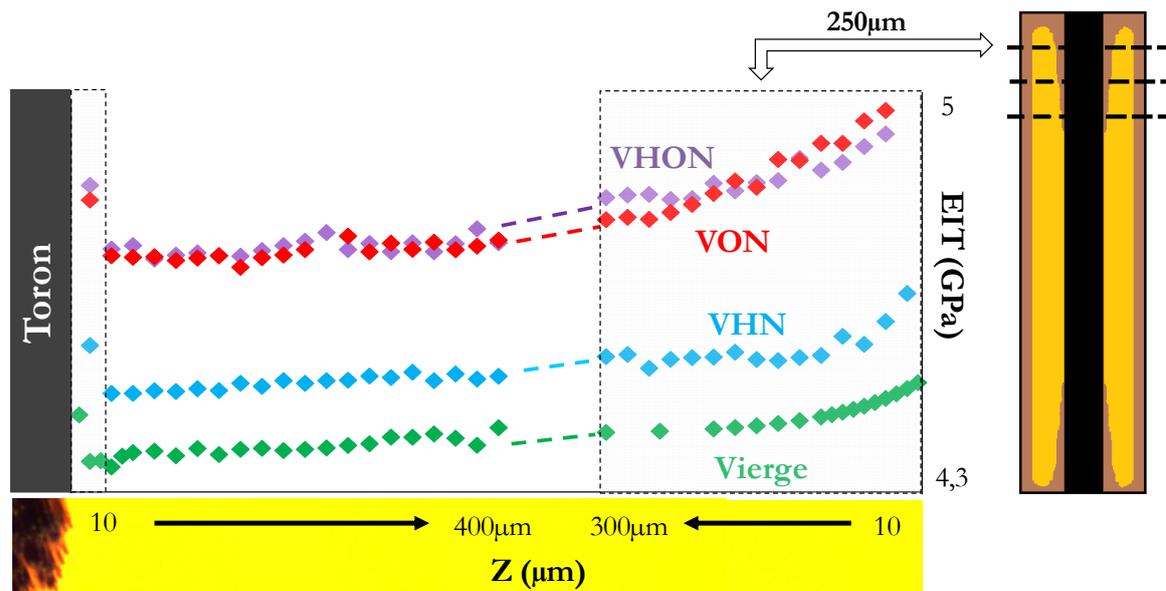


Figure 122. Module d'indentation du toron de carbone vers l'extérieur – première couche à  $250\mu\text{m}$  – environnements découplés et couplé humide/oxydant.

On observe tout d'abord que les quatre courbes, correspondant aux quatre profils d'indentation ont une tendance similaire. Toutefois, une hiérarchie est visible entre ces quatre profils d'indentation. Ceux correspondant à un environnement sous oxygène (VHON et VON) se situent au dessus du profil obtenu après vieillissement humide sans oxygène, lui-même légèrement plus haut que celui de l'éprouvette saine. Rappelons que les éprouvettes ont été séchées après conditionnement et que seules les propriétés résiduelles, après extraction des solvants, sont analysées. Les profils d'indentation obtenus sur les éprouvettes vieilles en environnement oxydant se situent donc dans une zone oxydée de part et d'autre du toron.

On remarque également la présence d'un gradient de propriétés au bord de l'éprouvette, pour les celles vieilles en environnement humide/oxydant et oxydant, du fait de la tridimensionnalité du mécanisme d'oxydation. Une légère augmentation de module est toutefois visible sur le bord de l'éprouvette vieillie humide sans oxygène, mais reste du même ordre de grandeur que celle visible sur l'éprouvette saine.

Au bord du toron, quelque soit le conditionnement effectué, le module d'indentation est légèrement plus élevé à une distance de  $5\mu\text{m}$  et  $10\mu\text{m}$  des fibres. Passée cette distance, le module s'aligne avec le reste des données obtenues pour la résine au cœur de l'éprouvette, sur une distance d'au minimum  $400\mu\text{m}$ . Ainsi, il semblerait que cette hausse de module visible à moins de  $10\mu\text{m}$  de la fibre, et d'intensité équivalente tous conditionnements confondus, soit essentiellement due à la présence des fibres.

## IV.2 Observations optiques des éprouvettes technologiques

Après conditionnement et séchage, les éprouvettes ont été photographiées à la loupe binoculaire avec un grossissement de 1.6. La Figure 123 et la Figure 124 montrent la vue en coupe des éprouvettes technologiques non vieilles, vieilles humides en environnement couplé, vieilles humides en environnement humide seul et vieilles sous air sec recomposé pendant 1500h puis séchées. L'éprouvette (a) de la Figure 123 a été découpée à mi-hauteur alors que pour les éprouvettes (b) de la Figure 123 et (a) et (b) de la Figure 124, une couche de 250 $\mu$ m environ a été retirée.

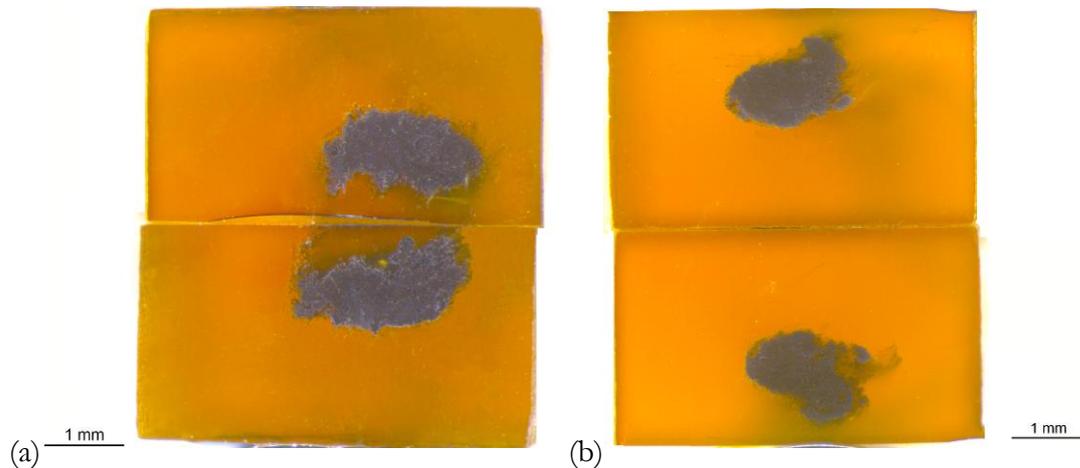


Figure 123. Eprouvettes technologiques – géométrie 30mm\*5mm\*3mm – Vue en coupe. (a) Non vieilles. (b) Vieilles humides sans oxygène (VHN) à 70°C/85%HR pendant 1500h puis séchées.

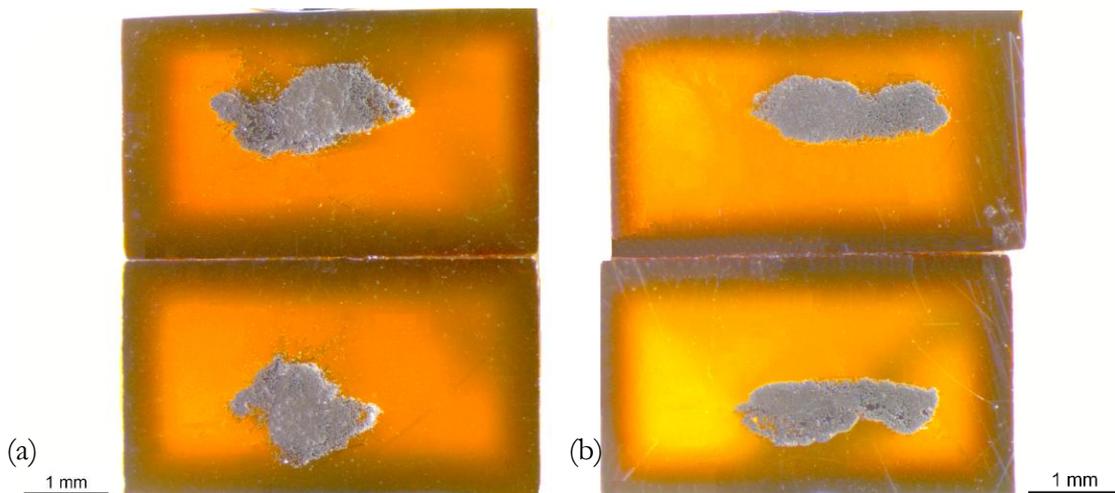


Figure 124. Eprouvettes technologiques – géométrie 30mm\*5mm\*3mm – Vue en coupe. (a) Vieilles humides sous oxygène (VHON) à 70°C/85%HR/1500h et séchées. (b) Vieilles sous air sec (VON) à 70°C/1500h.

On observe un gradient de couleur de  $300\mu\text{m}$  –  $400\mu\text{m}$  environ, sur les bords des éprouvettes vieilles sous oxygène (VHON et VON), alors qu'aucun gradient de couleur n'est constaté sur l'éprouvette vieillie humide sans oxygène (VHN). Ces résultats vont dans le même sens que les essais d'ultra micro dureté réalisés précédemment.

Aucun gradient de couleur ne semble toutefois visible au bord du toron de carbone. Pour le vérifier, cette zone a été observée en utilisant un grossissement de 6, comme le montre par exemple la Figure 125. On remarque que la couleur de la résine est inchangée à proximité des fibres, que ce soit autour de fibres détachées du toron ou bien à proximité de celui-ci.

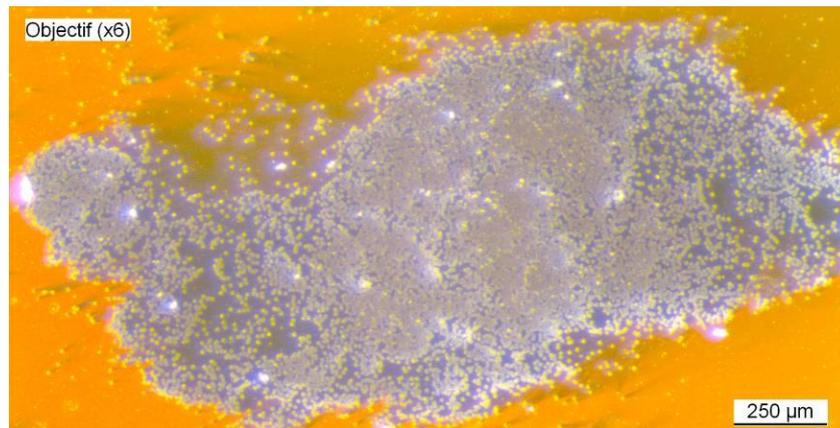


Figure 125. Eprouvettes technologiques – géométrie  $30\text{mm} \times 5\text{mm} \times 3\text{mm}$  – Vieillie humide sous oxygène (VHON) à  $70^\circ\text{C}/85\%\text{HR}$  pendant  $1500\text{h}$  puis séchée – Vue en coupe et grossissement X6.

Les éprouvettes technologiques vieilles plus sévèrement, sous environnement oxydant accéléré (VO1 et VO4), ne présentent pas de gradient de couleur au voisinage du toron, après avoir retiré une fine couche de matière de  $250\mu\text{m}$  -  $300\mu\text{m}$  environ (cf. Figure 126).

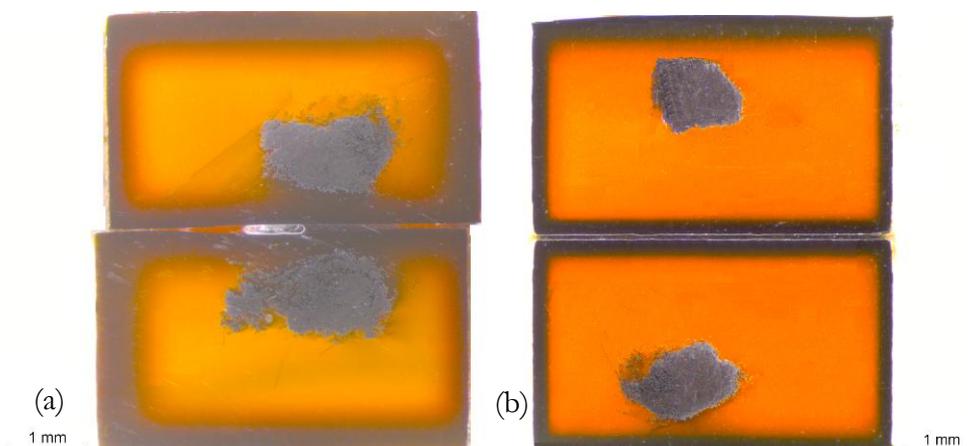


Figure 126. Eprouvettes technologiques – géométrie  $30\text{mm} \times 5\text{mm} \times 3\text{mm}$  – Vue en coupe. (a) Vieillie sous oxygène pure (VO1) à  $2\text{bar}$  et  $70^\circ\text{C}$  pendant  $195\text{h}$ . (b) Vieillie sous oxygène pure (VO4) à  $2\text{bar}$  et  $120^\circ\text{C}$  pendant  $420\text{h}$ .

### IV.3 Synthèse et Discussion

La caractérisation de la résine au voisinage des fibres a été effectuée à l'échelle micrométrique, par le biais d'essais d'ultra micro indentation sur les éprouvettes technologiques, contenant un toron de 12.000 filaments de carbone.

- Le profil des éprouvettes après polissage au micromètre est contrôlé par microscopie confocale interférométrique. On relève un écart de 0.8 $\mu$ m entre la hauteur du toron de carbone et celle de la résine, en faveur des fibres, soit la tolérance du polissage appliqué. Le passage entre le palier des fibres et celui de la résine étant progressif, avec une pente maximum mesurée de 2 degrés, le protocole de polissage a été jugé acceptable pour effectuer des micro indentations en bordure du toron.
- Les profils d'indentation, relevés à partir d'une distance de 5 $\mu$ m des fibres de carbone jusqu'au bord de l'éprouvette, sur un plan situé à 160 $\mu$ m, 300 $\mu$ m et 500 $\mu$ m du sommet d'une éprouvette vieillie 4700h en environnement couplé et séchée, n'ont pas permis de mettre en évidence une modification significative du module d'indentation à l'échelle micrométrique.
- Les profils d'indentation obtenus sur des éprouvettes vieilles dans des environnements différents (couplé humide/oxydant et découplé : humide et oxydant) sur un plan de coupe à 250 $\mu$ m du sommet des éprouvettes montrent une allure similaire au voisinage des fibres. Une faible augmentation du module est visible à une distance de 5 $\mu$ m et 10 $\mu$ m des fibres. Celle-ci est du même ordre de grandeur que ce soit sur les éprouvettes vieilles oxydées, que sur celle vieillie humide sans oxygène et séchée, et sur celle non vieillie découplée à mi-hauteur. Cet effet visible à une distance inférieure à 10 $\mu$ m des fibres est, par conséquent, probablement uniquement dû à l'effet du module des fibres de carbone sur le module d'indentation.

Toutefois, la taille des gradients de propriétés, visibles au bord de l'éprouvette étant bien supérieure à 10-15 $\mu$ m (de l'ordre de 300-500 $\mu$ m et 0.4 à 0.6GPa), si un gradient de propriétés était présent au bord du toron, il s'étendrait probablement sur une distance supérieure à 10 $\mu$ m du toron.

- Les observations optiques de ces éprouvettes modèles montrent un gradient de couleur sur les bords des éprouvettes vieilles sous oxygène mais aucune modification de la couleur au voisinage des fibres. Elles confirment donc les constatations faites lors des essais de micro indentation.

## CHAPITRE V

### CONCLUSION

---

Une étude expérimentale à l'échelle du toron de carbone a été entreprise. Des éprouvettes modèles contenant une seule mèche de 12.000 filaments ont été élaborées par moulage au contact suivant le même protocole que les éprouvettes en résine pure. La fraction volumique de résine au voisinage des fibres par rapport à celle considérée éloignée est estimée inférieure à 10%. Toutefois, lorsque l'on raisonne en surface d'interface résine/fibre, celle-ci est plus de 10 fois supérieure à la taille des surfaces de l'éprouvette en contact avec l'environnement.

L'étude de la diffusion d'espèces (eau et oxygène) au voisinage des fibres a été étudiée macroscopiquement. Seul un léger écart de variation de masse est visible entre les deux configurations d'éprouvettes (avec et sans toron) en présence de forts gradients d'humidité. Cette différence de cinétique de diffusion pouvant résulter de l'influence de la présence des fibres, un modèle de diffusion d'eau basé sur la représentation explicite de l'éprouvette a été effectué pour y répondre. Les propriétés en diffusion du toron sont renseignées à partir de relations d'homogénéisation. Le léger écart en diffusion semble donc fonction de la présence du toron. Mais les différentes relations d'homogénéisation mènent à des résultats similaires pour l'éprouvette modèle. Il est donc difficile d'en choisir une pour la modélisation du composite.

La caractérisation du comportement mécanique local de la résine est alors entreprise à l'aide des éprouvettes modèles en effectuant des micro indentations du bord du toron de carbone vers l'extérieur. En effectuant ces essais couche par couche du bord en contact avec l'environnement vers le cœur du matériau, aucun gradient de propriétés n'est mesuré au bord des fibres à partir d'une distance de 10-20 $\mu$ m, contrairement au bord en contact avec l'environnement.

Par conséquent, à l'échelle micrométrique, le comportement de la résine au bord des fibres semble équivalent à celui de la résine pure. La modélisation du composite peut donc être entreprise à cette échelle en tenant compte du comportement de la résine et des fibres pris séparément.

# **PARTIE C**

***COMPORTEMENT HYGRO THERMO  
OXYDO MECANIQUE DU  
COMPOSITE***



## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

---

Après avoir étudié le comportement de la matrice et de la résine au voisinage des fibres en milieu humide/oxydant, il convient d'évaluer celui du matériau composite. La finalité de ces travaux s'articule donc en trois points qui consistent à :

- Etudier, analyser et comprendre les mécanismes de vieillissement intervenant à l'échelle du composite par comparaison avec ceux rencontrés sur la résine seule et l'interface mesoscopique.
- Quantifier et modéliser la diffusion d'espèces à l'échelle du composite en utilisant les travaux effectués sur la résine seule.
- Caractériser le comportement mécanique macroscopique du matériau après vieillissement humide/oxydant, à l'échelle d'un ou plusieurs motifs élémentaires répétitifs (MER) de la structure.

Le matériau composite de l'étude est tout d'abord présenté explicitement, en détaillant ses composants, l'architecture du renfort et son empilement. L'accent est mis sur la représentation géométrique et schématique de son plus petit motif le composant. Ce dernier est ensuite utilisé pour définir la taille optimale des éprouvettes de diffusion et d'essais mécaniques. La présentation du matériau s'achève avec la description de la fabrication des plaques composites par procédé RTM (Resin Transfert Molding).

La diffusion d'humidité et d'oxygène est ensuite explorée à l'échelle du motif élémentaire répétitif du composite et de multiples de celui-ci. Le processus de diffusion d'espèces est tout d'abord étudié par comparaison avec celui observé sur la résine seule. Le composite est placé en environnements couplé et découplés. L'évolution de la masse des éprouvettes est mesurée de la même manière que pour la résine seule dans la [Partie A](#) et permet d'étudier les mécanismes mis en jeu à l'échelle du composite. Dans un second temps, le suivi gravimétrique d'échantillons composites de différentes géométries choisies avec précaution met l'accent sur l'influence de l'orientation des torons et de l'empilement du renfort tissé 2D sur le processus d'absorption d'eau dans le matériau composite.

Un modèle numérique est entrepris en utilisant une représentation explicite du motif du tissé via le logiciel Texgen qui est ensuite maillé sous forme de voxels et soumis à un calcul de diffusion par éléments finis (EF). Les propriétés de la résine en diffusion sont renseignées grâce au modèle défini dans le Partie A/Chapitre V. Aucune distinction n'est faite entre le comportement de la résine au voisinage des fibres et celui de la résine seule, suite aux conclusions établies à l'échelle micrométrique dans la Partie B. L'interphase résine/toron n'est donc pas renseignée.

Cette modélisation permet ainsi d'alimenter la discussion au sujet de l'influence du renfort sur la cinétique de diffusion macroscopique du matériau, par rapport à celle dans la résine, et d'estimer assez fidèlement la diffusion d'eau dans le composite à travers les notions établies sur la résine pure dans la Partie A.

Un modèle de diffusion Fickienne orthotrope, basé sur une représentation « homogène équivalente » du MER peut alors être mené pour décrire macroscopiquement la cinétique d'absorption d'eau de matériaux fabriqués à partir d'empilements différents.

Le comportement macroscopique du composite après conditionnement humide couplé ou non est enfin examiné. Le pli élémentaire est testé en traction dans le sens des mèches de chaîne et de trame. Pour un composite UD, dans ce sens, il est usuel de considérer que le comportement du matériau composite reflète celui des fibres. Toutefois, dans le cas de renforts tissés, la courbure des mèches, située au niveau des points de liage du motif, zone de chevauchement de la trame avec la chaîne, complexifie la réponse du matériau dans cette direction. C'est pourquoi, les essais effectués dans la direction des mèches apportent des éléments de réponse quant à l'influence du comportement de la résine vieillie humide ou non sur le comportement d'un composite tissé dans les sens chaîne et trame.

Le comportement du composite est ensuite étudié par le biais d'essais de traction monotone à 45° par rapport à l'orientation des mèches du tissu, après vieillissements. L'intérêt est de mettre en exergue le rôle de la résine vieillie sur le comportement anisotrope.

Pour terminer, la température de transition vitreuse de la résine dans le composite est mesurée par analyse mécanique dynamique (DMA). L'effet des différents vieillissements humide, oxydants couplés ou non, sur la T<sub>g</sub> est étudié.

## CHAPITRE II

## MATÉRIAU COMPOSITE DE L'ÉTUDE

## II.1 Composants, architecture du renfort et empilements

Comme explicité dans la Partie A, la matrice du matériau composite est la résine RTM6 de chez [Hexcel, 2010]. La fibre de carbone fabriquée par le même fournisseur [Hexcel, 2009], nommée AS7 fait partie de la classe des « hautes résistances ». La section des fibres est circulaire de diamètre  $6,9\mu\text{m}$ . La préforme utilisée pour fabriquer les pièces de structure, de référence HexForce® 48502 XD1200, est un tissu 2D satin de 5 (cf. Figure 103) composé de mèches de 12.000 filaments de carbone, soit 12K, non poudré, de grammage  $500\text{g}/\text{m}^2$ . L'épaisseur d'un pli est de  $0,47\text{mm}$ .

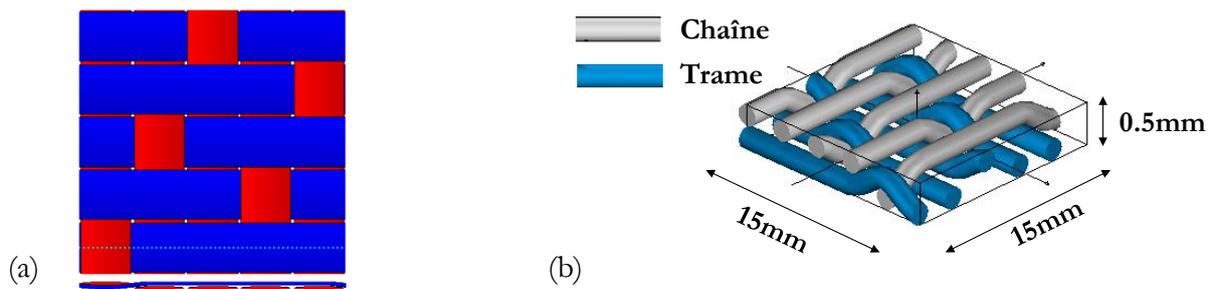


Figure 127. Motif élémentaire du tissu satin de 5 (a) en vue de dessus et de profil (b) en vue 3D (Texgen®).

Le motif élémentaire du tissu étant composé de 5 mèches dans le sens trame et chaîne et comme la résine est considérée isotrope, le matériau composite peut être décrit comme une succession de Motifs Elémentaires Répétitifs (MER). La géométrie du MER est de  $15\text{mm} \times 15\text{mm}$  (cf. Figure 128).

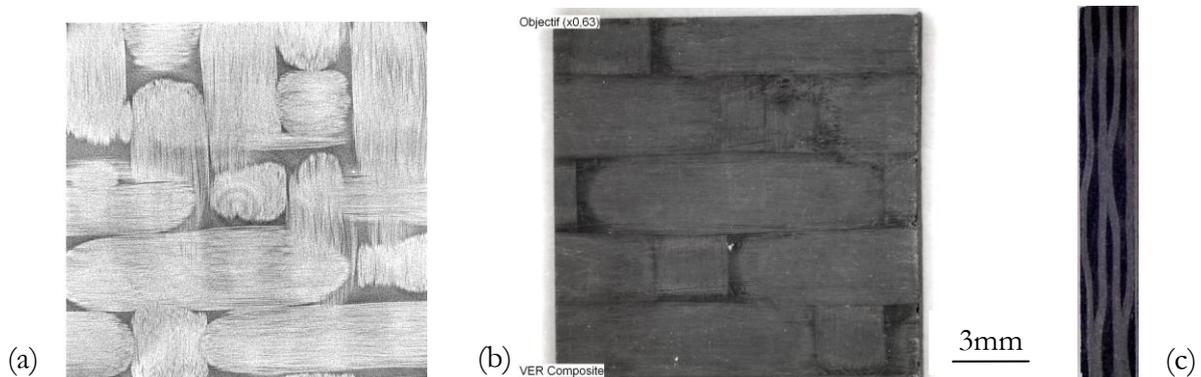


Figure 128. Motif élémentaire du tissu en vue de dessus (a) par microtomographie (b) par loupe binoculaire, et (c) de profil.

La géométrie des torons dans le composite est étudiée par le biais d'images tomographiques prises sur le microtomographe (Institut P') à haute résolution de la société RX-Solutions (diffractomètre 4-cercles de chez Seifert) de taille de voxel  $13.5\mu\text{m}$ . La Figure 130 montre un des clichés pris sur la section du MER composite issu de la plaque contenant tous les plis dans le même sens. Le module Fiji du logiciel ImageJ permet de calculer la surface des sections des torons, après normalisation de la taille des voxels et un tracé à main levée en utilisant l'outil de tracé d'ellipses. En rapportant la section théorique qu'engendrent 12000 filaments de diamètres  $6.9\mu\text{m}$  sur la section des torons mesurée sur les images tomographiques, on obtient le taux de fibre en volume dans les torons. La campagne de mesure sur plusieurs éprouvettes à différentes profondeurs du MER recense un taux de fibre en volume compris entre 65% et 75% dans le toron. La dispersion inclut la technique de mesure mais traduit également l'irrégularité de la section moyenne des torons dont des paquets de fibres se détachent parfois de la mèche globale.

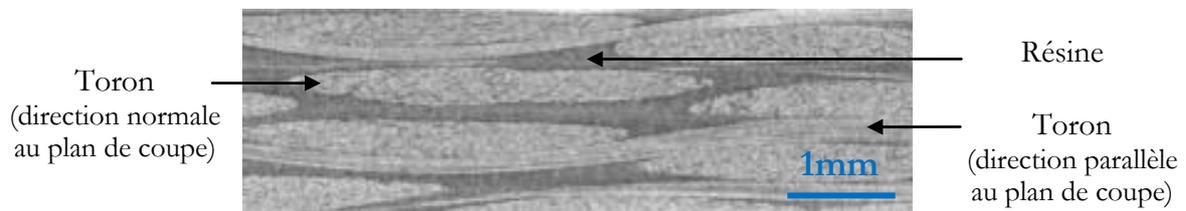


Figure 129. Image tomographique de la section du MER. Microtomographe à haute résolution (Institut P').

Pour évaluer l'influence de l'orientation des plis de tissu 2D sur la cinétique de diffusion d'humidité, plusieurs séquences d'empilement sont sélectionnées. La Figure 130 montre les trois configurations choisies pour cette étude, soit :

- un empilement de 4 plis dans le même sens, on le nomme  $[0^\circ]_4$ , sachant que l'orientation  $0^\circ$  désigne ici le sens chaîne.
- un empilement de 4 plis orientés à  $0^\circ$  et  $45^\circ$ , on le nomme  $[0/45^\circ]_s$ .
- un empilement de 4 plis orientés à  $0^\circ$  (chaîne) et  $90^\circ$  (trame), on le nomme  $[0/90^\circ]_s$ .

Une quatrième configuration non présentée en Figure 130 est réalisée à l'aide de 10 plis  $[0/90/0/90/0]_s$ , pour obtenir une plaque de 5mm d'épaisseur, permettant d'évaluer l'influence de ce paramètre sur le processus de diffusion d'eau.

Les éprouvettes de traction sont prélevées dans les plaques composites d'empilement  $[0^\circ]_4$  pour solliciter le pli élémentaire dans les sens chaîne et trame, et  $[0/45^\circ]_s$  pour le tester à  $\pm 45^\circ$ .

NB : Les mèches dans le sens chaîne sont représentées sans courbure en Figure 130 contrairement à celles de trame. Cette schématisation exagérée est choisie pour souligner d'éventuelles différences de raideurs entre ces deux directions dues au procédé de tissage.

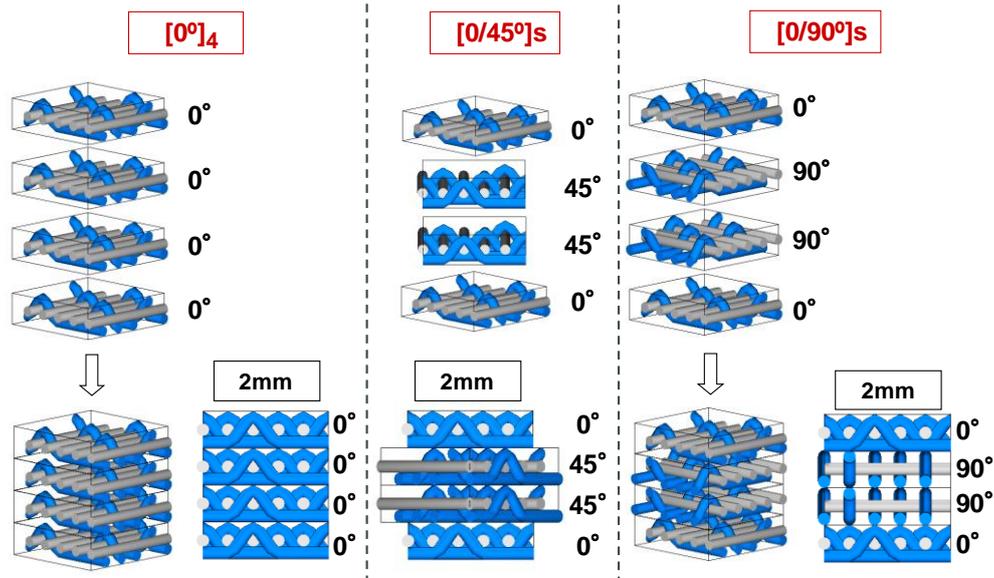


Figure 130. Séquences d'empilement des plis de tissu satin de 5 pour la fabrication des différentes plaques composites.

## II.2 Fabrication par injection RTM

Les plaques composites de géométrie 1200mm\*400mm, et d'épaisseur entre 2mm et 5mm sont fabriquées par procédé RTM (Resin Transfert Molding), voir en Figure 131, chez Aircelle.

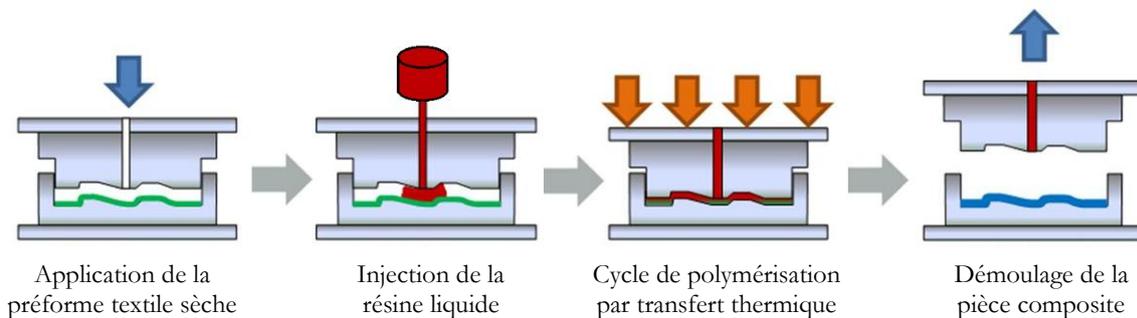


Figure 131. Schématisation du procédé de transfert de résine RTM.

La résine préchauffée à 60°C est injectée à l'aide d'une presse (3bar) dans un moule préchauffé à 140°C et comprenant les préformes sèches empilées. Des purges sont effectuées jusqu'à l'obtention d'une résine liquide sans bulle en sortie du moule. Pendant l'injection, on effectue un vide inférieur à 5mbar. Une fois l'injection terminée, la pompe à vide est stoppée et la température du moule atteint 180°C à une vitesse inférieure à 3°C/min puis la maintient pendant 2h. Le refroidissement n'excède pas la vitesse 3°C/min jusqu'à 100°C, température à laquelle le moule peut être ouvert. Le cycle de polymérisation est donc très similaire à celui employé pour la résine seule dans la [Partie A](#).

**CHAPITRE III****DIFFUSION D'HUMIDITE ET D'OXYGENE DANS LE COMPOSITE****III.1 Préparation des éprouvettes avant conditionnement**

Pour étudier les mécanismes de vieillissement du composite placé en environnement couplé ou non, il est choisi de travailler à l'échelle de la plus petite cellule de la structure composite, soit le motif élémentaire répétitif (MER) comme le présente la Figure 132.

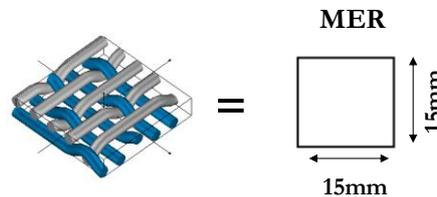


Figure 132. Motif élémentaire répétitif du satin de 5 utilisé pour fabriquer les éprouvettes composites.

Pour tenter de répondre à plusieurs interrogations quand à l'influence de l'orientation et l'empilement des plis de tissu 2D sur la diffusion d'eau dans les trois directions, une campagne de suivi gravimétrique a été menée. Les trois questions majeures sont les suivantes :

- La diffusion d'eau est-elle différente dans le sens chaîne et trame du tissu à l'échelle macroscopique ?
- L'ajout de plis non orientés dans le sens de la chaîne ( $0^\circ$ ) ou de la trame ( $90^\circ$ ) entraîne-t-il une différence de cinétique de diffusion d'eau dans le sens de l'épaisseur et dans le plan ?
- Peut-on, par le biais d'éprouvettes de différentes géométries, identifier les coefficients de diffusion dans les 3 directions du pli composite MER (cf. Figure 132) ?

Pour tacher de répondre à ces interrogations, des éprouvettes de géométries distinctes sont découpées privilégiant la diffusion d'eau dans une ou plusieurs directions. La Figure 133 fait la synthèse de la découpe dans le plan de celles-ci. La première est nommée G1 et correspond au motif élémentaire répétitif (MER) pour l'empilement  $[0^\circ]_4$ . Les trois autres sont issues d'un multiple du MER en privilégiant la diffusion dans le sens chaîne (en plus de celle dans l'épaisseur) pour l'éprouvette G2, dans le sens trame (en plus de celle dans l'épaisseur) pour l'éprouvette G3, et essentiellement dans l'épaisseur pour la référence G4.

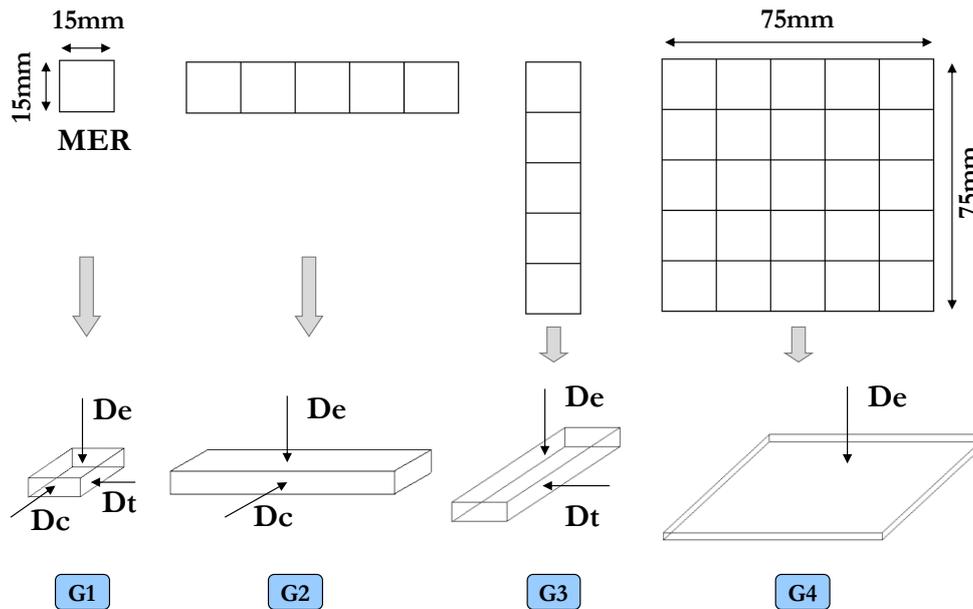


Figure 133. Géométrie et référence des éprouvettes utilisées pour l'étude expérimentale de la diffusion d'eau dans le composite.

NB :  $D_c$  correspond au coefficient de diffusion dans le sens chaîne ;  $D_t$  dans le sens trame et  $D_e$  dans l'épaisseur.

Les rapports des dimensions dans les trois directions ( $e$  : épaisseur,  $l$  : largeur,  $L$  : longueur), les uns par rapport aux autres, sont décrits dans le Tableau 9.

	G1 ( $e=2\text{mm}$ )	G2 ( $e=2\text{mm}$ )	G3 ( $e=2\text{mm}$ )	G4 ( $e=2\text{mm}$ )	G1 ( $e=5\text{mm}$ )
$l/L$	1	0.2	5	1	
$l/e$	7.5	7.5	37.5	37.5	
$L/e$	7.5	37.5	7.5	37.5	

Tableau 13. Ratios entre les différentes dimensions des éprouvettes de diffusion.

Ces ratios sont à titre indicatif mais on remarque tout de même la tridimensionnalité de la diffusion dans les éprouvettes G1 et plus particulièrement dans celles d'épaisseur 5mm car les ratios entre les trois dimensions sont très proches. En ce qui concerne les éprouvettes G2 et G3, une dimension sur trois est considérée grande par rapport aux deux autres (ratio de 37.5 contre 5 et 7 dans le Tableau 9). Cela entraîne donc une diffusion privilégiée dans une direction du plan en plus de celle dans l'épaisseur. L'éprouvette de géométrie G4 a une épaisseur 37.5 fois inférieure à sa longueur et sa largeur, on considère que c'est une plaque mince.

Pour répondre à la première interrogation au sujet d'une éventuelle différence de diffusion dans le sens chaîne et trame du tissu, les suivis gravimétriques des éprouvettes suivantes sont confrontés :

- G2 et G3 découpés tous deux dans la plaque comprenant l'empilement  $[0^\circ]_4$ , permettant d'évaluer la diffusion dans les sens trame et chaîne.
- Deux configurations d'éprouvette G4 découpées dans les plaques avec empilement à  $[0^\circ]_4$  et  $[0/90^\circ]_s$ , pour estimer la diffusion d'eau dans la direction de l'épaisseur.
- Deux configurations d'éprouvette G1 découpées dans les plaques avec un empilement à  $[0^\circ]_4$  et à  $[0/90^\circ]_s$ , permettant de juger la diffusion dans les 3 directions simultanément.

Pour satisfaire notre curiosité quant à l'effet de plis non orientés à  $[0^\circ]_4$  ou  $[90^\circ]_s$  sur le processus de diffusion d'eau, les suivis gravimétriques des configurations suivantes sont comparés:

- Des éprouvettes de géométrie G2 découpées dans les plaques composites contenant un empilement de plis à  $[0^\circ]_4$ , à  $[0/90^\circ]_s$  et à  $[0/45^\circ]_s$ , permettant de juger de la diffusion dans une direction du plan normal à la direction de l'épaisseur.
- Des éprouvettes de géométrie G4 découpées dans les mêmes plaques, pour estimer la diffusion dans le sens de l'épaisseur.
- Des éprouvettes de géométrie G1 découpées dans les mêmes plaques, pour estimer la diffusion dans les 3 directions simultanément.

Pour identifier les coefficients de diffusion homogènes équivalents dans les trois directions d'un MER composite contenant un pli de tissu 2D, les éprouvettes G1 à G4 découpées dans la plaque contenant un empilement à  $[0^\circ]_4$  de 2mm d'épaisseur sont utilisées.

Les éprouvettes sont découpées avec une scie circulaire de type Buehler Isomet 4000 munie d'un disque diamanté (5000rpm, avance manuelle, lubrifiant issu d'un mélange eau/savon).

Avant conditionnement, les éprouvettes sont placées sous vide (30mbar) à 70°C pour évacuer les volatils et solvants présents initialement ou issus du procédé de découpe. Le même protocole que celui défini dans la Partie A/Chapitre II/§3.3 pour la résine est employé.

### III.2 Description des conditionnements

Les conditionnements employés pour étudier les mécanismes de vieillissement survenant en milieu hygrothermique sont les mêmes que ceux utilisés dans l'étude du comportement de la résine seule en Partie A, soit :

	VHON	VHN	VON
Température (°C)	70	70	70
Humidité relative (%)	85	85	0
Pression (bar)	1	1	1,1
Taux d'oxygène (%)	21	0,2	21
Taux d'azote (%)	79	99,8	79
Pression partielle d'oxygène	21	0,2	23,1

Tableau 14. Paramètres des conditionnements découplés.

D'autres environnements couplés VHON effectués à différentes hygrométries et températures sont également utilisés pour vérifier que les mécanismes sont reproductibles dans la gamme d'hygrométrie et de température étudiée. Le Tableau 15 fait la synthèse de ces environnements.

	VHON50	VHON85	VHON95	IM90
Température (°C)	70	70	70	90
Humidité relative (%)	50	85	95	100

Tableau 15. Paramètres des conditionnements couplés VHON.

NB : Par définition, lorsque que l'on ne précise pas l'humidité relative du conditionnement couplé après l'abréviation VHON, il s'agit du conditionnement VHON85.

L'identification des paramètres de diffusion/réaction d'oxygène dans le MER composite est compliquée car la variation de masse dans le composite est deux fois moins importante que dans la résine, et donc proche de l'incertitude de mesure. On émet donc l'hypothèse que la diffusion/réaction d'oxygène avec le substrat est influencée de la même façon par la présence du renfort fibreux que la diffusion d'eau.

Tout en sachant ceci, et que la précision de l'enceinte réalisant le conditionnement VHN a une précision inférieure à celle effectuant le conditionnement VHON (grâce à son dispositif de variation rapide de température), la campagne de suivi gravimétrique, effectuée dans le but d'évaluer l'influence du renfort ainsi que d'identifier les coefficients de diffusion homogènes équivalents du MER, est réalisée en environnement couplé VHON.

### III.3 Diffusion d'espèces dans le composite

#### III.3.1 Diffusion d'espèces dans le Motif Élémentaire Répétitif

Pour étudier la diffusion d'espèces dans le composite, les éprouvettes de la géométrie du MER et d'épaisseur 2mm sont placées en environnements couplé VHON et découplés VHN et VON pendant 1500h. Le suivi gravimétrique (cf. Figure 134) est réalisé de la même manière que pour l'étude de la résine seule en Partie A/Chapitre III. Sous VHON et VHN, l'évolution de la masse semble linéaire en fonction de la racine carrée du temps au début du conditionnement, puis une deuxième pente beaucoup plus faible, mais non nulle, apparaît aux longs temps d'exposition. La stabilisation de la masse n'est donc pas visible jusqu'à 1500h de conditionnement. Cette anomalie de diffusion par rapport à la loi de Fick est quasiment deux fois plus marquée en environnement découplé puisque le coefficient directeur de la deuxième pente est de  $5,9 \cdot 10^{-3} \text{ \%/h}^{1/2}$  sous VHN contre  $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ \%/h}^{1/2}$  sous VHON. Les courbes de sorption ont donc une allure similaire à celles obtenues sur résine dans la Partie A/Chapitre IV/§3, mais à une échelle moindre. Sous VON, comme pour la résine (Partie A/Chapitre IV/§3), le composite prend de la masse suivant une cinétique qui semble linéaire en fonction de la racine carrée du temps.

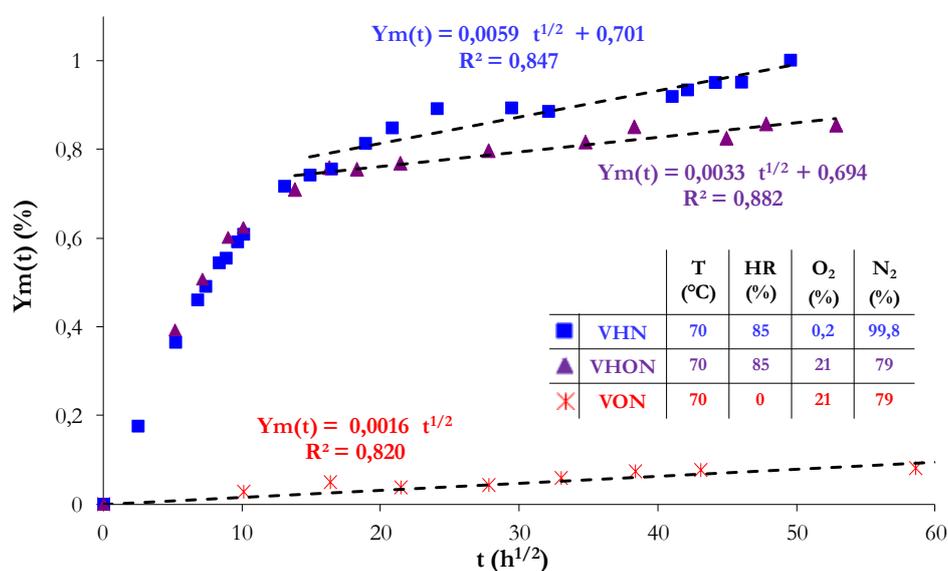


Figure 134. Evolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps. Conditionnements découplés. Eprouvette MER composite contenant 4 plis. Géométrie 15mm\*15mm\*2mm.

Ces observations sur le composite vont donc dans le même sens que celles sur la résine mais à moindre ampleur. En effet, on relève une fraction massique d'eau à saturation (pour la partie Fickienne) et un coefficient directeur de la deuxième pente correspondant à environ 30 à 35% en relatif de la valeur obtenue sur résine seule, en environnement VHN et VHON.

Des vieillissements complémentaires en atmosphère couplée sont effectués sur le MER soit deux conditionnements sous vapeur d'eau à 70°C mais à différentes hygrométries et un conditionnement accéléré sous immersion à 90°C. Ce dernier tend à se développer en industrie pour diminuer la durée des campagnes d'essais (hormis pour la certification des pièces), et consiste à effectuer une immersion à plus haute température suivie d'un conditionnement en enceinte climatique VHON85.

Le suivi gravimétrique des éprouvettes MER placées dans ces environnements est présenté en Figure 135. On remarque que l'anomalie de diffusion par rapport à Fick est présente à plus haute et plus basse hygrométrie, comme il l'a été remarqué pour la résine pure en Partie A/Chapitre III.

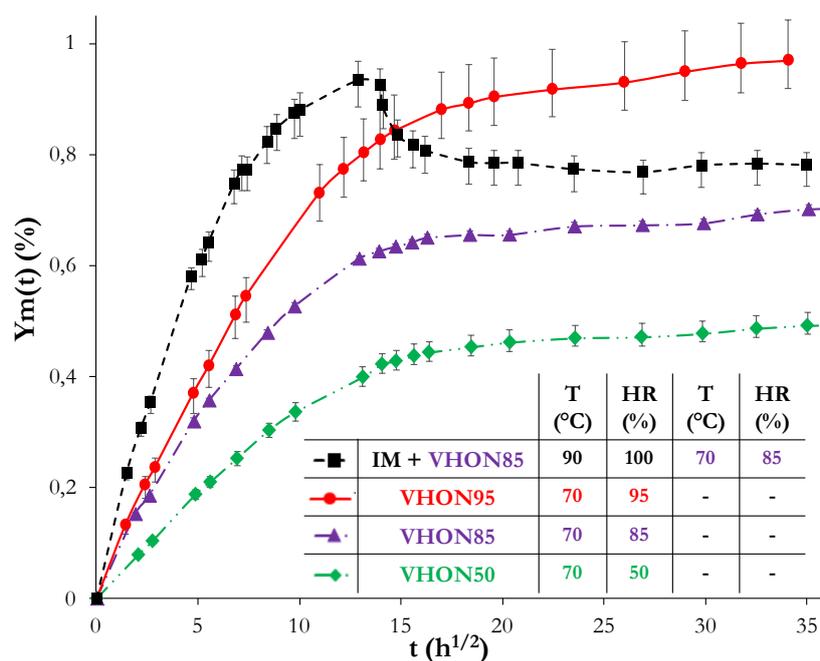


Figure 135. Evolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps. Conditionnements couplés VHON et en Immersion. Epreuve MER composite contenant 4 plis. Géométrie 15mm\*15mm\*2mm.

Sous environnement accéléré, on observe en Figure 135 que la diffusion est effectivement plus rapide. Toutefois, la durée de vieillissement en immersion étant un peu excessive (1 semaine), la quantité d'eau absorbée est supérieure à ce que les éprouvettes absorberaient en VHON85. Cela entraîne donc une désorption lorsqu'elles sont placées en environnement VHON85.

Après 500h, la masse d'eau semble se stabiliser au dessus de la valeur obtenue pour les éprouvettes placées en VHON85 depuis le début. Il est possible que cette accélération sous immersion permette d'atteindre la saturation des éprouvettes composites en humidité en considérant la partie Fickienne et la réaction de l'eau avec la résine, plus rapidement.

### III.3.2 Réversibilité des mécanismes

Pour étudier la réversibilité du mécanisme d'absorption d'eau dans le composite, les éprouvettes placées en environnement humide sans oxygène VHN sont placées sous vide (30mbar) à la même température après 1500h d'exposition. La Figure 136.a montre l'évolution de la masse en fonction du temps lors du conditionnement humide puis du séchage. La masse d'eau entrée dans le composite ressort complètement après environ 1500h de séchage. Quand on inverse la courbe de désorption et qu'on la fait démarrer à  $t$  égal zéro, comme le montre la Figure 136 .b, on note une cinétique similaire en sorption et désorption dans le composite comme pour la résine seule (cf. Partie A/Chapitre IV/§3.3).

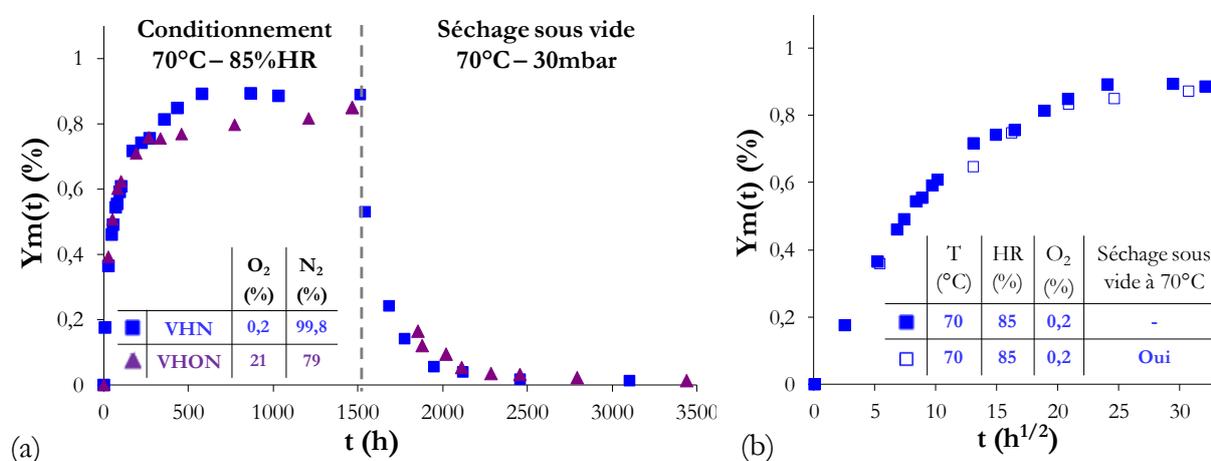


Figure 136. (a) Evolution de la masse en fonction du temps. Conditionnements humide couplé et découplé suivi d'un séchage sous vide. (b) Evolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps. Conditionnements VHN suivi d'un séchage sous vide. Courbe de séchage inversée et remise à zéro.

La réversibilité du mécanisme d'absorption d'eau à 70°C dans le matériau composite est donc vérifiée sous humidité seule.

Sous environnement couplé VHON, la fraction massique semble revenir à 0% également après de longs temps de séchage, soit environ 2000h. Toutefois, l'oxydation de la matrice est bien présente sous environnement oxydant seul, comme on peut le voir en Figure 134 dans le §III.3.1, avec une augmentation de la masse du composite avoisinant les 0.06% après 1500h sous VON, contre 0.18% pour la résine seule dans les mêmes conditions. Ce résidu de masse visible à l'échelle des éprouvettes en résine n'est probablement pas significatif à l'échelle du composite, pour lequel on rentre dans l'incertitude d'erreur de l'essai.

### III.4 Influence du tissu 2D sur la diffusion d'eau dans le composite

#### III.4.1 Pré requis sur l'étude expérimentale

Le comportement du composite MER en diffusion dans différents environnements couplés et découplés étant étudié et analysé, on se place à présent dans un seul conditionnement contrôlé VHON85, et on fait varier la géométrie des éprouvettes composite pour évaluer l'influence du renfort sur la cinétique de diffusion d'eau.

Pour cette étude, l'environnement couplé VHON est préféré au conditionnement découplé VHN car la précision de l'enceinte VHN est inférieure à celle du VHON (pas de dispositif VRT), ce qui peut engendrer une difficulté supplémentaire pour dissocier des cinétiques de diffusion proches. D'autre part, l'étude du couplage entre diffusion/réaction d'humidité et d'oxygène sur résine, dans la Partie A/Chapitre IV et Chapitre V, a montré que la diffusion est similaire dans les deux conditionnements couplé et découplé en début de conditionnement jusqu'à la pseudo saturation. Cette première cinétique (sans la prise en compte de la réaction entre les espèces et le substrat) étant justement utilisée pour calculer les coefficients de diffusion, les conditionnements VHN et VHON conduisent à l'identification des mêmes coefficients de diffusion.

On rappelle que la diffusion d'oxygène dans le composite est très faible (de l'ordre de 0.06% d'augmentation de masse après 1500h sous VON) et difficilement quantifiable. On suppose donc qu'elle est influencée par le renfort tissé dans les mêmes proportions que l'humidité.

#### III.4.2 Diffusion dans les sens chaîne et trame du tissu

L'objet de cette étude est de répondre à l'interrogation: la diffusion d'eau est-elle différente dans les sens chaîne et trame du tissu à l'échelle macroscopique ?

Pour ce faire, le suivi gravimétrique d'éprouvettes de différentes géométries, découpées judicieusement pour permettre la diffusion d'eau dans les sens chaîne et trame, est étudié.

La Figure 137.a montre l'évolution de la fraction massique d'eau en fonction de la racine carrée du temps d'éprouvettes découpées suivant la géométrie G2 et G3 privilégiant la diffusion dans les deux directions du plan du tissu. On remarque qu'il ne semble pas y avoir de différence significative à l'échelle de l'éprouvette globale puisque que les courbes de suivi gravimétrique des deux configurations sont très proches, soit dans l'incertitude d'erreur de l'essai.

Dans le sens de l'épaisseur, la Figure 137.b, correspondant aux éprouvettes de géométrie G4 c'est-à-dire les plaques considérées minces, la disposition de plis à  $[0/90^\circ]_s$  n'entraîne pas de différence notable par rapport à un empilement à  $[0^\circ]_4$ . Les deux courbes de prise de masse sont confondues.

Pour ce qui est de la diffusion tridimensionnelle, le suivi gravimétrique du MER composite ne montre pas non plus de dépendance à un empilement à  $[0^\circ]_4$  ou bien à  $[0/90^\circ]_s$  (cf. Figure 137.c). A l'échelle du motif élémentaire répétitif du composite ou un multiple de celui-ci, la diffusion dans le sens trame du tissu est du même ordre de grandeur que celle dans le sens chaîne.

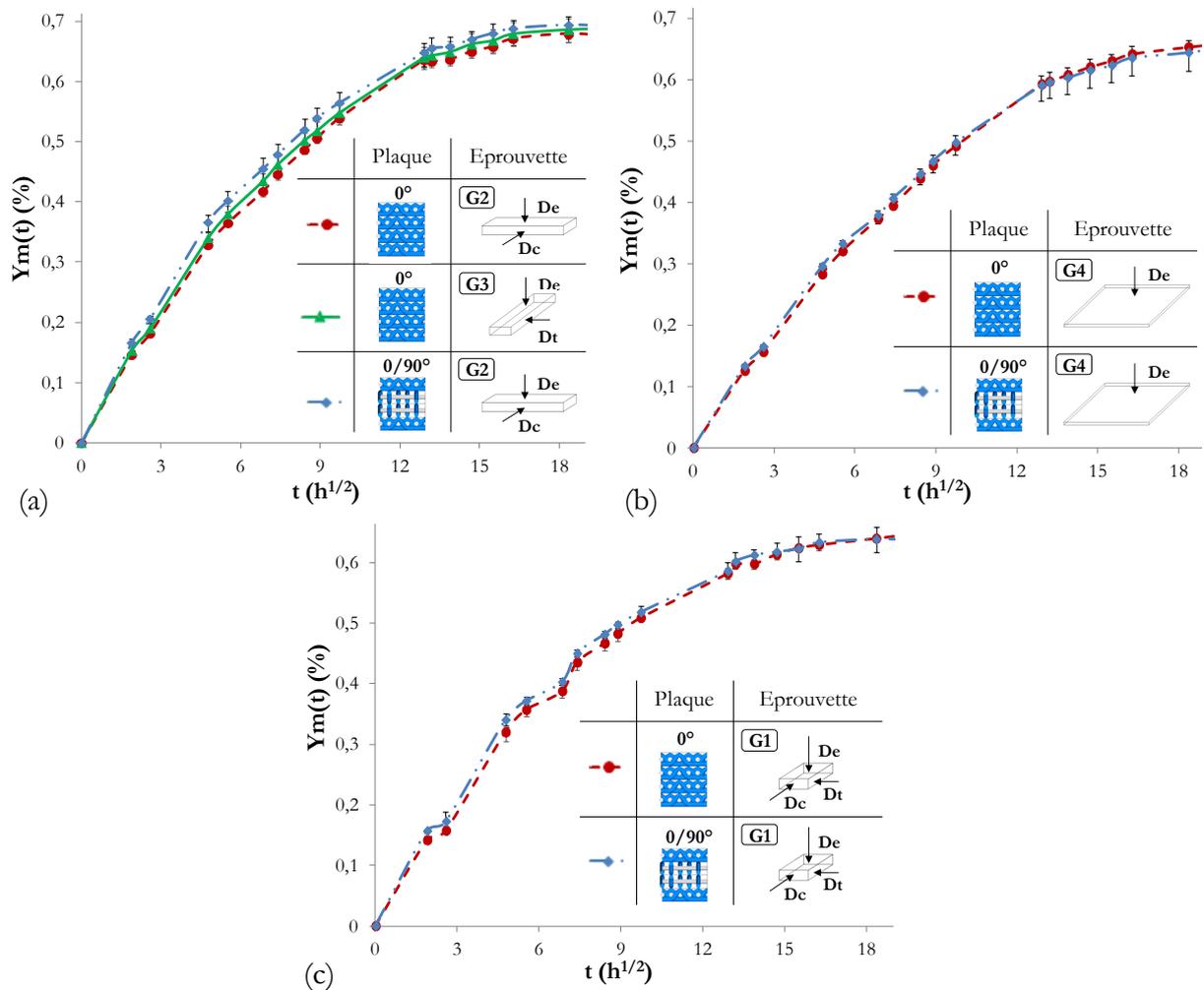


Figure 137. Evolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps. Conditionnement VHON. Eprouvettes de géométrie (a) G2 et G3 ; (b) G4 ; (c) G1 contenant des plis de tissu 2D orientés tout à  $0^\circ$  et à  $0/90^\circ$ .

### III.4.3 Influence de plis orientés à $45^\circ$

L'objet de ce travail est d'apporter des réponses à la question: l'ajout de plis non orientés dans le sens de la chaîne ( $0^\circ$ ) ou de la trame ( $90^\circ$ ) entraîne-t-il une différence de cinétique de diffusion d'eau dans le sens de l'épaisseur et dans le plan ? Pour y répondre, on propose de comparer le suivi gravimétrique d'éprouvettes découpées dans une plaque contenant un empilement de tous les plis de tissus dans le même sens ( $0^\circ$ ), avec celui d'éprouvettes prélevées suivant la même géométrie mais dans une plaque contenant des plis orientés à  $45^\circ$  par rapport à la chaîne.

En Figure 138.a et en Figure 138.b, la cinétique de diffusion, respectivement favorisée dans le plan et dans l'épaisseur, ne semble pas influencée par la présence de deux plis sur quatre orientés à  $45^\circ$ . A l'échelle du MER, en Figure 138.c, la diffusion dans l'éprouvette contenant des plis à  $45^\circ$  semble légèrement plus rapide que dans celles contenant des plis exclusivement dans les sens chaîne et trame. Toutefois, elle semble également contenir une capacité d'absorption légèrement supérieure. La fraction massique de résine et de porosité, supérieures en valeur absolue de près de 0.5% pour chacune d'elles (relevé par analyse thermogravimétrique), dans les éprouvettes contenant les plis à  $45^\circ$ , peut en partie expliquer cette différence.

Compte tenu de ces résultats, on en conclut que - à l'échelle du motif élémentaire répétitif du composite ou bien un multiple de celui-ci - le placement de plis orientés à  $45^\circ$  par rapport à la chaîne ne change pas significativement la cinétique de diffusion d'eau dans le composite.

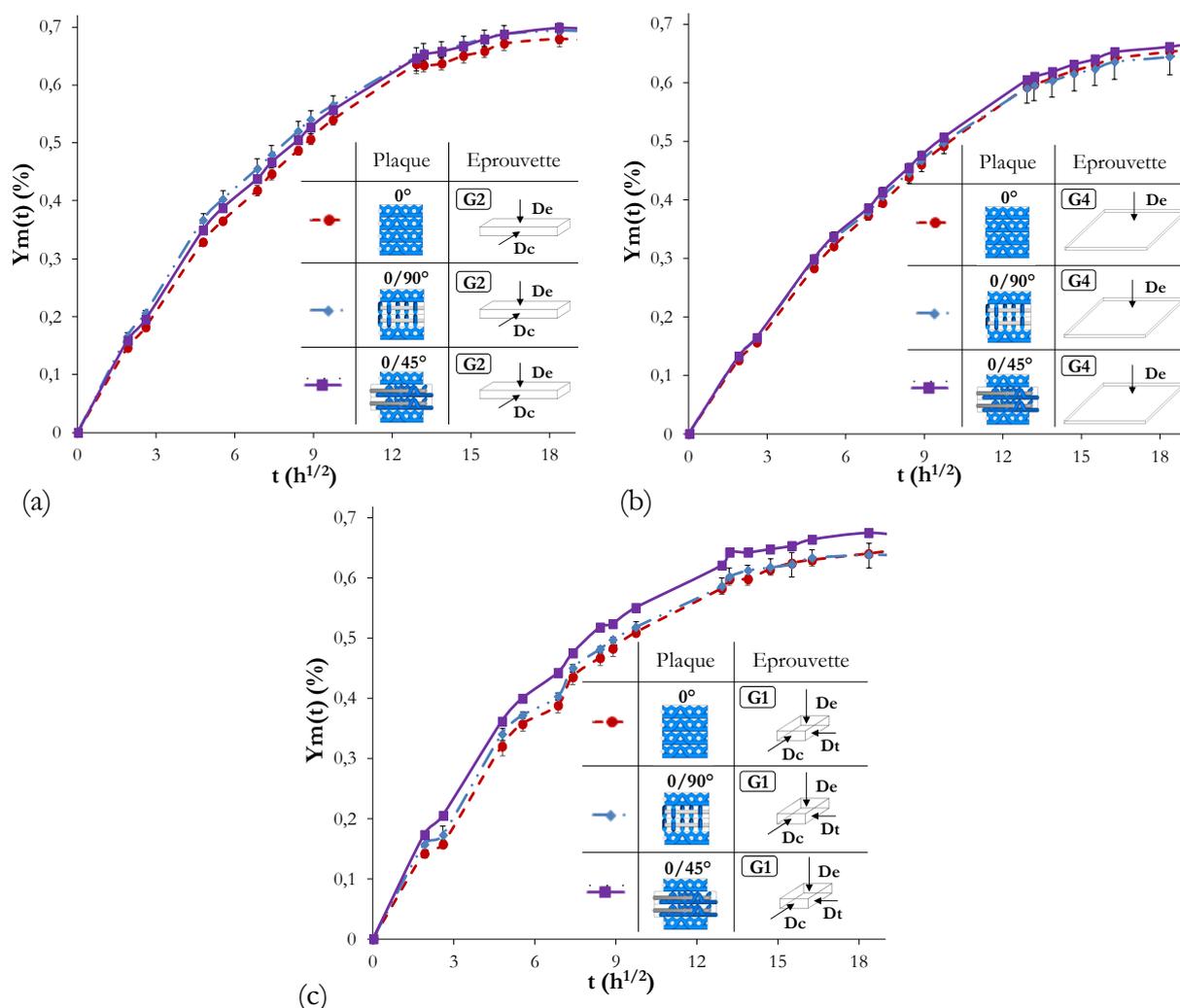


Figure 138. Evolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps. Conditionnement VHON. Eprouvettes de géométrie (a) G2 et G3 ; (b) G4 ; (c) G1 contenant des plis de tissu 2D orientés à  $[0^\circ]$ , à  $[0/90^\circ]$  et à  $[0/45^\circ]$ .

### III.5 Modélisation de la diffusion d'eau dans le MER

L'étude expérimentale de diffusion d'eau dans le composite a permis de montrer que la distinction des sens chaîne et trame du tissu et l'orientation des plis dans le plan n'influencent pas – au premier ordre – la cinétique. A l'heure actuelle, une des seules méthodes recensées pour estimer les gradients de concentration réels dans la structure est la modélisation de la diffusion à l'échelle mesoscopique et/ou microscopique du composite anisotrope. Le front de concentration n'évoluant pas de manière homogène dans le matériau composite du fait de la présence des fibres, il est proposé de mettre en place un modèle basé sur la représentation explicite du tissu et prenant donc en compte l'hétérogénéité du matériau. La diffusion d'eau dans le composite MER est modélisée pour pouvoir estimer, à posteriori, la quantité d'eau moyenne dans le matériau et visualiser les profils de concentrations à chaque instant. Pour ce faire, on procède comme suit :

- La géométrie du tissu dans le composite a été étudiée dans le [Chapitre II/§1](#) et a montré que le taux de fibre en volume dans les torons est compris entre 65% et 75%. Le taux de fibre en volume est d'environ 57.5% et les torons ont une section quasi elliptique de largeur 0.2mm à 0.3mm et de longueur 2.5mm à 3mm.
- Le motif élémentaire du tissu satin de 5 est effectué sur logiciel Texgen, permettant la représentation 3D de la géométrie d'une architecture textile. La taille de la cellule, y compris la résine, est de 15mm\*15mm\*0.47mm. Le toron est de largeur 3mm et de hauteur maximum 0.212mm. La section et la courbure des torons sont imposées par le logiciel (Figure 139.a). L'espacement entre les torons est proche de zéro.

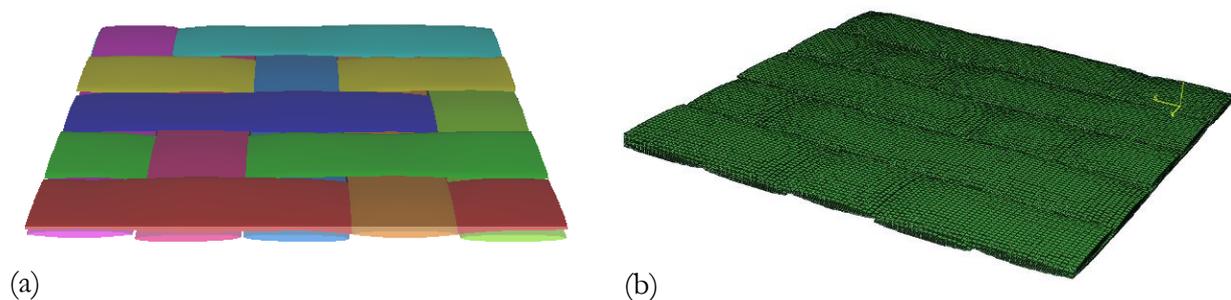


Figure 139. Motif élémentaire du tissu satin de 5 (a) Représentation sur Texgen. (b) Maillage voxel en sortie de Texgen.

- La cellule élémentaire comprenant 1 pli de tissu noyé dans la résine est maillée dans Texgen en utilisant des voxels de type C3D8 (au nombre de 130 dans les deux directions du plan du tissu et 6 dans l'épaisseur, soit 338000 éléments par pli). Les maillages voxel de la résine et du tissu sont importés dans le logiciel EF. La Figure 139.b montre exclusivement le maillage voxel du tissu sans la résine.

NB : Les maillages spatiaux et temporels résultent d'une étude de convergence. Les voxels étant de géométrie régulière en sortie du logiciel Texgen, il a fallu diminuer la taille de ceux-ci pour éviter une estimation incorrecte des gradients de concentration au début du conditionnement.

- L'empilement des 4 plis s'effectue dans le logiciel EF (cf. Figure 140) pour pouvoir comparer le modèle aux données expérimentales issues des suivis gravimétriques d'éprouvettes de même géométrie. La continuité entre les différentes plaques est assurée par la fusion des nœuds en contact.

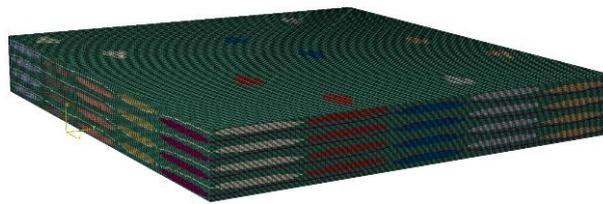


Figure 140. Empilement de 4 plaques composites voxelisées comprenant chacune 1 pli de tissu.

- Le paramétrage du modèle de diffusion Fickienne est effectué sur le logiciel EF (Abaqus). On commence par affilier les propriétés des torons et de la matrice définies dans le Tableau 11. La concentration au bord ( $2.4912e-05\text{g/mm}^3$ ) est appliquée sur les six faces de l'éprouvette. A l'interface toron/matrice, la concentration est discontinue lorsque deux solubilités différentes sont spécifiées (ou assignées) pour le toron et la résine. Le logiciel EF gère cette discontinuité par le biais de la concentration normalisée (soit la concentration d'eau divisée par la solubilité), qui est par conséquent continue à l'interface toron/résine.

	<b>Résine</b>	<b>Toron</b>
Solubilité	1	Fraction volumique de résine dans le toron : $V_r$
Coefficient de diffusion ( $\text{mm}^2/\text{h}$ )	$D_r : 0.016$	$D_1$ : sens fibre $D_t$ : sens transverse aux fibres <i>fonction de la loi d'homogénéisation</i>
Diffusion	Fickienne isotrope	Fickienne orthotrope
Orientation	-	Orthogonal, suivant le repère (x, y, z), un axe dans la direction du toron

Tableau 16. Paramètres du modèle EF – Diffusion d'eau dans l'éprouvette VER.

Les propriétés du toron en diffusion sont renseignées à partir de relations d'homogénéisation issues de la littérature [Dana, 2011], comme pour la modélisation de la diffusion des éprouvettes « mono-toron » dans la Partie B/Chapitre III. Les relations entre les coefficients de diffusion (longitudinal et transverse au toron) et le taux de fibre en volume,  $V_f$  sont présentées dans le Tableau 12 (cf. Partie B/Chapitre III/§2). L'étude de la diffusion d'espèces dans l'éprouvette modèle contenant un toron n'a pas permis d'en sélectionner une préférentiellement, puisqu'on le rappelle, le volume de fibre dans celle-ci est faible, soit de l'ordre de 25-35% dans le toron et 5-8% au total. Pour le composite, le volume de fibre dans les torons avoisinant les 65-75%, on propose de balayer ce spectre pour les trois lois d'homogénéisation citées dans le Tableau 12 (cf. Partie B/Chapitre III/§2). Pour comparer le modèle avec les résultats expérimentaux, la masse d'eau extraite du logiciel EF au cours du temps est divisée par la masse de l'éprouvettes MER composite, comme suit :

$$Y_m(t) (\%) = \frac{m_e(t)}{\rho_c(0) V_c(0)} \cdot 100 \quad \text{Équation 59}$$

Le taux volumique de fibre dans le MER expérimental est d'environ 57,5% alors que celui des éprouvettes MER issues de la modélisation est fonction du taux de fibre renseigné dans les torons (entre 60 et 85% dans le toron), soit compris entre 40,7% et 57,6%.  $Y_m(t)$  issu de la modélisation est donc normé pour un taux de fibre égal à celui de l'éprouvette expérimentale.

La Figure 141 montre la répartition de la concentration d'eau sur une vue en coupe du MER d'épaisseur 2mm après différents temps de calcul. La loi d'homogénéisation [Halpin et Kardos, 1976] est utilisée ainsi qu'un  $V_f$  dans le toron de 85%, correspondant à un  $V_f$  global de 57,6%.

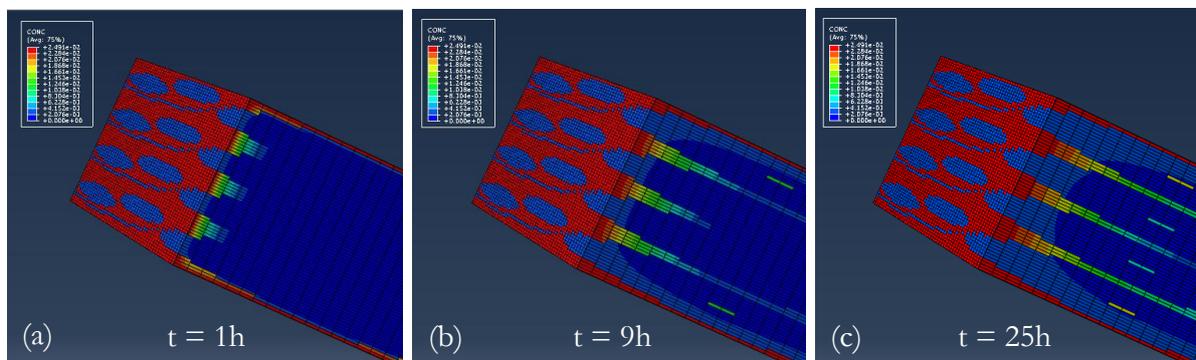


Figure 141. Représentation des gradients de concentration d'eau dans le MER (4 plis) après (a) 1h ; (b) 9h ; (c) 25h de conditionnement – Vue en coupe.

Du fait de la présence des torons, la diffusion est hétérogène dans les 3D. Visuellement, en se basant sur la répartition de la concentration de couleur au cours du temps, la diffusion dans le sens chaîne est du même ordre de grandeur que celle dans le sens trame. D'autre part, ces deux dernières semblent plus rapides que la diffusion dans le sens de l'épaisseur ; soit  $D_t \approx D_c > D_e$ .

Cette hiérarchisation est valable pour les trois relations d'homogénéisation utilisées et est en accord avec les travaux de [Shen et Springer, 1975 ; Pierron et al., 2002]. Une simulation de perméabilité sur la structure MER maillée pourrait permettre de confirmer cette hiérarchisation mais n'est pas entreprise dans cette étude.

Un comparatif entre l'évolution de masse dans le MER (de 2mm d'épaisseur) expérimentale et numériques et tenant compte pour ces dernières de la loi d'homogénéisation de [Halpin et Kardos, 1976], est entrepris en Figure 142. Parmi les différentes courbes numériques, celle qui s'approche le plus des résultats expérimentaux a été calculée en utilisant un taux de fibre de 70% dans les torons, soit la valeur moyenne mesurée par traitement d'images tomographiques.

Au premier ordre, ces résultats montrent que, raisonnablement, les effets d'interphases résine/toron ou interfaces résine/fibre n'ont pas un impact majeur sur la cinétique d'absorption d'eau dans le composite, ce qui va également dans le même sens que l'étude entreprise à l'échelle micrométrique sur les éprouvettes modèles en Partie B.

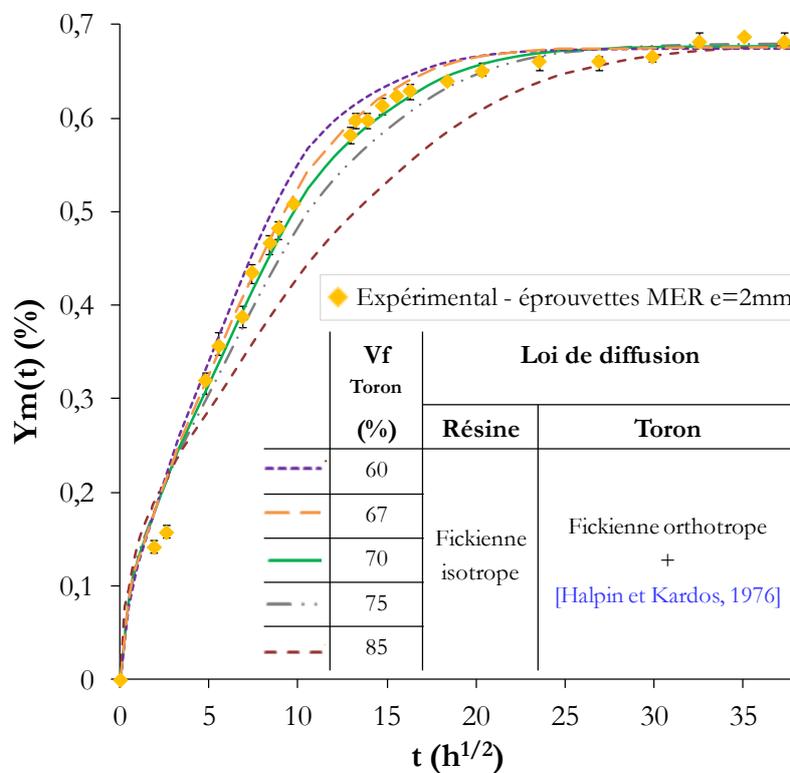


Figure 142. Evolution de la masse en fonction du temps – Données expérimentales et modélisation – Différents taux de fibre dans le toron – Loi d'homogénéisation [Halpin et Kardos, 1976].

Les deux autres relations d'homogénéisation présentées dans le Tableau 12 (cf. [Partie B/Chapitre III/§2](#)) ont également été utilisées pour renseigner ce modèle mais n'aboutissent pas à une estimation convenable du processus d'absorption d'eau. Pour la loi de [\[Shirell et Halpin, 1977\]](#), la cinétique est trop rapide quelque soit le  $V_f$ . En prenant la loi de [\[Shen et Springer, 1976\]](#) et un taux de fibre dans les torons de 60%, on tend vers la cinétique expérimentale mais on s'écarte de la configuration matériau ( $V_f$  entre 60 et 85% dans le toron).

Une légère cassure est perceptible sur le début des courbes numériques et s'intensifie lorsque l'on augmente le taux de fibre dans les torons. Après raffinement du maillage spatial et temporel, celle-ci est toujours présente. Cette cassure est probablement due à l'hétérogénéité de la structure (cf. Figure 141). A mesure que l'on augmente le  $V_f$  dans les torons, la cinétique de diffusion d'eau dans ceux-ci s'écarte de celle dans la résine. Un maillage de la structure à l'échelle des fibres permettrait probablement de vérifier cette hypothèse mais n'est pas réalisé dans cette étude.

Ces résultats montrent donc que l'utilisation d'un modèle explicite de diffusion d'eau à l'échelle du motif élémentaire répétitif - en tenant compte de celui établi sur la résine pure précédemment - est pertinent. Ils permettent également de mettre en avant le fait que la première partie de la diffusion n'est pas nécessairement linéaire en fonction de la racine carré du temps, étant donné l'hétérogénéité de la structure. Toutefois, à l'échelle macroscopique, cet effet, s'il existe, n'est pas visible expérimentalement. Une diffusion Fickienne orthotrope homogène équivalente dans le composite paraît donc satisfaisante pour modéliser et estimer la quantité d'eau globale à l'échelle des éprouvettes composites.

### III.6 Identification des coefficients de diffusivité orthotrope du composite à travers un modèle « homogène équivalent »

On propose donc à présent d'identifier des coefficients de diffusion Fickienne orthotrope dans les trois directions du composite permettant d'estimer la cinétique de diffusion d'eau dans celui-ci à l'échelle macroscopique. Pour ce faire, on sélectionne les trois géométries d'éprouvette G1, G2 et G4 découpées dans la plaque de 2mm d'épaisseur et contenant 4 plis orientés dans le même sens ainsi qu'une éprouvette de géométrie G1 prélevée dans la plaque de 5mm.

N'ayant pas trouvé de distinction entre la diffusion dans les sens chaîne et trame, l'éprouvette G3 est inutile car elle est le reflet de l'éprouvette G2 alors que celle prélevée dans la plaque de 5mm contenant des plis à 0° et 90° peut être considérée comme issue d'un empilement à 0°.

La Figure 143 fait la synthèse des suivis gravimétriques de ces 4 configurations d'éprouvette. On remarque que toutes les courbes n'atteignent pas la même fraction massique d'eau après 1500h. Les courbes correspondant aux éprouvettes de plus grande géométrie (G2 et G4) se situent au dessus de celles de référence G1. Cette différence peut s'expliquer par un léger écart de fraction massique de résine et de porosité dans les deux catégories de taille d'éprouvette (probabilités de présence plus grande dans les grandes éprouvettes).

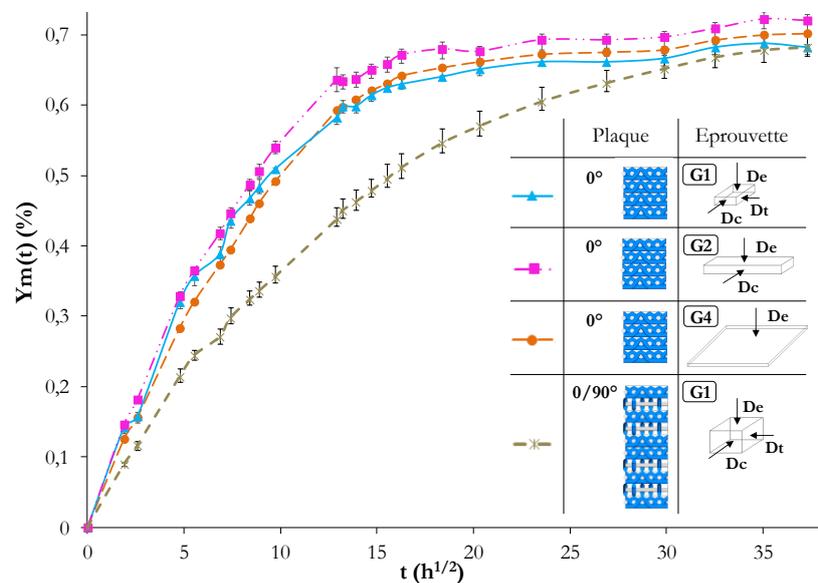


Figure 143. Evolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps. Conditionnement VHON.

Pour pouvoir comparer les différentes configurations exclusivement en diffusion, les deux courbes se situant au dessus sont réduites pour arriver au même point que celles de géométrie G1 après 1500h de conditionnement, comme le montre la Figure 144. La diffusion d'eau dans les éprouvettes de 2mm d'épaisseur est proche alors que la courbe de suivi gravimétrique correspondant à l'éprouvette d'épaisseur 5mm est distincte de celles de 2mm.

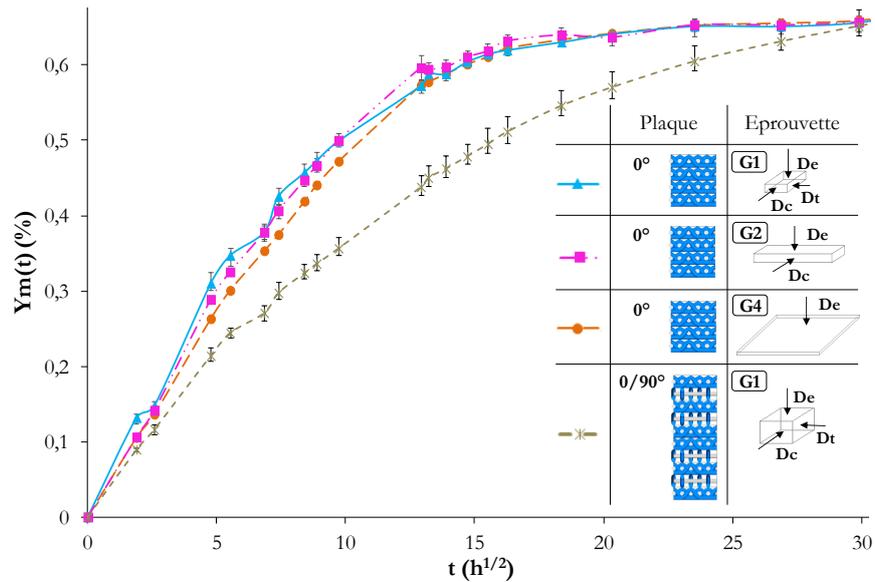


Figure 144. Evolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps. Conditionnement VHON.

Pour l'identification des paramètres de diffusion Fickienne dans les trois directions du composite, on procède comme suit :

- La concentration d'eau à saturation Fickienne dans le composite est identifiée à partir de celle mesurée pour la résine. Pour la résine, la fraction massique d'eau à saturation Fickienne est de 2.18% ce qui correspond à une concentration de  $24,9 \cdot 10^{-3} \text{ mg/mm}^3$  pour un conditionnement de 70°C et 85%HR. Tenant compte de la fraction massique de résine relevée par analyse thermogravimétrique sur le composite et soit de 30 à 32% toutes configurations de plaques confondues, on obtient une fraction massique d'eau dans le composite de 0.655% (soit  $0.3 \cdot 2.18\%$ ) et une concentration de  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg/mm}^3$ .
- Les coefficients de diffusion dans les sens trame Dt et chaîne Dc sont considérés équivalents, compte tenu des résultats expérimentaux présentés précédemment :  $\underline{Dt=Dc}$ .
- Les deux paramètres à identifier sont donc : les coefficients de diffusion De et  $Dt=Dc$ .

Le coefficient de diffusion dans le sens de l'épaisseur De est identifié à l'aide des résultats expérimentaux de suivi gravimétrique sur les éprouvettes G4 favorisant la diffusion dans ce sens. Pour obtenir rapidement un résultat, on utilise alors une expression mathématique approchée de la loi de [Fick, 1995] pour les plaques minces, établie par [Crank, 1975] :

$$\frac{Y_m(t)}{Y_{m_{\infty^*}}} = \frac{m_e(t)}{m_{e_{\infty^*}}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{e^{-Qt}}{(2n+1)^2} \quad Q = \pi^2 D \left( \frac{2n+1}{e} \right)^2 \quad \text{Équation 60}$$

$Y_{m_{\infty*}}$ , est le pourcentage fictif d'eau à saturation ;  $Y_m(t)$ , le pourcentage d'eau à l'instant  $t$  ;  $m_e(t)$ , la masse d'eau dans la résine à l'instant  $t$  ;  $m_{e_{\infty*}}$ , la masse d'eau à saturation fictive dans la résine ;  $D$ , le coefficient de diffusion ; et  $e$ , l'épaisseur de l'éprouvette.

La Figure 145.a montre la confrontation entre l'allure Fickienne 1D issue de l'Équation 60 et les résultats expérimentaux pour l'éprouvette G4. On obtient  $De=0.0042\text{mm}^2/\text{h}$ .

- Le coefficient de diffusion dans le sens chaîne  $D_c$  est estimé en utilisant le suivi gravimétrique moyen des éprouvettes MER de 5mm car celui-ci est suffisamment détaché de celui utilisé pour identifier le coefficient  $De$ . La diffusion étant tridimensionnelle dans les éprouvettes d'épaisseur 5mm, on utilise une expression mathématique approchée de la loi de [Fick, 1995] pour les éprouvettes cubiques 3D, établie par [Crank, 1975] :

$$\frac{Y_m(t)}{Y_{m_{\infty*}}} = 1 - \frac{64}{\pi^3} \sum_{p=0}^{p=\infty} \sum_{m=0}^{m=\infty} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{(-1)^p (-1)^m (-1)^n e^{-Qt}}{(2p+1)(2m+1)(2n+1)} \cos\left(\frac{(2p+1)\pi x}{l}\right) \cos\left(\frac{(2m+1)\pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi z}{e}\right)$$

$$Q = \pi^2 \left( D_c \left(\frac{2p+1}{l}\right)^2 + D_t \left(\frac{2m+1}{L}\right)^2 + D_e \left(\frac{2n+1}{e}\right)^2 \right) \quad \text{Équation 61}$$

$l$  représente la dimension de l'éprouvette dans le sens chaîne et  $L$  dans le sens trame.

Le logiciel de calcul formel (Maple) est utilisé pour modéliser la diffusion 3D. La solution trouvée est issue de la somme des 30 premiers termes, après une étude de convergence.

NB : La procédure d'identification est réalisée sur le solveur Excel (après exportation des résultats obtenus sous Maple) en utilisant une optimisation des moindres carrés à partir des résultats expérimentaux.

La Figure 145.a montre la confrontation entre l'allure Fickienne 3D issue de l'Équation 61 et les résultats expérimentaux. On obtient  $D_c=0.02\text{mm}^2/\text{h}$ .

- On confronte le modèle Fickien 3D identifié avec les deux configurations d'éprouvettes restantes, soit le MER composite de 2mm et l'éprouvette G2 favorisant la diffusion dans le sens chaîne. La Figure 145.b montre la comparaison entre la diffusion Fickienne et les résultats expérimentaux. Pour l'éprouvette G2, le modèle retranscrit convenablement l'évolution de masse mesuré expérimentalement. Pour le MER composite d'épaisseur 2mm, une légère dérive est visible dans la phase transitoire entre la partie linéaire et la stabilisation. Ce modèle reste cependant acceptable en première approximation.

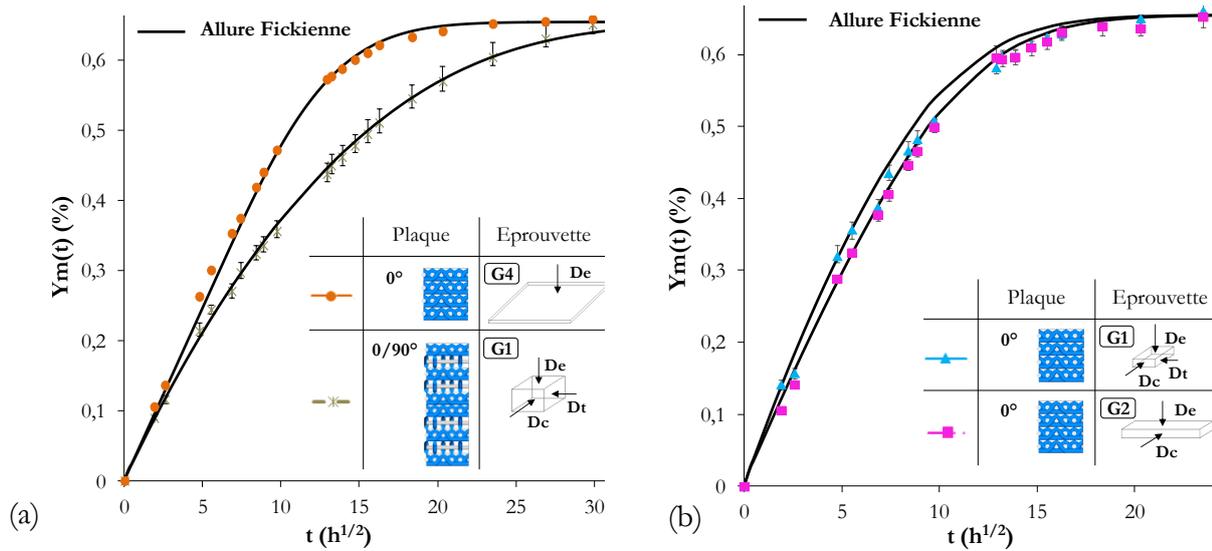


Figure 145. Evolution de la masse en fonction de la racine carrée du temps. Conditionnements VHON. (a) Eprouvettes de géométrie G1 et G4. (b) Eprouvettes de géométrie G1 et G2.

On compare ensuite le modèle « homogène équivalent » au modèle basé sur la représentation du tissu du MER en Figure 147. Ces deux derniers n'ont pas une allure totalement similaire. Le modèle différenciant les composants semble plus précis pour décrire le processus d'absorption d'humidité même si le pied de courbe est mieux estimé par le modèle « homogène équivalent ».

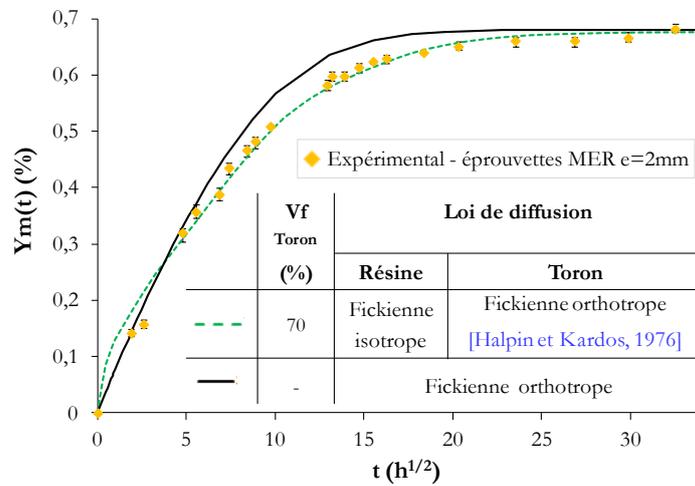


Figure 146. Evolution de la masse en fonction du temps – Données expérimentales et modélisation – Comparatif entre modèle « homogène équivalent » et modèle du MER (loi d'homogénéisation [Halpin et Kardos, 1976]).

Le modèle « homogène équivalent » décrit rapidement et assez fidèlement la quantité d'eau au premier ordre, quelle que soit la géométrie de l'éprouvette et son empilement de plis 2D. Cependant, la répartition inhomogène de l'humidité dans le matériau ne peut être évaluée que par le modèle « explicite du MER », qui, décrit donc plus fidèlement la quantité d'eau dans celui-ci.

### III.7 Ce qu'il faut retenir sur la diffusion d'espèces dans le composite...

La première partie consistant à étudier le comportement en diffusion d'eau et d'oxygène dans le matériau composite a permis de mettre en évidence les éléments suivants :

- Les suivis gravimétriques des éprouvettes composites MER de 2mm au cours des vieillissements humide/oxydant, humide et oxydant, montrent des tendances similaires à celles observées sur résine seule mais à moindre ampleur. On relève une fraction massique d'eau à saturation (pour la partie Fickienne) et un coefficient directeur de la deuxième pente correspondant à environ 30 à 35% en relatif de la valeur obtenue sur résine seule, en environnement VHN et VHON. Ce pourcentage équivaut également à l'ordre de grandeur du taux de résine en masse dans les éprouvettes composites.
- La réversibilité du mécanisme d'absorption d'eau à 70°C dans le matériau composite sous humidité seule.
- A l'échelle du motif élémentaire répétitif du composite ou un multiple de celui-ci, la diffusion dans le sens trame du tissu est du même ordre de grandeur que celle dans le sens chaîne.
- A l'échelle du motif élémentaire répétitif du composite ou bien un multiple de celui-ci, le placement de plis orientés à 45° par rapport à la chaîne ne change pas significativement la cinétique de diffusion d'eau dans le composite.
- Un modèle de diffusion Fickienne 3D effectué sur une représentation explicite du tissu (logiciel Texgen) par calcul EF (Abaqus) montre la pertinence d'une approche à l'échelle des constituants pour modéliser la diffusion à l'échelle de composite. Il permet également d'évaluer la répartition inhomogène de l'humidité dans le composite. Celui-ci constitue une base de travail pour des travaux futurs de modélisation de la diffusion d'humidité des composites fabriqués avec des préformes textiles diverses.
- L'identification des paramètres du modèle Fickien 3D est effectuée et permet de décrire assez fidèlement la diffusion macroscopique d'eau dans le composite quelle que soit la géométrie de l'éprouvette et son empilement de plis 2D.

## CHAPITRE IV

### CARACTERISATION DU COMPOSITE VIEILLI

---

Il a été vu dans le Chapitre précédent que le comportement en diffusion d'eau et d'oxygène du composite est similaire à celui de la résine sans le renfort en carbone mais dans une moindre mesure. Il convient à présent de vérifier qu'il en est de même pour le comportement macroscopique du composite sous sollicitation de traction monotone et mécanique dynamique en température (DMA).

#### IV.1 Propriétés mécaniques macroscopiques

##### IV.1.1 Traction dans le sens des mèches de chaîne

Le comportement du pli élémentaire composite est étudié en traction dans le sens chaîne du tissu. Des éprouvettes sont découpées suivant une géométrie droite, mais de largeur 15mm, soit celle du motif élémentaire répétitif. La charge d'une telle éprouvette d'épaisseur 2mm avoisine les 35kN pour une cellule de force de 50kN. La capacité des machines à disposition étant moyennement élevée, il est donc préférable de ne pas augmenter la taille de la section si la rupture du matériau est souhaitée. L'orientation des mèches de chaîne est observée et mesurée à la loupe binoculaire. L'écart angulaire maximum noté est de 1.5°.

Les essais sont entrepris suivant le même protocole que pour la résine dans le [Partie A/Chapitre III/§3.1](#). Seule la cellule de force est changée (passage à 50kN) pour permettre de solliciter le matériau composite jusqu'à rupture. Le déplacement imposé est de 1mm/min jusqu'à rupture de l'éprouvette. Les déformations longitudinales et transversales sont suivies via un système de vidéo traction, une camera CCD équipée d'un logiciel de traitement sont employés et un marquage (2 cercles à l'horizontale et 2 cercles à la verticale) est placé en surface des éprouvettes

La Figure 147 montre la contrainte en fonction de la déformation dans le sens chaîne du tissu des éprouvettes saines et vieilles sous environnement couplé. On observe un comportement linéaire jusqu'à 1% à 1,2% de déformation puis rupture de l'éprouvette. Le comportement du composite dans ce sens semble inchangé après conditionnement humide/oxydant. L'état de la résine au niveau de la courbure des mèches, située aux points de liage du motif, zone de chevauchement de la trame avec la chaîne, n'est donc pas visible à l'échelle du composite en traction dans ce sens.

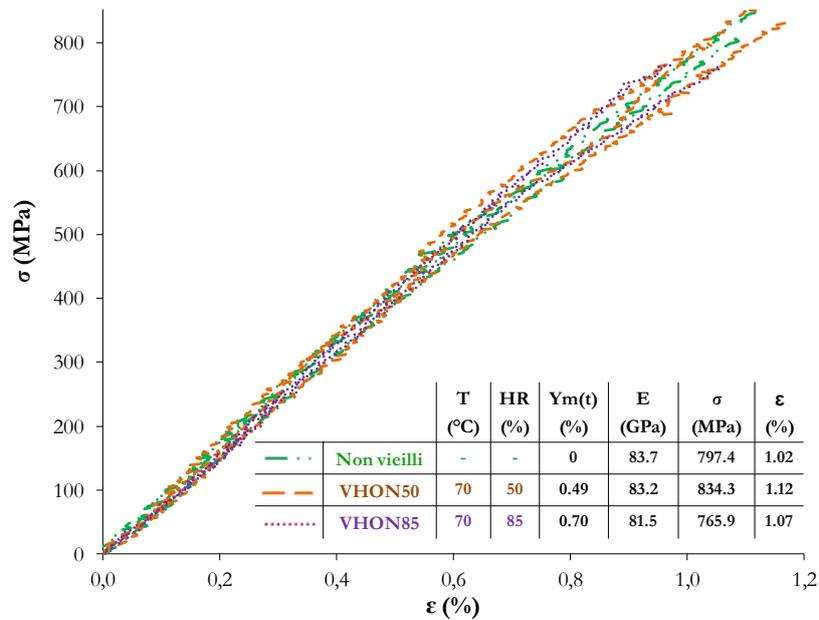


Figure 147. Essai de traction monotone. Éprouvettes droites découpées dans le sens chaîne. Contrainte en fonction de la déformation longitudinale. Conditionnement 1500h en environnement couplés humide/oxydant.

Les faciès de rupture des différentes éprouvettes (vieillies ou non) correspondent tous à celui présenté dans le Tableau 17.

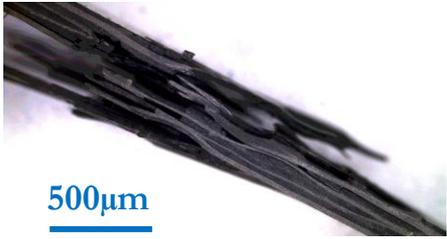
	Faciès entier	Détail
Etat initial Monotone 25°C		

Tableau 17. Faciès de rupture en traction dans le sens chaîne. Vue du profil et de la section – Éprouvettes saines.

#### IV.1.2 Traction dans le sens des mèches de trame

Dans le sens trame, on aurait pu s'attendre à une influence plus marquée du comportement de la résine sur la réponse globale du composite en traction, car de par le procédé de tissage, les fils de trame sont plus embuvés que les fils de chaîne. Néanmoins, les constatations sont les mêmes que pour les essais dans le sens chaîne. Seule la dispersion des essais est plus marquée mais est probablement dommageable au décadage du tissu dans la plaque engendrant un écart allant jusqu'à 4,5° par rapport au sens des mèches de carbone. Ce point nécessite d'être confirmé pour mieux appréhender ces essais sur des échantillons de taille restreinte mais ne sera pas développé dans cette étude.

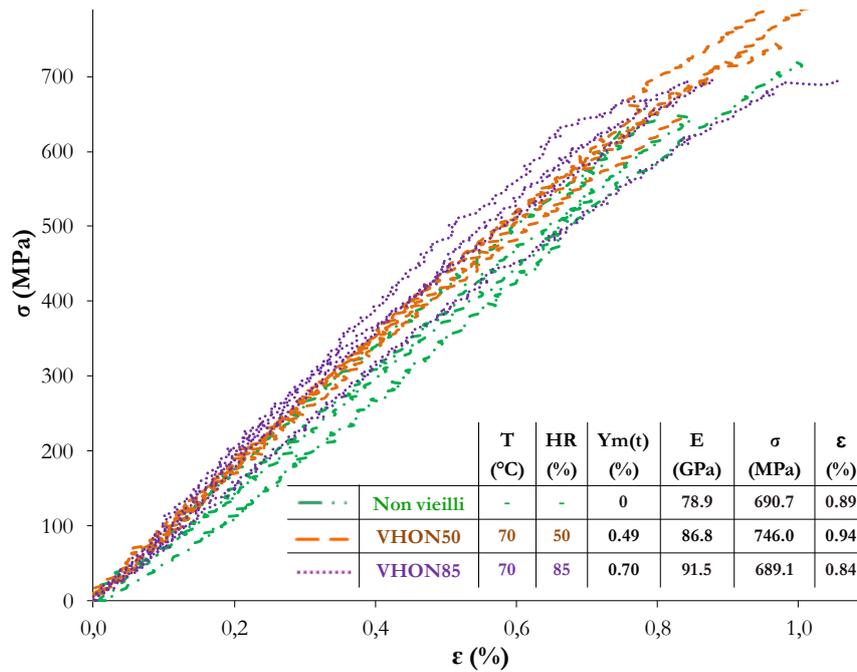


Figure 148. Essai de traction monotone. Eprouvettes droites découpées dans le sens trame. Contrainte en fonction de la déformation longitudinale. Conditionnement 1500h en environnement couplés humide/oxydant.

### IV.1.3 Traction à 45° par rapport au sens chaîne du tissu

Pour évaluer le comportement de la résine en cisaillement dans le matériau composite, l'essai de traction monotone dans le sens transverse aux fibres peut s'avérer déterminant. Toutefois, le composite de l'étude étant composé de plis de tissus 2D, les fibres sont disposées dans les deux directions du plan. La sollicitation à 45° par rapport aux mèches de chaîne et de trame s'impose donc comme une évidence pour évaluer la tenue de la résine en traction et en cisaillement dans la structure. Pour réaliser ces essais, deux géométries d'éprouvette sont utilisées :

- Les premières de forme haltère de section 10mm\* 2mm et de longueur utile 60mm, contiennent moins d'un MER (15mm\*15mm), mais permettent de caractériser essentiellement la contribution de la résine dans le composite (cf. Figure 149.a).
- Les secondes de forme droite de largeur 25mm, d'épaisseur 2mm et de longueur utile 60mm, contiennent un peu plus d'un MER, et permettent de caractériser la contribution de la résine dans le composite et le développement de l'endommagement dans la mésostructure (cf. Figure 149.b).

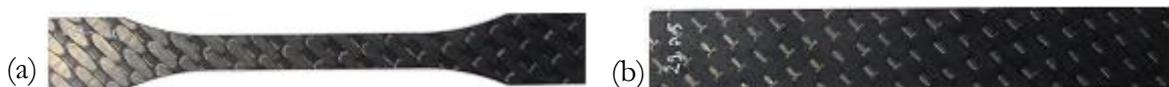


Figure 149. Eprouvette (a) haltère et (b) droite en composite découpées à 45° par rapport à la chaîne.

L'observation des éprouvettes à la loupe binoculaire et la mesure des angles entre les torons de chaîne et l'arête des éprouvettes via le logiciel de traitement d'image permet d'estimer l'orientation des plis de tissus dans celles-ci, soit compris entre 43% et 46.5%.

Les essais sont entrepris suivant le même protocole que dans les sens chaîne et trame. La Figure 150 fait un comparatif des courbes de contrainte en fonction de la déformation des éprouvettes haltères saines et vieilles en environnements couplé VHON et découplés VHN et VON.

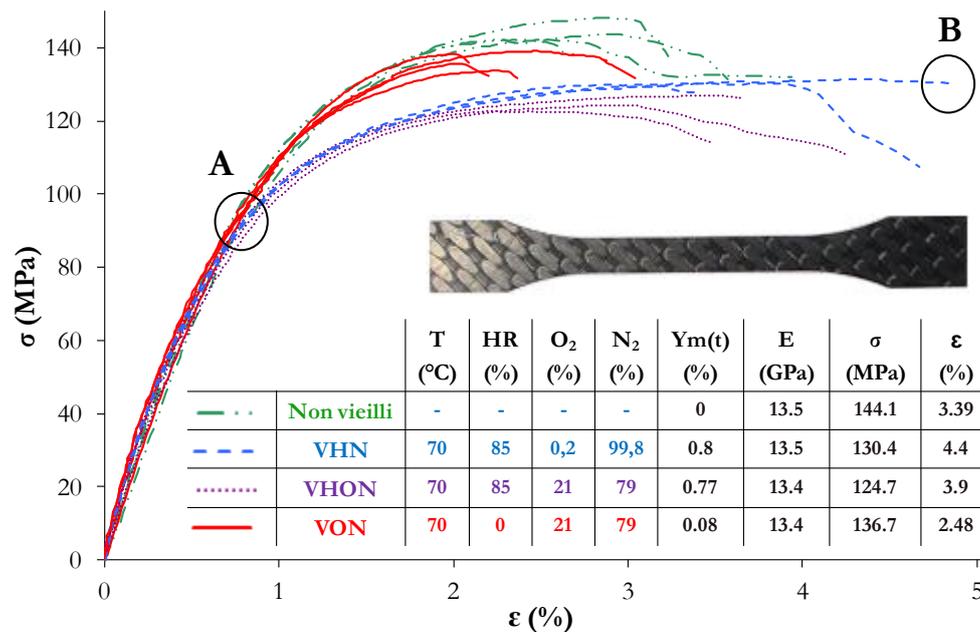


Figure 150. Essai de traction monotone. Eprouvettes haltères découpées à 45° par rapport au sens chaîne. Contrainte en fonction de la déformation longitudinale. Conditionnement 1500h en environnements couplé et découplés humide et oxydant.

Une partie linéaire est visible en début de courbe jusqu'à une déformation d'environ 0,8-0,9%. Ensuite, une non-linéarité apparaît jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Celle-ci peut résulter d'un enchaînement de plusieurs scénarios (cisaillement de la résine, délaminage, décohésion résine/fibre...), y compris le réalignement partiel des mèches de trame et chaîne dans la direction de la charge, jusqu'à rupture définitive du tissu. Ces seuls essais ne permettent pas de l'identifier. Toutefois, il est possible de quantifier les premières tendances ; on note alors le point A, comme le début de la partie non-linéaire et le point B, la rupture de l'éprouvette (cf. Figure 150). Après 1500h de conditionnement, quelque soit l'environnement appliqué, le module est inchangé. La contrainte à rupture est légèrement diminuée lors du conditionnement humide, comme la résine (voir en [Partie A/Chapitre IV/§4.1](#)), mais à moindre ampleur. La déformation à rupture semble légèrement impactée au cours du vieillissement oxydant car elle accuse une diminution de 27% en relatif après VON par rapport à l'état sain.

Ces observations vont dans le même sens que celles faites sur la résine seule. Néanmoins, après conditionnement couplé, le composite ne témoigne pas de fragilisation par rapport à l'état sain. Ces essais effectués à l'échelle du composite à 45° par rapport au sens des mèches, et sur des éprouvettes de largeur faible, diminuant l'effet de la structure sur le comportement global du composite, montrent de fortes similitudes avec la campagne d'essai réalisée sur la résine après conditionnement. Seule la fragilisation de la résine est moins marquée en présence d'humidité dans le composite. La structure compense probablement ce phénomène. Les mêmes essais sont entrepris sur des éprouvettes de largeur utile 2,5 fois supérieure aux éprouvettes haltères, avant et après conditionnement couplé et découplés. La Figure 151 fait la synthèse des courbes de contraintes en fonction de la déformation longitudinale des éprouvettes saines et vieilles.

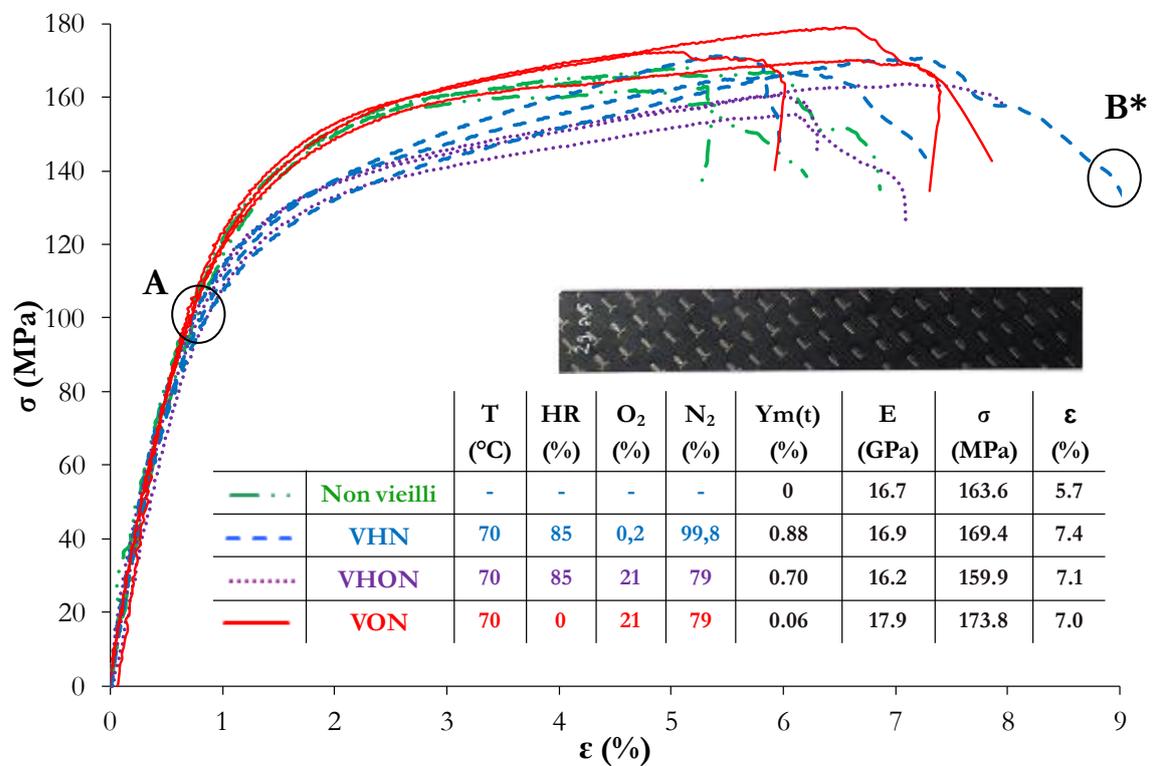


Figure 151. Essai de traction monotone. Eprouvettes droites découpées à 45° par rapport au sens chaîne. Contrainte en fonction de la déformation longitudinale. Conditionnement 1500h en environnements couplé et découplés humide et oxydant.

Comme pour les éprouvettes haltères, le comportement est tout d'abord linéaire jusqu'à environ 0,8-0,9% de déformation, soit le point A. La phase de non-linéarité débute ensuite à partir du même point jusqu'à la rupture. Ces courbes sont toutefois arrêtées bien avant la rupture, qui est atteinte en réalité après 15% à 18% de déformation. Dans la partie finale de la courbe commençant au point B\*, une phase de propagation de l'endommagement, que l'on ne voit pas dans l'éprouvette haltère, est observable.

Tout comme pour les éprouvettes de plus faible largeur, le module évolue très peu après conditionnement. La déformation et la contrainte au point B\* semblent du même ordre de grandeur quel que soit l'état humide, oxydé ou sain du matériau. Néanmoins, la phase intermédiaire, soit entre les points A et B\*, semble affectée par le vieillissement.

Des essais complémentaires sont effectués après différents vieillissements couplés humide/oxydant. Les résultats sont présentés en Figure 152. Le constat est le même, le comportement du composite passe par trois phases : linéaire, non-linéaire jusqu'à atteindre la contrainte maximale, puis la propagation de l'endommagement jusqu'à rupture de l'éprouvette, non représentée sur le graphique. Le module élastique n'est pas significativement modifié par les différents vieillissements à plus haute température et hygrométrie. La phase intermédiaire semble d'autant plus affectée que la quantité d'humidité est grande dans l'éprouvette.

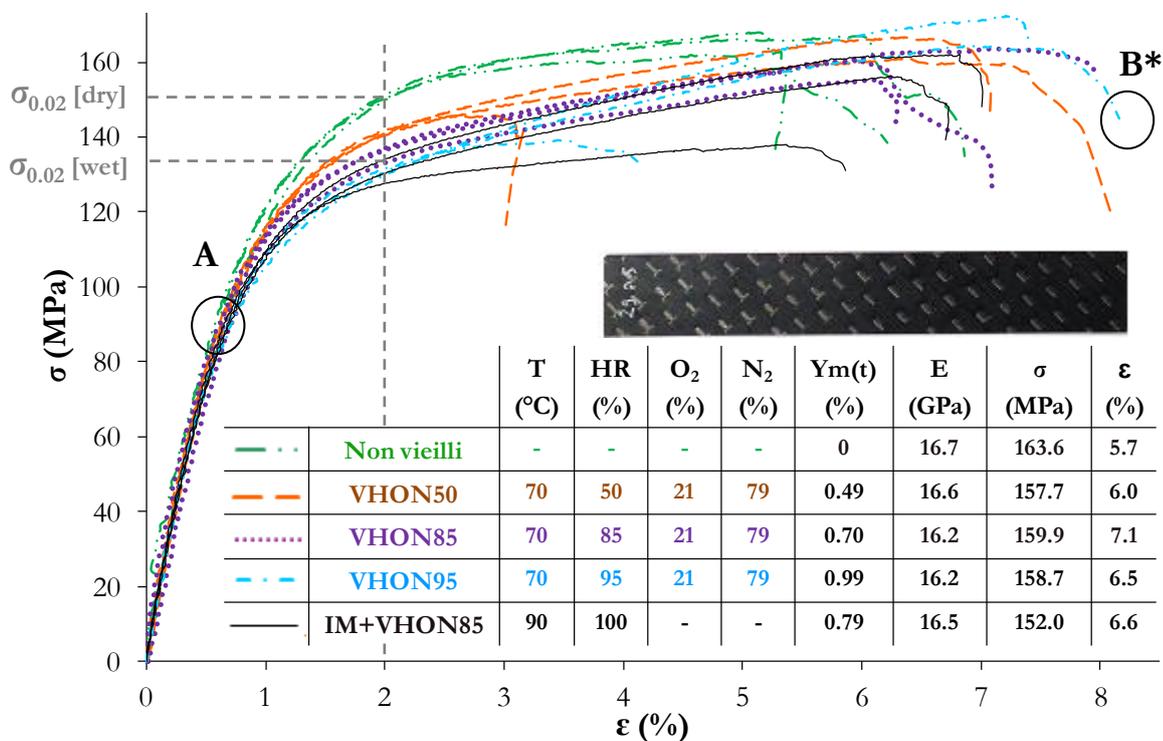


Figure 152. Essai de traction monotone. Eprouvettes droites découpées à 45° par rapport au sens chaîne. Contrainte en fonction de la déformation longitudinale. Conditionnement 1500h en environnements couplés humide/oxydant.

Pour étudier l'apparition de l'endommagement et les scénarios liés à la non-linéarité du comportement du matériau, des essais de traction charge/décharge (cf. Figure 153) instrumentés d'un dispositif d'émission acoustique (cf. Figure 154) sont effectués. En Figure 155, on observe un comportement linéaire élastique jusqu'à 0,5% de déformation longitudinale. Cette première phase contient toutefois une part d'endommagement car on relève des événements acoustiques

entre 30-50dB, imputables à la matrice selon les travaux de [Huguet, 2002], en Figure 154. Après la phase de comportement linéaire, on assiste après une déformation de 0,8-0,9% aux premiers événements acoustiques au dessus de 50dB (cf. Figure 154), suivis d'une multitude d'événements entre 50dB et 75dB, liés selon [Huguet, 2002] à des décohésions et du délaminage qui ne font que croître en nombre à partir d'une déformation d'1% ; puis d'autres entre 80-99dB, imputables selon [Huguet, 2002] à la rupture des fibres à partir d'une déformation de 2%.

Les scénarios témoignant une non-linéarité du comportement en traction sont donc multiples et imputables au comportement de la matrice et à l'endommagement de celle-ci et du composite.

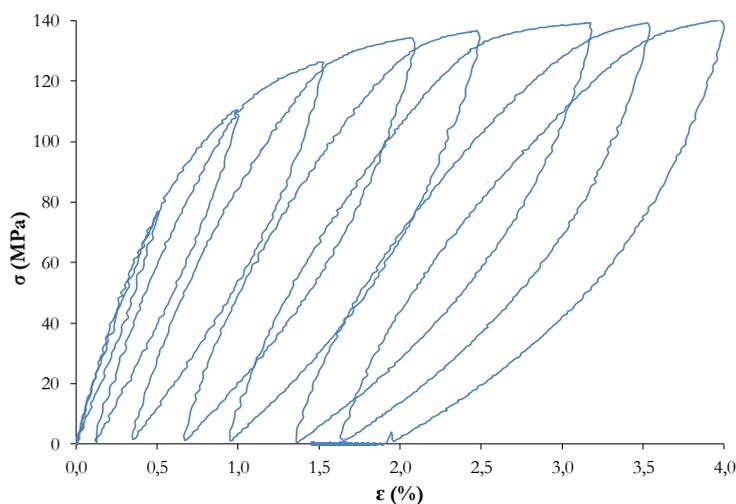


Figure 153. Essai de traction charge/décharge. Eprouvettes droites découpées à 45° par rapport au sens chaîne. Contrainte en fonction de la déformation longitudinale. Conditionnement 1500h en environnement couplé VHON85.

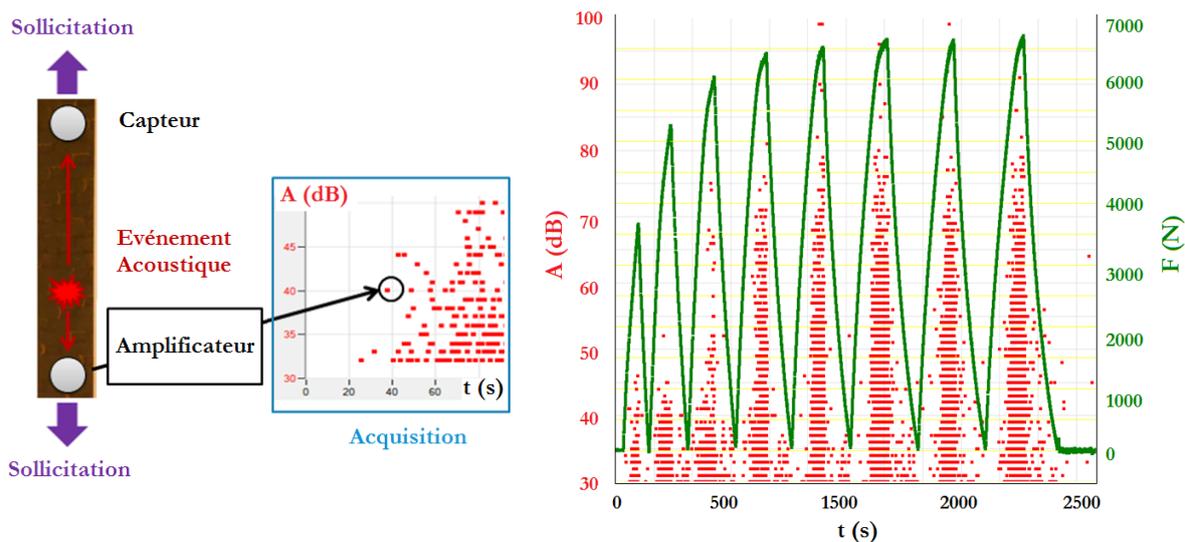


Figure 154. (a) Schéma du dispositif d'émission acoustique. (b) Amplitude mesurée par l'émission acoustique et force mesurée en traction en fonction du temps. Essai de traction charge/décharge. Eprouvettes droites découpées à 45° par rapport au sens chaîne. Contrainte en fonction de la déformation longitudinale. Conditionnement 1500h en environnement VHON85.

Un modèle de comportement du pli élémentaire, tenant compte des multiples scénarios potentiels (le cisaillement de la résine, l'endommagement de la structure et le pivotement des mèches de carbone), permettrait probablement de quantifier la baisse de contrainte due au vieillissement, dans la phase transitoire. Toutefois, l'écriture de celui-ci est complexe et n'est pas réalisée dans cette étude. Pour quantifier ce phénomène, on relève la contrainte pour une déformation longitudinale de 2% et on la nomme  $\sigma_{0,02}$  (cf. Figure 152). La Figure 155 montre l'écart relatif obtenu après conditionnement par rapport au matériau sain. La contrainte diminue de près de 10% après 1500h de conditionnement humide ou humide/oxydant en relatif par rapport à l'état sain. Après 1500h sous VON,  $\sigma_{0,02}$  est de même ordre de grandeur qu'avant vieillissement. En Figure 155.b, la diminution de  $\sigma_{0,02}$  en environnement humide est visible après chaque conditionnement. On reporte donc ces valeurs en fonction de la fraction massique d'eau en Figure 155.c. La diminution de la contrainte dans la phase transitoire semble essentiellement liée, par une relation linéaire, à la quantité d'eau absorbée par la matrice.

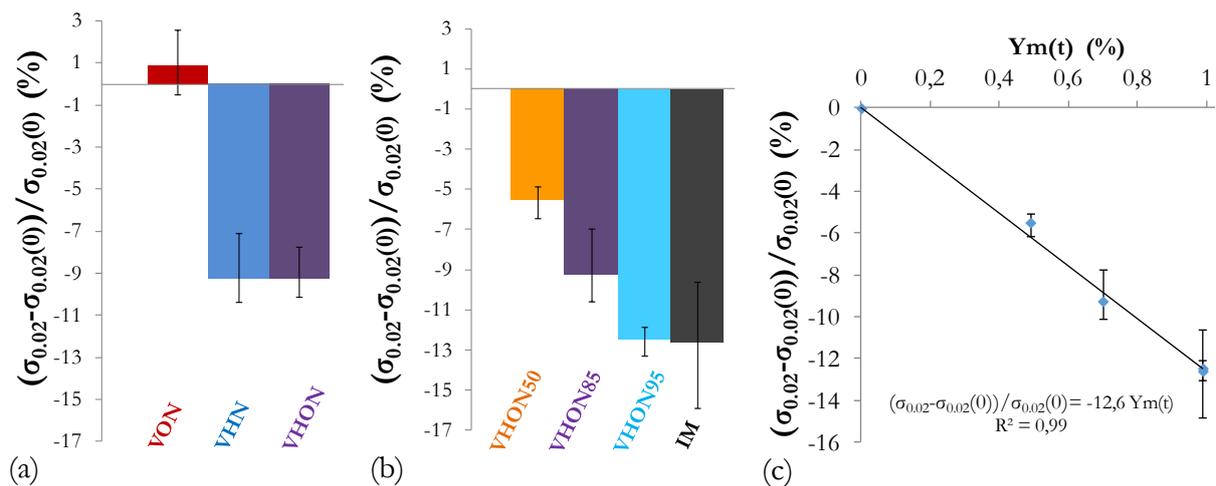


Figure 155. Contrainte pour une déformation de 2%. Ecart relatif avec le matériau sain en fonction du conditionnement. (a) Conditionnement 1500h en environnement couplé et découplés. (b) Conditionnements humides/oxydants. (c) en fonction de la fraction massique d'eau dans le composite.

Les faciès de rupture sont observés à la loupe binoculaire pour compléter l'analyse faite sur le comportement du composite à  $45^\circ$  par rapport à la chaîne après conditionnements, comme le montre le Tableau 18. On remarque du délaminage entre les plis de tissu sur les vues de profil, toutes configurations confondues, ainsi qu'un pivotement de certaines mèches de chaîne et de trame vers la direction de la charge.

L'endommagement de la résine dans le composite est donc complexe à analyser puisque plusieurs scénarios se succèdent lors du chargement à 45°. Toutefois, aucune distinction n'est observée au niveau des faciès post mortem des éprouvettes de traction pour tous les conditionnements effectués, ce qui tend à prouver que l'humidité et/ou l'oxydation de la matrice ne modifie pas les scénarios d'endommagement du composite à 45°.

	Faciès entier	Détail
<b>Etat initial</b> Monotone 25°C		
<b>IM + VHON</b> 70°C/85% 1500h Monotone 25°C		
<b>VHN</b> 70°C/85% 1500h Monotone 25°C		
<b>VON</b> 70°C 1500h Monotone 25°C		

Tableau 18. Faciès de rupture en traction à 45° par rapport à la chaîne. Vue du profil et de la section – Eprouvettes non vieilles, vieilles en atmosphère couplée et découplées.

## IV.2 Propriétés thermomécaniques (DMA)

Pour évaluer l'évolution de la température de transition vitreuse de la résine dans le composite après conditionnement, des analyses dynamiques mécaniques en température sont réalisées sous sollicitation de flexion 3points. Des éprouvettes en composite de géométrie 60mm\*6mm\*2mm découpées dans le sens de la chaîne sont utilisées. Pour le reste, le même protocole que celui employé pour tester la résine seule, voir en [Partie A/Chapitre III/§5](#) est utilisé.

La Figure 156 compare l'écart relatif de  $T_g$ , mesurée au niveau du pic de  $Tan(\delta)$ , par rapport à la valeur moyenne obtenue sur le matériau sain, soit 232°C. En présence d'humidité, que ce soit après vieillissement humide seul ou humide/oxydant, la  $T_g$  diminue d'environ 7% par rapport à l'état sain, contre environ 3,5% pour la résine seule après VHON (voir en [Partie A/Chapitre IV/§6.1](#)). L'effet de la plastification sur  $T_g$  semble donc environ deux fois plus marquée quand la résine se trouve dans le composite. Toutefois, l'oxydation de la matrice ne s'avère pas un paramètre du premier ordre sur la  $T_g$  puisque une diminution inférieure à 1% est mesurée sur le composite vieilli 1500h sous air sec recomposé, en comparaison avec l'état sain.

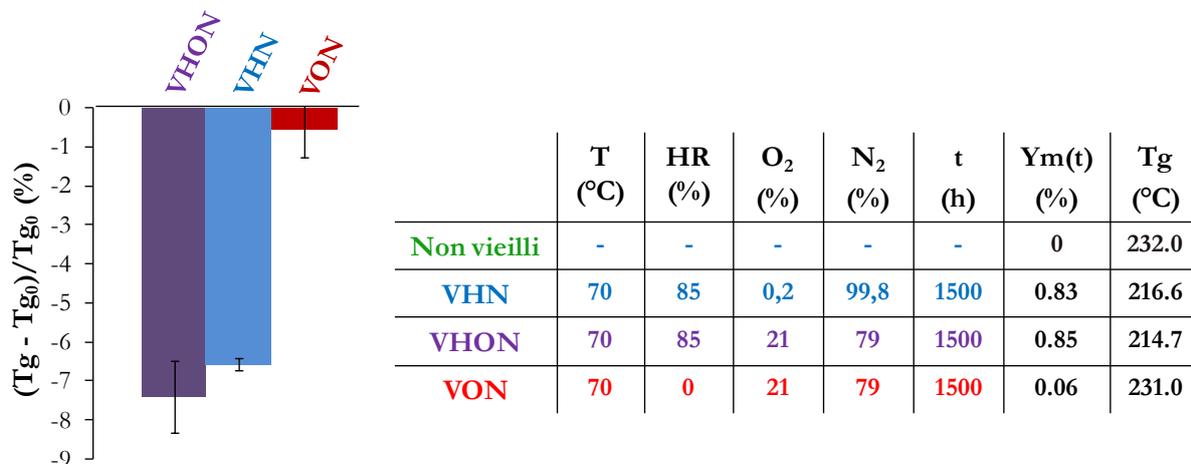


Figure 156.  $Tan(\delta)$  obtenue en DMA (flexion 3points) sur composite sain et vieilli – VHON/VHN/VON. Ecart relatif par rapport à l'état sain.

Ces analyses permettent donc d'évaluer l'impact des mécanismes de vieillissement humide et oxydant sur la température de transition de la matrice du composite. Il apparaît que sur ces deux phénomènes qui présentent pour chacun d'eux une influence notable sur la  $T_g$  de la résine pure, seule la plastification de la résine semble jouer un rôle majeur à l'échelle du composite.

## CHAPITRE V

### CONCLUSION

---

Une étude expérimentale et numérique de diffusion d'espèces dans le composite à l'échelle du motif élémentaire répétitif, ou bien d'un multiple de celui-ci, a été entreprise. Celle-ci a tout d'abord permis de vérifier que les mécanismes mis en évidence sur la résine seule, soit de diffusion/réaction d'eau et d'oxygène, sont également perceptibles sur le composite, mais à moindre ampleur. En effet, la fraction massique de résine dans la structure composite étant faible, soit environ 30-35%, les quantités d'eau et d'oxygène diffusant sont amoindries dans les mêmes proportions. La réversibilité du processus d'eau dans le composite est ensuite vérifiée par suivi gravimétrique, tout comme pour la résine pure dans la [Partie A](#). Ces résultats permettent donc d'envisager la modélisation de la diffusion d'espèces dans le composite à travers ceux établis pour la résine seule en [Partie A](#).

Pour évaluer l'influence de la présence du renfort fibreux sur la diffusion d'eau dans le composite, une campagne de suivis gravimétriques a été menée sur des éprouvettes de géométries spécifiquement choisies et permettant la prédominance de la diffusion dans une ou plusieurs directions de l'espace. Ces travaux ont permis de montrer qu'il n'y a pas de différence notable entre la cinétique de diffusion dans les sens chaîne et trame du tissu, à l'échelle du VER ou d'un multiple de celui-ci sur la prise de masse globale. Le placement de plis à 45° par rapport à la chaîne du tissu n'a pas non plus conduit à une modification significative de la cinétique globale de diffusion d'eau dans le matériau. Ces deux paramètres ne jouant pas un rôle majeur dans la cinétique de diffusion, la modélisation de celle-ci à l'échelle de la structure ne tiendra donc pas compte de ceux-ci.

La modélisation d'eau Fickienne dans le motif élémentaire répétitif du composite, basée sur la représentation explicite du tissu, a été menée en utilisant les modèles et conclusion établis sur la résine pure. Celle-ci a tout d'abord permis de visualiser les profils de concentrations au cours du temps et de mettre en évidence l'influence de l'hétérogénéité de la structure sur la diffusion d'eau à l'échelle du composite. L'écart par rapport à une diffusion Fickienne orthotrope est toutefois négligeable, permettant d'envisager la création d'un modèle orthotrope homogène équivalent à l'échelle de la structure macroscopique. Enfin, ce travail a également montré la pertinence d'un tel modèle puisqu'en utilisant les propriétés de la résine pure identifiées dans la [Partie A](#) et une loi

d'homogénéisation pour ceux du toron, la quantité d'eau dans le composite peut être estimée assez fidèlement. Ce modèle constitue, à présent, une base de travail indéniable et prometteuse pour estimer le comportement en diffusion de composites à partir de celui de la matrice. Il permet de connaître la répartition inhomogène de l'eau, du fait de la présence des fibres, dans le composite, et d'envisager la création d'un modèle de diffusion commun à différents matériaux comportant une architecture textile variable.

Un modèle Fickien orthotrope basé sur une représentation homogène équivalente du motif élémentaire répétitif du composite a ensuite été identifié. Celui-ci permet d'estimer la quantité d'eau totale dans le composite en fonction de la durée de conditionnement, en utilisant une solution mathématique 3D de la loi de Fick. Il peut donc être utilisé aisément par les bureaux d'étude en industrie après l'ajout de l'équation de réaction chimique entre l'eau et le polymère permettant ainsi de capter l'anomalie par rapport à la loi de Fick à l'échelle du pli élémentaire.

Le comportement macroscopique du pli élémentaire du composite a enfin été évalué sous sollicitation de traction monotone uniaxiale dans le plan. Dans les sens chaîne et trame du tissu, les différents vieillissements semblent n'avoir aucun impact sur la tenue du composite en traction. Si la résine travaille dans les zones d'embuvage du tissu, son effet n'est pas visible à l'échelle de la structure suivant cette sollicitation. Des essais à 45° par rapport à la chaîne, ont alors été entrepris pour évaluer l'influence de la résine sur le comportement en cisaillement du composite. Des premiers essais sur des éprouvettes de faibles largeurs utiles (10mm, soit un peu moins d'un MER), ont montré un comportement similaire à celui observé sur résine seule dans la Partie A, mais à moindre ampleur. Une deuxième campagne d'essais sur des éprouvettes de largeur utile 2,5 fois supérieure ont mis en évidence une phase de propagation de l'endommagement beaucoup plus marquée ainsi qu'une reprise de l'effort par la structure interne du tissage avant rupture. Le comportement de la matrice en cisaillement est alors essentiellement visible dans la phase transitoire en fin de partie linéaire et avant que le tissu ne reprenne la charge. Pour 2% de déformation longitudinale, et pour une fraction massique d'eau absorbée de 1%, la contrainte diminue de 12,6%.

Pour finir, les analyses mécaniques dynamiques en température ont permis de montrer qu'à l'échelle du composite, la Tg est essentiellement impactée par la présence de l'humidité et non par la thermo-oxydation de la matrice.



**CONCLUSION  
GENERALE**



## CONCLUSION GENERALE

---

La compréhension des mécanismes de vieillissement des matériaux est capitale pour dimensionner les structures des avions. Parmi les différents enjeux que représente l'étude de la durabilité des pièces CMO, ce travail s'est focalisé sur la caractérisation du comportement mécanique en milieu humide/oxydant d'un composite carbone/époxy tissé fabriqué par RTM. Cette problématique a été abordée en utilisant une méthodologie de travail pérenne, proposant d'étudier le comportement hygro mécanique des constituants pour pouvoir – a posteriori – comprendre, et modéliser celui du composite. L'objectif d'une telle démarche est de comprendre la réponse du matériau à un environnement diffusant agressif et consiste à établir un modèle capable d'estimer et de prédire le comportement en diffusion du composite quelle que soit l'architecture de la préforme fibreuse. L'intérêt d'avoir une modélisation fiable à l'échelle de la microstructure est qu'en cas de modification du renfort, par exemple en changeant l'orientation des tissus, ou en ajoutant des fils de liage dans l'épaisseur de la préforme, cela n'impliquerait pas de reproduire une nouvelle fois la totalité des essais d'usage.

C'est donc dans cette démarche que les premiers travaux se sont focalisés sur la compréhension des mécanismes de vieillissement hygro mécanique de la résine époxyde. Le comportement du thermodurcissable étant intimement lié à sa structure macromoléculaire 3D, la cinétique de réticulation du polymère a été étudiée et modélisée. Les éprouvettes nécessaires à l'étude expérimentale ont été fabriquées en accord avec le modèle de cuisson, garantissant un degré de conversion de 91,4% par modélisation puis mesuré sur plaques (par analyse DSC) entre 89,1% à 94,6%. Cette base de travail établie, l'effet du vieillissement hygrothermique sur le comportement diffusio mécanique de la résine a été entrepris. La campagne expérimentale sur la résine pure a pu mettre en évidence le phénomène de plastification, très largement suspecté et dû à l'ajout de l'eau dans le polymère, auquel s'ajoute un second phénomène, inattendu dans cette gamme de température (70°C, soit 140°C sous Tg), : l'oxydation de la résine. Parmi les éléments plaidant en sa faveur, on note une fragilisation significative et irréversible du polymère au cours du vieillissement hygrothermique, entraînant une diminution des propriétés à rupture de près de 60% (en relatif) en allongement et de 45% (en relatif) en contrainte après 1500h à 70°C/85%HR. Irréversibilité que l'on retrouve également lors du processus de diffusion en désorption puisqu'une fraction massique – comprise entre 0,07% et 0,18% (en absolu) après 1500h de conditionnement humide (tous confondus) et séchage – persiste. Les gradients de couleur et de propriétés mécaniques locales sont eux aussi des témoins clés du phénomène d'oxydation puisque d'autres processus de vieillissement chimique souvent suspectés lors de conditionnements hygrothermiques, telle que l'hydrolyse, entraîneraient une modification de toute la zone assujettie

## CONCLUSION GENERALE

---

par le passage de l'eau. La région impactée par ce phénomène d'oxydation est de l'ordre de 400 $\mu$ m après 1500h à 70°C/85%HR, sur chaque face en contact avec l'environnement, pour laquelle le module élastique augmente au maximum de près de 6% (en relatif) en s'affranchissant de l'effet plastifiant. Dans les mêmes conditions mais à l'échelle macroscopique, après sollicitation du polymère en traction, cette augmentation de module représente seulement 2,5% en relatif par rapport à l'état sain. Par contre après près de 5000h à 70°C/85%HR, la modification du module élastique liée au phénomène d'oxydation devient équivalente - en valeur et non en signe - à celle due à la plastification de la matrice, soit d'environ 15% (en relatif) pour une quantité d'eau absorbée proche de 2,5%. Les analyses mécaniques dynamiques confirment ces propos. On obtient une tendance non monotone pour le module élastique E' en flexion 3 points au cours du conditionnement hygrothermique. Les transitions  $\alpha$  et  $\beta$  mettent en exergue la compétition entre les deux phénomènes de plastification et d'anti-plastification. Les analyses physico-chimiques par infrarouge concluent ce discours en pointant du doigt la modification du spectre d'absorbance, essentiellement au nombre d'onde 1660 $\text{cm}^{-1}$ , affilié aux liaisons C=O souvent recensées dans la littérature lors d'oxydation.

La complexité du couplage est ensuite mise en avant expérimentalement en élaborant des systèmes de confinement reproduisant une atmosphère humide sans dioxygène et un environnement oxydant sans eau, dans les mêmes conditions (température, hygrométrie, concentration, pression) que celui couplé. La diffusion d'espèces ne résulte pas de la simple somme des deux flux pris séparément. Le processus d'absorption d'eau dépend de la diffusion d'oxygène et du degré d'oxydation de la matrice. Un modèle numérique simplifié, retranscrivant la diffusion/réaction de chaque espèce prise séparément, permet de quantifier le couplage au premier ordre. L'écart entre la somme des modèles de diffusion/réaction de l'eau et de l'oxygène et les résultats expérimentaux de gravimétrie en atmosphère couplée augmente aux longs temps d'exposition pour atteindre environ 16% (en relatif) après 1500h de conditionnement. Le comportement mécanique à l'échelle macroscopique et micrométrique ne résulte pas non plus de la simple somme des deux mécanismes. Il a été démontré que la résine ne se fragilise pas sous humidité pure, contrairement à ce qu'il se produit sous environnement oxydant mais de manière moins prononcée que sous atmosphère couplée. De même, les gradients de propriétés locales sont constatés en atmosphère oxydante seule mais sont plus marqués après un vieillissement en environnement couplé. Le couplage multi-physique et multi-échelle est indéniable.

L'étude du comportement de la résine pure en environnement hygrothermique a fait tomber des verrous scientifiques, mais que deviennent-ils lorsque l'on ajoute des fibres de carbone dans la matrice ? Pour y répondre, une étude innovante basée sur l'emploi d'éprouvettes

## CONCLUSION GENERALE

---

modèles « mono-toron », spécifiquement conçues à cet effet – contenant un ratio interphase/résine estimé à 10% et une surface d'interface résine/fibre environ 10 fois supérieure aux surfaces de l'éprouvette en contact avec l'environnement – a été menée. Macroscopiquement, la diffusion d'eau est modélisable au premier ordre par calcul EF en utilisant celui de la résine pure et des lois d'homogénéisation issues de la littérature pour le toron. A l'échelle microscopique, la mesure des propriétés locales de la résine au voisinage des fibres par ultra micro dureté en profondeur le long du toron après vieillissement humide et séchage n'a pas montré de modification du comportement mécanique de la résine préférentiellement à cet endroit. Les interfaces résine/fibre et interphases résine/toron ne jouent donc pas un rôle majeur dans la cinétique de diffusion d'eau et d'oxygène macroscopique et aucune distinction ne peut être faite entre le comportement de la résine pure de celle-ci au voisinage des fibres à l'échelle microscopique.

Sur la base des notions établies sur les composants, le comportement mécanique et la diffusion d'espèces dans le matériau composite ont enfin pu être abordés. Macroscopiquement, le transport de masse d'eau et d'oxygène dans le composite est similaire à celui dans la résine pure mais à moindre ampleur, du fait de la présence des fibres qui représentent plus de la moitié du matériau en volume (57%) et en masse (65%). La modélisation du processus d'absorption d'eau (par calcul EF sur Abaqus) dans le Motif Élémentaire Répétitif (MER) du composite, basée sur la représentation explicite de l'armure du tissu (via le logiciel Texgen) est une preuve manifeste que la méthodologie de travail mise en place dans cette étude est réalisable. Les apports de cette approche sont multiples mais ils permettent, entre autre, de visualiser la répartition de la concentration d'eau dans le matériau, de hiérarchiser la valeur de la vitesse de diffusivité dans les 3 directions de l'espace, et d'approuver l'utilisation d'un modèle de diffusion Fickienne 3D orthotrope à l'échelle du MER. Ce dernier est alors entrepris en utilisant les notions établies dans le modèle explicite et permet une quantification simple et rapide de la quantité d'eau dans le composite pour une application directe en Bureaux d'Etudes. Le comportement du pli élémentaire composite en milieu humide/oxydant a été exploré en traction uni-axiale dans les 3 directions (0°, 90° et 45° dans le plan) en s'appuyant sur les notions établies sur les composants. Dans les sens trame (90°) et chaîne (0°), les mèches de carbone pilotent le comportement du composite, lequel est élastique linéaire et non assujéti par les différents vieillissements. A 45° par rapport aux filaments de carbone, le comportement est plus complexe et composé d'une phase élastique linéaire suivie d'une non-linéarité imputable à différents scénarios d'endommagement non dissociables en boucles « charge/décharge » instrumentées d'un dispositif d'émission acoustique. Cette dernière est affectée par l'humidité mais n'est pas aisément quantifiable sans un

## CONCLUSION GENERALE

---

modèle de comportement retranscrivant la non-linéarité. Les propriétés élastiques et à rupture de la structure composite dans cette direction ne sont toutefois pas impactées significativement par les différents environnements. Le comportement de la résine pure s'exprime dans le composite mais à moindre ampleur et plus particulièrement lorsque l'on s'écarte de la direction des fibres.

Ces résultats constituent donc une base de travail incontestable pour la compréhension des mécanismes de vieillissement hygrothermique, les couplages multi physiques et multi échelle, et la mise en place d'une démarche robuste pour l'étude du comportement en milieu humide/oxydant de matériaux composites anisotropes. Pour continuer dans cette voie et faire tomber les derniers verrous scientifiques de cette étude, deux perspectives de travail retiennent particulièrement l'attention. La première, quoique déjà en partie débutée mais qui représente un réel investissement expérimental et d'analyse ainsi que l'appui de spécialistes physico-chimistes (par le biais d'un partenariat), consiste à approfondir la compréhension du couplage et des mécanismes réactionnels induisant une fragilisation et une oxydation précoce de la résine époxyde. La seconde faisant suite à la précédente est l'élaboration d'un modèle couplé de diffusion d'espèces, basé sur un schéma mécanistique de réaction chimique entre l'eau, l'oxygène et le polymère et permettant de décrire plus fidèlement les cinétiques d'oxydation et d'absorption d'eau au sein de la matrice. Une telle démarche suite aux notions établies dans cette étude permettrait d'envisager la création d'un modèle de comportement diffuso mécanique capable de prédire la dégradation du matériau ainsi que les gradients de propriétés inhérents à sa structure anisotrope. La définition d'un volume élémentaire représentatif (VER) de la structure – s'il existe – et la description simplifiée de ces modèles de comportement apparaîtraient alors comme une condition *sine qua non* afin d'envisager le calcul en Bureaux d'Etudes de la tenue de pièces de structure sous sollicitations environnementales. Dans de telles configurations, la superposition d'un cyclage hygrométrique et thermique sous sollicitation mécanique représentatif des conditions d'usage des aéronefs pourrait être envisagée en vue d'une confrontation avec les retours des pièces en service.

# REFERENCES



## REFERENCES

---

[Abanilla et al., 2006]

Abanilla, M.A., Li, Y., Karbhari, V.M., “Durability characterization of wet layup graphite/epoxy composites used in external strengthening”, *Composites Part B-Engineering*, 37, 200-212, 2006

[Adamson, 1980]

Adamson, M.J., “Thermal-expansion and swelling of cured epoxy-resin used in graphite-epoxy composite-materials”, *Journal of Materials Science* 15, 1736-1745, 1980.

[Alston et al., 2012]

S. Alston, S., Korkees, F., Arnold, C., “Finite element modelling of moisture uptake in carbon fibre/epoxy composites: a multi-scale approach”, *ECCM15 - 15TH European Conference on Composite Materials*, Venice, 24-28, 2012.

[Ammar-Khodja, 2007]

Ammar-Khodja, I., “Vieillissements thermique et thermo-oxydant de composites carbone/epoxy : Relation entre les propriétés chimiques, physiques et mécaniques”, Thèse, *Université du Havre – Chimie des matériaux*, 182, 2007.

[Bardonnet, 1992]

Bardonnet, P., “Résine époxydes (EP) – Composants et propriétés”, *Techniques de l'ingénieur*, a3465-1, 19, 1992.

[Bathias, 2009]

Bathias, C., “Matériaux composites”, *Technique et ingénierie – série Mécanique et Matériaux*, Dunod, 2<sup>ème</sup> édition, 511, 2009.

[Bellenger et al., 1989]

Bellenger, V., Verdu, J., Morel, E., “Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide amine systems based on epoxide or amine mixtures .2. water-absorption and diffusion”, *Journal of Materials Science* 24, 63-68, 1989.

[Beyler & Hirschler, 1995]

Beyler, C.L., Hirschler, M.M., “Thermal Décomposition of Polymers”, *Handbook Section 1-Chapter 7*, 22, 1995.

[Billy, 2013]

Billy, F., “Vieillissement et propriétés résiduelles de matériaux issus du démantèlement d'avions en fin de vie”, Thèse, *École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique*, 218, 2013.

[Bonniau et Bunsell, 1981]

Bonniau, P.A., Bunsell, A.R., “A comparative study of water absorption theories applied to glass epoxy composites”, *Composites* 13, 212, 1981.

[Boukhoulda et al., 2006]

Boukhoulda, B.F., Adda-Bedia, E., Madani K., “The effect of fiber orientation angle in composite materials on moisture absorption and material degradation after hygrothermal ageing”. *Composite Structures*, 74, 406-418, 2006.

[Buch et Shanahan, 2000]

Buch, X., Shanahan, M.E.R., “Thermal and thermo-oxidative ageing of an epoxy adhesive”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 68, 403-411, 2000.

## REFERENCES

---

[Buehler et Seferis, 2000]

Buehler, F.U., Seferis, J.C., "Effect of reinforcement and solvent content on moisture absorption in epoxy composite materials". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 31, 741-748, 2000.

[Carter et Kibler, 1978]

Carter, H.G., Kibler, K.G., "Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins", *Journal of Composite Materials*, vol.12, 118-131, 1978.

[Chartoff et al., 1994]

Chartoff, R.P., Weissman, P.T., Sircar, A., "The application of dynamic mechanical methods to Tg determination in polymers : An overview", Assignment of the Glass Transition, ASTM STP 1249, R.J. Seyler, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 88-107, 1994.

[Chauffaille et al., 2010]

Chauffaille, S., Devos, O., Jumel, J., Shanahan, M.E.R., "Liquid diffusion in polymeric adhesives by electrochemical-impedance spectroscopy (EIS)", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 30, 602-608, 2010.

[Chocinski-Arnault et al., 2009]

Chocinski-Arnault, L., Olivier, L., Lafarie-Frenot, M.C., "Effects of thermal oxidation on an epoxy-amine thermoset studied by mechanical spectroscopy", *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 521-22, 287-290, 2009.

[Coates, 2000]

Coates, J., "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach", *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 10815-10837, 2000.

[Colin, 2000]

Colin, X., "Modélisation cinétique de la thermo-oxydation de matériaux polymères et composites à hautes performances thermomécaniques", *Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers – Mécanique et Matériaux*, 170, 2000.

[Colin, 2001]

Colin, X., Marais, C., Verdu, J., "A new method for predicting the thermal oxidation of thermoset matrices. Application to an amine crosslinked epoxy", *Polymer Testing*, vol. 20, 795-803, 2001.

[Colin et al., 2004]

Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., "Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 86, 309-321, 2004.

[Colin et al., 2005]

Colin, X., Marais, C., Verdu, J. "Kinetic modelling of the stabilizing effect of carbon fibres on thermal ageing of thermoset matrix composites", *Composites Science and Technology*, vol. 65, 117-127, 2005.

[Colin et Verdu, 2005]

Colin X, Verdu J., "Strategy for studying thermal oxidation of organic matrix composites", *Composites Science and Technology*, vol. 65, 411-419, 2005.

[Colin et al., 2007]

Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., "Kinetic modelling of the thermal oxidation of polyisoprene elastomers. Part 1: Unvulcanized unstabilized polyisoprene", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, 886-897, 2007.

## REFERENCES

---

[Cotugno et al., 2001]

Cotugno, S., Larobina, D., Mensitieri, G., Musto, P., Ragosta, G., “A novel spectroscopic approach to investigate transport processes in polymers: the case of water-epoxy system”, *Polymer* 42, 6431-6438, 2001.

[Crank, 1975]

Crank, J., “The Mathematics of Diffusion”, *Clarendon Press*, Oxford, 1975.

[Cretinon, 1996]

Cretinon, B., “Hygromètres. Guide de choix – Étalonnage – Utilisation”, *Techniques de l'Ingénieur*, R3048, 1996.

[Dana et al., 2011]

Dana, H.R., Fréour, S., Casari, P., Jacquemin, F., “Identification des paramètres de diffusion d'humidité des matériaux composites à matrices organiques”. *Comptes Rendus des JNC 17 – Poitiers*, 2011.

[Davies et Evrard, 2007]

Davies, P., Evrard, G., “Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications”, *Polymer Degradation and Stability* 92, 1455-1464, 2007.

[Defois, 1995]

Defois, J.N., “Mécanismes d'interaction de l'eau avec a matrice de composites carbone-époxy. Etude par spectrométrie mécanique”, Thèse, *École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique*, 149, 1995.

[De'Nève et Shanahan, 1993]

De'Nève, B., Shanahan, M.E.R., “Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra”, *Polymer*, vol. 34, 5099-5105, 1993.

[Dhakal et al., 2006]

Dhakal, H.N., Zhang, Z.Y., Richardson, M.O.W., “Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites”, *Composites Science and Technology* 67, 1674-1683, 2007.

[El-Hawary et Abdel-Fattah, 2000]

El-Hawary, M.M., Abdel-Fattah, H., “Temperature effect on the mechanical behavior of resin concrete”, *Construction and Building Materials*, vol. 14, 317-323, 2000.

[El Mazry et al., 2013]

El-Mazry, C., Ben Hassine, M., Correc, O., Colin, X., “Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, 22-36, 2013.

[El Yagoubi et al., 2012]

El Yagoubi, J., Lubineau, G., Roger, F., Verdu, J., “A fully coupled diffusion-reaction scheme for moisture sorption-desorption in an anhydride-cured epoxy resin”, *Polymer*, vol. 53, 5582-5595, 2012.

[Fayolle et Verdu, 2005]

Fayolle, B., Verdu, J., “Vieillessement physique des matériaux polymères”, *Techniques de l'Ingénieur*, cor108, 2005.

[Ferrari et al., 2008]

Ferrari, M.C., Piccinini, E., Baschetti, M.G., Doghieri, F., Sarti, G.C., “Solvent-induced stresses during sorption in glassy polycarbonate: Experimental analysis and model simulation for a novel bending cantilever apparatus”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, 1071-1080, 2008.

## REFERENCES

---

[Fick, 1995]

Fick, A., “On liquid diffusion”, *Journal of Membrane Science*, vol. 100, 33-38, 1995.

[Fournier et al., 1996]

Fournier, J., Williams, G., Dutch, C., Aldridge, G. A., “Changes in molecular dynamics during bulk polymerization of an epoxide amine system as studied by dielectric relaxation spectroscopy”, *Macromolecules*, 29(22), 7097 – 7107, 1996.

[Francis et al., 2006]

Francis, B., Rao, L., Poel, G.V., Posada, F., Groeninckx, G., Ramaswamy, R., Thomas, S., “Cure kinetics, morphological and dynamic mechanical analysis of diglycidyl ether of bisphenol-A epoxy resin modified with hydroxyl terminated poly(ether ether ketone) containing pendent tertiary butyl groups”, *Polymer*, vol. 47, 5411–5419, 2006.

[Frank et al., 2013]

Frank, K., Childers, C., Dutta, D., Gidley, D., Jackson, M., Ward, S., Maskell, R., Wiggins, J., “Fluid uptake behavior of multifunctional epoxy blends”, *Polymer* 54, 403-410, 2013.

[Gates, 2000]

Gates, T. S., “Durability assessment of polymeric composites for high speed civil transport”, *Recent Developments in Durability Analysis of Composite Systems*, 387-392, 2000.

[Gigliotti et al., 2011]

Gigliotti, M., Grandidier, J.C., Lafarie-Frenot, M.C., “The employment of 0/90 unsymmetric samples for the characterization of the thermo-oxidation behavior of composite materials at high temperatures”, *Composites Structures*, vol. 93, 2109-2119, 2011.

[Gueribiz et al., 2013]

Gueribiz, D., Jacquemin, F., Fréour, S., “A moisture diffusion coupled model for composite materials”, *European Journal of Mechanics - A/Solids* 42, 81-89, 2013.

[Grace et Alton, 2012]

Grace, L.R., Altan, M.C., “Characterization of anisotropic moisture absorption in polymeric composites using hindered diffusion model”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 43, 1187-1196, 2012.

[Halpin et Kardos, 1976]

Halpin, J.C., Kardos, J.L., “The Halpin-Tsai equations: A review”, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 16, 344-352, 1976.

[Hancox, 1998]

Hancox, N.L., “Thermal effects on polymer matrix composites. Part 1. Thermal cycling”, *Materials and Design*, Vol. 19, 85-91, 1998.

[Harsch et al., 2007]

Harsch, M., Karger-Kocsis, J., Holst, M., “Influence of fillers and additives on the cure kinetics of an epoxy/anhydride resin”, *European Polymer Journal*, vol. 43, 1168–1178, 2007.

[Hexcel, 2009]

Hexcel corporation, “HexFlow®AS7. Carbon Fiber”, *Product data*, 2009.

[Hexcel, 2010]

Hexcel corporation, “HexFlow® RTM6-2. 180°C epoxy system for Resin Transfer Moulding and infusion technologies”, *Product data*, 2010.

## REFERENCES

---

[Hodzic et al., 2001]

Hodzic, A., Kalyanasundaram, S., Kim, J.K., Lowe, A.E., Stachurski, Z.H., “Application of nano-indentation, nano-scratch and single fibre tests in investigation of interphases in composite materials”. *Micron* 32, 765-775, 2001.

[Hodzic et al., 2004]

Hodzic, A., Kim, J.K., Lowe, A.E., Stachurski, Z.H., “The effects of water aging on the interphase region and interlaminar fracture toughness in polymer–glass composites”. *Composites Science and Technology* 64, 2185-2195, 2004.

[Huguet, 2002]

Huguet, S., “ Application de classificateurs aux données d’émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d’endommagement dans les composites à matrice polymère”, Thèse, *Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 153, 2002.

[Jochum et al., 2011]

Jochum, C., Bearison, N., Grandidier, J.C., “Modélisation prédictive de la cinétique de cuisson des époxy avec prise en compte de la diffusion et de la dépendance en température : application à la résine LY 556”, *Comptes Rendus des JNC 17 – Poitiers*, 2011.

[Johnson et al., 2003]

Johnson, L.L., Eby, R.K., Meador, M.A.B., “Investigation of oxidation profile in PMR-15 polyimide using atomic force microscope”, *Polymer*, vol. 44, 187-197, 2003.

[Joliff et al., 2012]

Joliff, Y., Belec, L., Heman, M.B., Chailan, J.F., “Experimental, analytical and numerical study of water diffusion in unidirectional composite materials – Interphase impact”, *Computational Materials Science* 64, 141-145, 2012.

[Joliff et al., 2013]

Joliff, Y., Belec, L., Chailan, J.F., “Modified water diffusion kinetics in an unidirectional glass/fibre composite due to the interphase area: Experimental, analytical and numerical approach”, *Composite Structures* 97, 296-303, 2013.

[Kelley et Bueche, 1961]

Kelley, F.N., Bueche, F., “Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems”, *Journal of Polymer Science* 50, 549-556, 1961.

[Kody et Lesser, 1997]

Kody, R.S., Lesser, A.J., “Deformation and yield of epoxy networks in constrained states of stress”, *Journal of Materials Science*, vol. 32, 5637-5643, 1997.

[Lafarie-Frenot et Rouquie, 2004]

Lafarie-Frenot, M.C., Rouquié, S., “Influence of oxidative environments on damage in c/epoxy laminates subjected to thermal cycling”, *Composites Science and Technology*, vol. 64, 1725-1735, 2004.

[Lafarie-Frenot et al., 2005]

Lafarie-Frenot, M.C., Rouquié, S., Ho, N.Q., Bellenger, V., “Comparison of damage development in C/epoxy laminates during isothermal ageing and thermal cycling”, *Composites: Part A*, vol. 37, 662-671, 2006.

[Lafarie-Frenot, 2006]

Lafarie-Frenot, M.C., “Damage mechanisms induced by cyclic ply-stresses in carbon-epoxy laminates: Environmental effects”, *International Journal of Fatigue*, vol. 28, 1202-1216, 2006.

## REFERENCES

---

[Lafarie-Frenot et al., 2010]

Lafarie-Frenot, M.C., Grandidier, J.C., Gigliotti, M., Olivier, L., Colin, X., Verdu, J., Cinquin, J., “Thermo-oxidation behaviour of composite materials at high temperatures: A review of research activities carried out within the COMEDI program”, *Polymer Degradation and Stability* 95, 965-974, 2010.

[Le Gac et al., 2014]

Le Gac, P.Y., Roux, G., Davies, P., Fayolle, B., Verdu, J., “Water clustering in polychloroprene”, *Polymer* 55, 2861-2866, 2014.

[Le Duigou et al., 2012]

Le Duigou, A., Bourmaud, A., Balnois, E., Davies, P., Baley, C., “Improving the interfacial properties between flax fibres and PLLA by a water fibre treatment and drying cycle”, *Industrial Crops and Products* 39, 31-39, 2012.

[Le Duigou et al., 2013]

Le Duigou, A., Davies, P., Baley, C., “Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 48, 121-128, 2013.

[Lee et Peppas, 1993]

Lee, M.C., Peppas, N.A., “Water transport in graphite epoxy composites”, *Journal of Applied Polymer Science* 47, 1349-1359, 1993.

[Leger et al., 2010]

Leger, R., Roy, A., Grandidier, J.C., “Non-classical water diffusion in an industrial adhesive”, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 30, 744-753, 2010.

[Li et al., 2001]

Li, Y.M., Miranda, J., Sue, H.J., “Hygrothermal diffusion behavior in bismaleimide resin”, *Polymer* 42, 7791-7799, 2001.

[Lin et Chen, 2005].

Lin, Y.C., Chen, Xu., “Moisture sorption-desorption-resorption characteristics and its effect on the mechanical behavior of the epoxy system”, *Polymer*, vol. 46, 11994-12003, 2005.

[Loos et Springer, 1979]

Loos, A.C., Springer, G.S., “Moisture absorption of graphite-epoxy composites immersed in liquids and in humid air”, *Journal of Composite Materials*, vol. 13, 131-147, 1979.

[Lopez et al., 2000]

Lopez, J., Lopez-Bueno, I., Nogueira, P., Ramirez, C., Abad, M.J., Barral, L., Cano, J., “Effect of poly(styrene-co-acrylonitrile) on the curing of an epoxy/amine resin”, *Polymer*, vol. 42, no. 4, 1669-1677, 2001.

[Mouritz, 2013]

Mouritz, A.P., “Delamination properties of z-pinned composites in hot-wet environment”, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* 52, 134-142, 2013.

[Mckague et al., 1978]

Mckague, E.L., Reynolds, J.D., Halkias, J.E., “Swelling and glass-transition relations for epoxy matrix material in humid environments”, *Journal of Applied Polymer Science* 22, 1643-1654, 1978

[Mensitieri et al., 1995]

Mensitieri, G., Delnobile, M.A., Apicella, A., Nicolais, L., “Moisture-matrix interactions in polymer-based composite-materials”, *Revue De L Institut Français Du Pétrole* 50, 551-571, 1995.

## REFERENCES

---

[Mensitieri et al., 2006]

Mensitieri, G., Lavorgna, M., Musto, P., Ragosta, G., “Water transport in densely crosslinked networks: A comparison between epoxy systems having different interactive characters”, *Polymer* 47, 8326-8336, 2006.

[Merad, 2010]

Merad, L., “Etude par Spectroscopie Raman et modélisation d’une résine composite RTM”, Thèse, *Université Paul Verlaine-Metz*, 2010.

[Merdas et al., 2002]

MERDAS, I., THOMINETTE, F., TCHARKHTCHI, A. AND VERDU, J. 2002. Factors governing water absorption by composite matrices. *Composites Science and Technology* 62, 487-492.

[Mercier, 2006]

Mercier, J., “Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites”, Thèse, *Ecole des Mines de Paris*, 2006.

[Meziere et al., 2005]

Meziere, Y., Bunsell, A.R., Favry, Y., Teissedre, J.C., Do, A.T., “Large strain cyclic fatigue testing of unidirectional carbon fibre reinforced epoxy resin”, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* 36, 1627-1636, 2005.

[Minervino, 2013]

Minervino, M., “Effets de la thermo oxydation sur le comportement mécanique de matériaux composites pour applications aéronautiques”, Thèse, *École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechniques*, 213, 2013.

[Mistry, 2009]

Mistry, B.D., “A Handbook of Spectroscopic Data : Chemistry”, *Oxford Book Company*, 242, 2009.

[Morgan et al., 1980]

Morgan, R.R., Mones, E.T., Steele, W.J., “Tensile deformation and failure processes of amine-cured epoxies”, *Polymer*, vol. 23, 295-305, 1982.

[Mortaigne, 2005]

Mortaigne, B., “Vieillessement des composites – Mécanismes et méthodologie d'étude”, *Techniques de l'ingénieur*, am5320-1, 21, 2005.

[Murakami et al., 1990]

Murakami, S., Watanabe, O., Inoue, H., Ochi, M., Shiraishi, T., Shimbo, M., “Fracture behavior of toughened epoxy resins cured with N,N'-dimethylethylenediamine”, *Polymer*, vol. 33, 572-576, 1992.

[Olivier et al., 2007]

Olivier, L., Ho, N.Q., Grandidier, J.C., Lafarie-Frenot, M.C., “Characterization by ultra-micro indentation of an oxidized epoxy polymer : Correlation with the predictions of a kinetic model of oxidation”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, 489-497, 2007.

[Olivier, 2008]

Olivier, L., “Prévision du vieillissement thermo-oxydant de composites à matrice organique dédiés à l'aéronautique : Prise en compte des couplages multiphysiques”, Thèse, *École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique*, 225, 2008.

[Park et al., 2010]

Park, S.Y., Choi, W.J., Choi, H.S., “The effects of void contents on the long-term hygrothermal behaviors of glass/epoxy and GLARE laminates”, *Composites Structure*, vol. 92, 18-24, 2010.

## REFERENCES

---

[Pascault et al., 2002]

Pascault, J.P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R.J.J., “Thermosetting polymers”, *Plastic engineering*, 477, 2002.

[Pasupuleti et al., 2011]

Pasupuleti, R., Wang, Y., Shabalin, I., Li, L.Y., Liu, Z., Grove, S., “Modelling of moisture diffusion in multilayer woven fabric composites”, *Computational Materials Science* 50, 1675-1680, 2011.

[Perrin et al., 2009]

Perrin, F.X., Nguyen, M.H., Vernet, J.L., “Water transport in epoxy–aliphatic amine networks – Influence of curing cycles”, *European Polymer Journal* 45, 1524-1534, 2009.

[Perreux et Suri, 1997]

Perreux, D., Suri, C., “A study of the coupling between the phenomena of water absorption and damage in glass/epoxy composite pipes”, *Composites Science and Technology* 57, 1403-1413, 1997.

[Piccinini et al., 2006]

Piccinini, E., Gardini, D., Doghieri, F., “Stress effects on mass transport in polymers: a model for volume relaxation”, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, 546-555, 2006.

[Pierron et al., 2002]

Pierron, F., Poirette, Y., Vautrin, A., “A novel procedure for identification of 3D moisture diffusion parameters on thick composites: Theory, validation and experimental results”, *Journal of Composite Materials*, vol. 36, 2219-2243, 2002.

[Pochiraju et al., 2008]

Pochiraju KV, Tandon GP, Schoeppner GA., “Evolution of stress and deformations in high-temperature polymer matrix composites during thermo-oxidative aging”, *Mech Time-Depend Mater*, vol. 12, 45-68, 2008.

[Pochiraju et al., 2012]

Pochiraju KV, Tandon GP, Schoeppner GA., “Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites”, *Springer US*, 2012.

[Popineau et al., 2005]

Popineau, S., Rondeau-Mouro, C., Sulpice-Gaillet, C., Shanahan, M.E.R., “Free/bound water absorption in an epoxy adhesive”, *Polymer* 46, 10733-10740, 2005.

[Rabearison et al., 2010]

Rabearison, N., Jochum, C., Grandidier, J.C., “A cure kinetics, diffusion controlled and temperature dependent, identification of the Araldite LY556 epoxy”, *Journal of materials science*, vol. 46, Issue 3, 787-796, 2011.

[Sar et al., 2012]

Sar, B.E., Freour, S., Davies, P., Jacquemin, F., “Coupling moisture diffusion and internal mechanical states in polymers - A thermodynamical approach”, *European Journal of Mechanics a-Solids* 36, 38-43, 2012.

[Schieffer et al., 2001]

Schieffer, A., Maire, J.F., Lévêque, D., “A coupled analysis of mechanical behaviour and ageing for polymer-matrix composites”, *Composites Science and Technology*, vol. 62, 543-549, 2002.

[Selzer et Friedrich, 1996]

Selzer, R., Friedrich, K., “Mechanical properties and failure behaviour of carbon fibre-reinforced polymer composites under the influence of moisture”, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* 28, 595-604, 1997.

## REFERENCES

---

[Shen et Springer, 1976]

Shen, C.H., Springer, G.S. "Moisture absorption and desorption of composite-materials". *Journal of Composite Materials* 10, 2-20, 1976.

[Shin et Roy, 2011]

Sihn, S., Roy, A.K., "Micromechanical analysis for transverse thermal conductivity of composites". *Journal of Composite Materials* 45, 1245-1255, 2011.

[Shirell et Halpin, 1977]

SHIRELL, C.D., HALPIN, J., "Moisture Absorption and Desorption in Epoxy Composite Laminates", *Proceeding of the Composites Materials: Testing and Design (Fourth Conference)*, ASTM STP 617 (American Society for Testing and Materials), pp. 514-528, 1977.

[Soles et Yee, 1999]

Soles, C.L., Yee, A.F., "A discussion of the molecular mechanisms of moisture transport in epoxy resins", *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 38, 792-802, 2000.

[Sourour et Kamal, 1976]

Sourour, S., Kamal, M. R., "Differential scanning calorimetry of epoxy cure - isothermal cure kinetics". *Thermochimica Acta*, vol. 14, no. 1-2, 41-59, 1976.

[Surrel et Vautrin, 1989]

Surrel, Y., Vautrin, A., "On a modeling of the plastic response of FRP under monotonic loading", *Journal of composite materials*, vol. 23, 232-250, 1989.

[Tang et al., 2005]

Tang, X., Whitcomb, J.D., LI, Y., Sue, H.-J. "Micromechanics modeling of moisture diffusion in woven composites", *Composites Science and Technology* 65, 817-826, 2005.

[Tandon et al., 2006]

Tandon GP, Pochiraju KV, Schoeppner GA., "Modeling of oxidative development in PMR-15 resin", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, 1861-1869, 2006.

[Tandon et al., 2008]

Tandon GP, Pochiraju KV, Schoeppner GA., "Thermo-oxidative behavior of high-temperature PMR-15 resin and composites", *Materials Science and Engineering A. Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, vol. 498, 150-161, 2008.

[Tcharkhtchi et al., 2000]

Tcharkhtchi, A., Bronnec, P.Y., Verdu, J., "Water absorption characteristics of diglycidylether of butane diol-3,5-diethyl-2,4-diaminotoluene networks", *Polymex*, vol. 41, 5777-5785, 2000.

[Terekhina et al., 2013]

Terekhina, S., Mille, M., Fayolle, B., Colin, X. "Oxidation induced changes in viscoelastic properties of a thermostable epoxy matrix", *Polymer Science Series A*, vol. 55, 614-624, 2013.

[Thomason et al., 1995]

Thomason, J.L., "The interface region in glass-fiber-reinforced epoxy-resin composites .3. characterization of fiber surface-coatings and the interphase", *Composites*, vol. 26, 487-498, 1995.

[Thomimette et al., 2006]

Thominette, F., Gaudichet-Maurin, E., Verdu, J., "Effect of structure on water diffusion in hydrophilic polymers," *Diffusion in Solids and Liquids: Mass Diffusion*, vol. 258-260, 442-446, 2006.

## REFERENCES

---

[Tsotsis et al., 1999]

Tsotsis, T.K., Keller, S., Bardis, J., Bish, J. “Preliminary evaluation of the use of elevated pressure to accelerate thermo-oxidative aging in composites”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 64, 207-212, 1999.

[Valançon, 2005]

Valancon, C., “Modélisation du comportement des matériaux amorphes utilisés dans les joints collés en milieu humide. Etude des couplages entre la thermique la mécanique et la diffusion de l'eau,” Thèse, *École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique*, 181, 2005.

[Valançon et al., 2006]

Valancon, C., Roy, A., Grandidier, J.C., “Modelling of coupling between mechanics and water diffusion in bonded assemblies,” *Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles*, vol. 61, no. 6, 759-764, 2006.

[Vanlandingham et al, 1999]

Vanlandingham, M.R., Eduljee, R.F., Gillespie, J.W., “Moisture diffusion in epoxy systems”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, 787-798, 1999.

[Verdu, 1990]

Verdu, J., “Vieillissement chimique”, *Techniques de l'ingénieur*, a3151-1, 16, 1990.

[Verdu, 2002]

Verdu, J., “Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux”, *Techniques de l'ingénieur*, am3151, 16, 2002.

[Wan et al., 2005]

Wan, Y.Z., Wang, Y.L., Huang, Y., Zhou, F.G., He, B.M., Chen, G.C., Han, K.Y., “Moisture sorption and mechanical degradation of VARTMed three-dimensional braided carbon–epoxy composites”, *Composites Science and Technology* 65, 1237-1243, 2005.

[Weitsman, 1987]

Weitsman, Y., “Stress assisted diffusion in elastic and viscoelastic materials”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 35, no. 1, 73-93, 1987.

[Weitsman, 1990]

Weitsman, Y., “A continuum diffusion-model for viscoelastic materials”, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 94, no. 2, 961-968, 1990.

[Weitsman, 2000]

Weitsman, Y.J., “2.11 - Effects of Fluids on Polymeric Composites—A Review”, *Comprehensive Composite Materials*”, Pergamon, Oxford, 369-401, 2000.

[Weitsman et Guo, 2002]

Weitsman, Y.J., Guo, Y.-J., “A correlation between fluid-induced damage and anomalous fluid sorption in polymeric composites”, *Composites Science and Technology*, vol. 62, 889-908, 2002.

[Weitsman, 2006]

Weitsman, Y.J., “Anomalous fluid sorption in polymeric composites and its relation to fluid-induced damage”, *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* 37, 617-623, 2006.

[Weitsman, 2012]

Weitsman, Y.J., “Diffusion Models - Fluid Effects in Polymers and Polymeric Composites”, *Springer US*, 69-94, 2012.

## REFERENCES

---

[Wise et al., 1997]

Wise, J., Gillen, T., Clough, R.L., “Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxidation profiles”, *Polymer*, vol. 38, 1929-1944, 1996.

[Wong et Broutman, 1985]

Wong, T.C., Broutman, L.J., “Water in epoxy-resins .2. diffusion mechanism”, *Polymer Engineering and Science*, vol. 25, 529-534, 1985.

[Woo et Piggott, 1987]

Woo, M.S.W., Piggott, M.R., “Water-absorption of resins and composites .2. diffusion in carbon and glass reinforced epoxies”, *Journal of Composites Technology & Research*, vol. 9, 162-166, 1987.

[Yan et al., 2013]

Yan, H., Lu, C., Jing, D., Hou, X., “Chemical degradation of TGDDM/DDS epoxy resin in supercritical 1-propanol: Promotion effect of hydrogenation on thermolysis”, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, 2571-2582, 2013.

[Zhou et Lucas, 1995]

Zhou, J., Lucas, J.P., “The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites”, *Composites Science and Technology* 53, 57-64, 1995.

[Zhou et Lucas, 1999]

Zhou, J.M., Lucas, J.P., “Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy”, *Polymer* 40, 5505-5512, 1999.



# ANNEXES



## CHAPITRE I

# ELABORATION DE SYSTEMES DE CONDITIONNEMENT HUMIDE

---

L'étude du comportement du matériau en milieu hygrothermique nécessite de quantifier la diffusion d'humidité et les propriétés en résultant en fonction du conditionnement appliqué. Il est donc indispensable d'effectuer plusieurs vieillissements à différentes températures et différents taux d'humidité pour comprendre comment ces paramètres agissent sur le comportement de la résine. Le processus d'absorption d'eau dans les résines époxydes pouvant s'étaler sur plusieurs mois (pour des éprouvettes d'épaisseur comprise entre 0.5mm et 4mm), voir par exemple les études de [El Yagoubi et al., 2012 ; Tcharkhtchi et al., 2000 ; Weitsman et Guo, 2002 ; Wong et Broutman, 1985], il est préférable de réaliser les différents conditionnements en parallèle.

### I.1 Prototype

La solution technique retenue pour réaliser les systèmes de confinement contrôlés en humidité et température fonctionne sur le principe de solutions salines saturées. Celle-ci a déjà été utilisée au sein du laboratoire dans une étude antérieure [Billy, 2013] et a donné des résultats exploitables.

Avant la fabrication en série des cinq systèmes de confinement, un prototype a tout d'abord été élaboré.

Le prototype en Figure 157 a été fabriqué avec les moyens disponibles au laboratoire afin de valider la solution choisie précédemment, soit :

- Un récipient de dessiccateur en verre
- Un cordon chauffant (à 200°C) en silicone
- Un transformateur électrique et un thermocouple
- De la laine de roche et du fil métallique
- Un capteur d'humidité et de température (data logger avec port USB et SEFRAM)
- Une solution saline saturée avec de l'iodure de potassium dans de l'eau

Afin de s'assurer que le système fonctionne, des tests préliminaires sont effectués en utilisant une solution d'iodure de potassium saturée et deux capteurs d'humidité et de température.

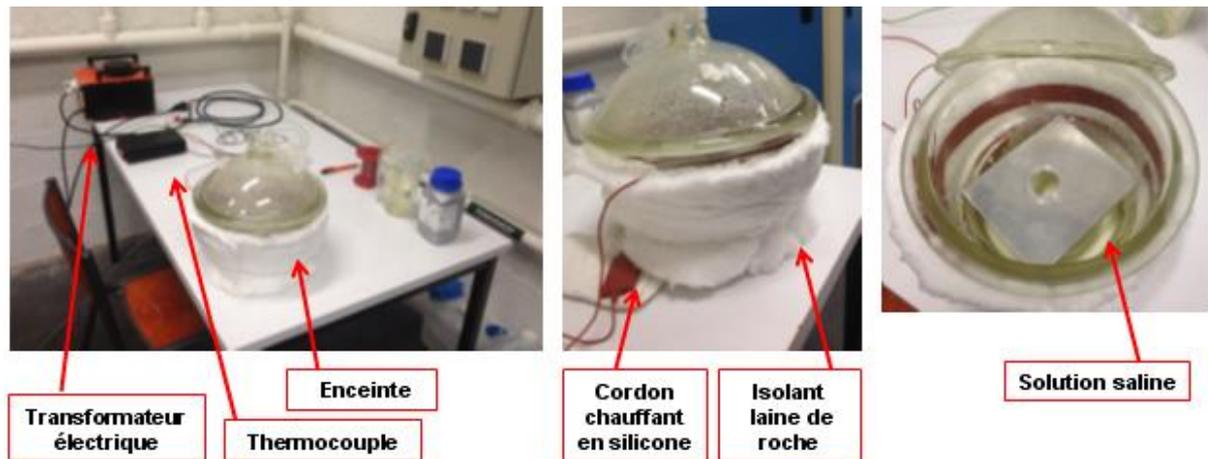


Figure 157. Prototypage fabriqué à l'institut P' permettant de valider la solution technique.

### Test n°1 :

Ce premier test sur une demi-journée permet de vérifier que l'on obtient une humidité relative d'environ 60% lorsque l'on place une solution saturée d'iodure de potassium à 50°C dans un récipient étanche (cf. Figure 158), comme indiqué dans les travaux de [Cretinon, 1996].

Les consignes en température manuellement appliquées via le transformateur sont les suivantes :

- 60% de 200°C = 120°C (préchauffage rapide jusqu'à atteindre 35°C à 40°C)
- 40% de 200°C = 80°C (préchauffage d'appoint jusqu'à atteindre 50°C)
- 25% de 200°C = 50°C (consigne pour éviter la dégradation des capteurs dont la tenue est assurée jusqu'à 70°C à 80°C)

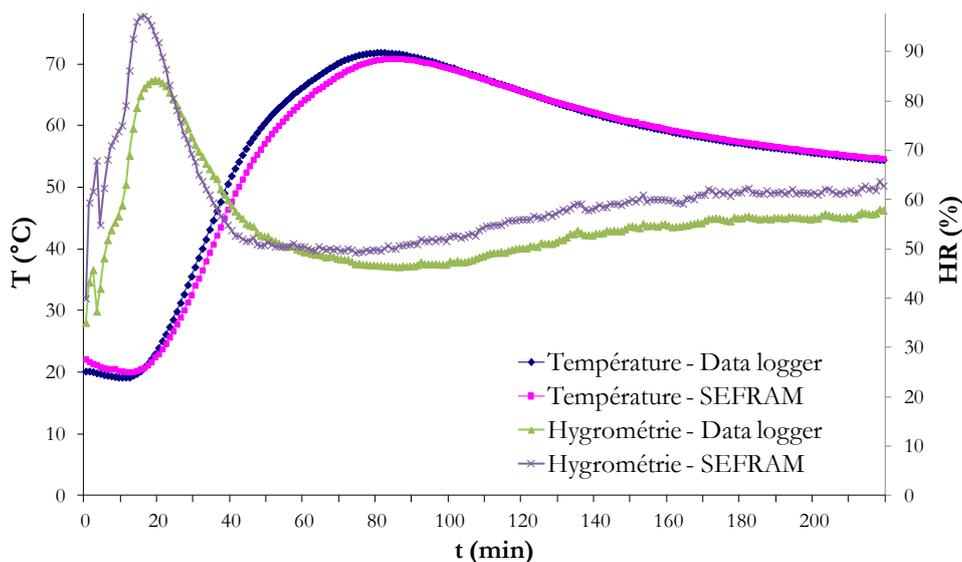


Figure 158. Relevé de la température et de l'hygrométrie – 1<sup>er</sup> test dans l'enceinte prototype. Solution saturée de KI.

On remarque que le conditionnement met environ 3h pour se stabiliser dans les conditions du test, c'est-à-dire en effectuant une consigne en température manuelle, soit 120°C puis 80°C et pour finir 50°C. Ces réglages ne sont pas optimisés puisque l'on observe une montée en température de 20°C au dessus de la consigne. La durée de stabilisation du conditionnement peut donc être inférieure à 3h.

Test n°2 :

Pour ce deuxième essai, la consigne en température est de 50°C tout du long. On remarque qu'après 4heures, le conditionnement se stabilise en température et qu'après 2heures et 30minutes, il se stabilise en hygrométrie (cf. Figure 159). En effet, pour une température de 50°C (+/-2.5%), l'hygrométrie est de 57% (+/-5%). Il y a donc une différence de 6% entre l'hygrométrie obtenue lors de cet essai et les abaques proposés par [Cretinon, 1996].

Celle-ci est du même ordre de grandeur que la tolérance des capteurs, soit 2.5% à 5% en absolu selon la fiche technique, et que l'écart relevé entre les deux systèmes de mesure lors du test n°1, soit 6% en absolu (cf. Figure 158). Ainsi, cet écart entre la valeur donnée par les abaques [Cretinon, 1996] et celui obtenu lors de ce 2<sup>ème</sup> essai peut être dû à la tolérance des capteurs. Pour la suite, lors de la fabrication des enceintes, des capteurs d'hygrométrie et de température étalonnés et permettant une mesure à plus haute température seront commandés.

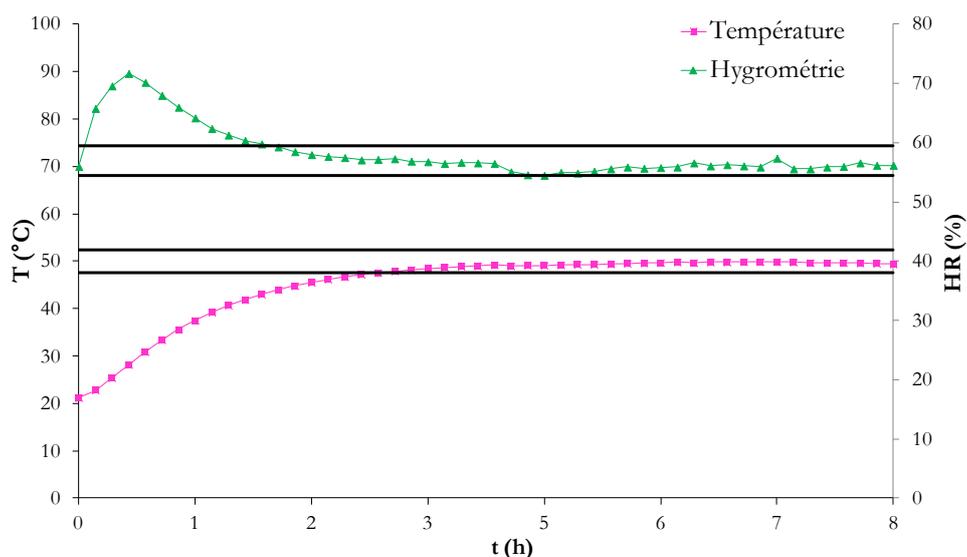


Figure 159. Relevé de la température et de l'hygrométrie – 2<sup>ème</sup> test dans l'enceinte prototype. Solution saturée de KI.

Test n°3 :

Pour terminer, l'étude du matériau en milieu humide induisant des pesées régulières au cours du temps, et par conséquent une ouverture régulière des enceintes, il est essentiel de s'assurer que ce système de conditionnement se stabilise rapidement après l'ouverture. La Figure 160 montre les relevés de température et d'hygrométrie obtenus avec le capteur « data logger » lors de l'ouverture de l'enceinte placée dans les mêmes conditions que les tests 1 et 2.

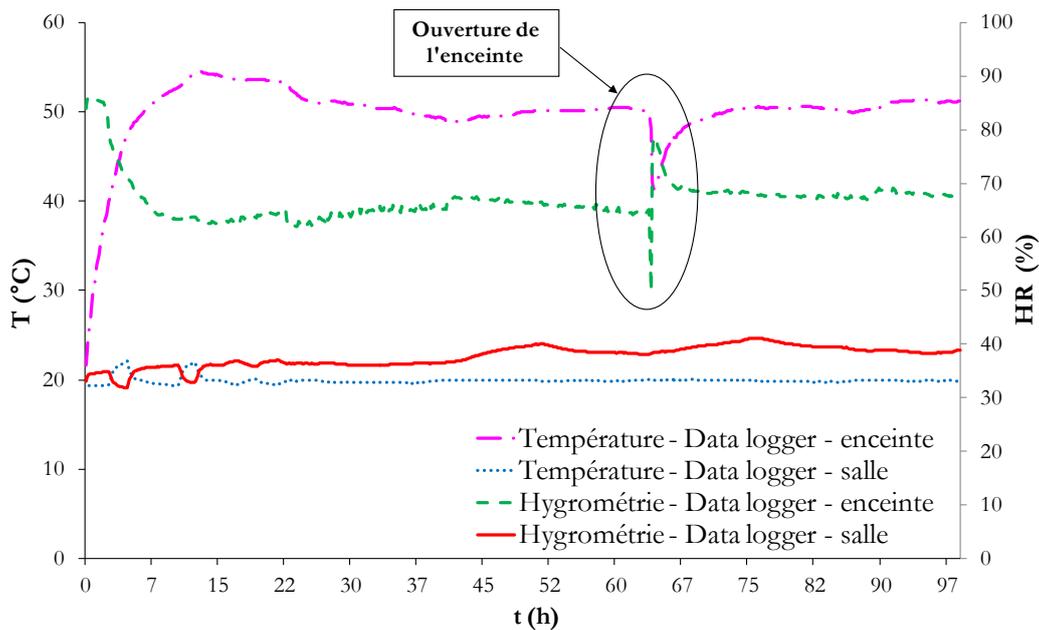


Figure 160. Relevé de la température et de l'hygrométrie – 3<sup>ème</sup> test dans l'enceinte prototype. Solution saturée de KI.

On remarque qu'après l'ouverture, il faut environ 2h pour que l'hygrométrie revienne dans l'intervalle de tolérance de la mesure (soit +/-5% de la valeur moyenne) ; alors qu'il faut environ 5h pour que la température fasse de même. Ce temps de stabilisation après ouverture de l'enceinte est relativement long lorsque l'on sait que la fréquence des pesées peut être de 3 fois par jour. Cependant, pour remédier à ce problème, il est proposé de fabriquer les enceintes avec des boîtiers de régulation en température, optimisant et réduisant la durée nécessaire à la stabilisation. Pour conclure sur cette étude préliminaire, le prototype a permis de valider le système de conditionnement humide choisi.

## I.2 Conception

Les 5 enceintes de confinement sont fabriquées en utilisant les moyens suivants :

- 4 cristallisoirs (car un cristallisoir est déjà disponible au laboratoire)
- 5 sondes Elcowa de capacité :  $-30^{\circ}\text{C}$  à  $105^{\circ}\text{C} \pm 0.4^{\circ}\text{C}$  et  $5\%$  à  $95\% \text{HR} \pm 2\%$
- 4 cordons chauffants (en silicone pouvant chauffer jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$ )
- 5 boîtiers de régulation (conçus et mis en place par D. Marchand P')
- 1 PC d'acquisition et 1 acquisition 8V
- Des sels (iodure de potassium, chlorure de potassium, sulfate de potassium)
- De la laine de roche et du joint silicone

La Figure 161 montre les systèmes assemblés et reliés au système de régulation. Le cordon chauffant est disposé autour de la partie basse extérieure du récipient. La laine de roche est disposée autour du cordon chauffant et sur le reste des bords du récipient pour isoler l'ensemble. Un scotch en aluminium permet tenir l'assemblage.

La solution saline est disposée dans la partie basse du récipient, correspondant à la partie chauffée par le cordon. Une plaque en céramique sépare la partie basse contenant la solution saline de la partie haute où les éprouvettes pourront être disposées. Un thermocouple relié au système de régulation est placé dans l'enceinte au même endroit que les éprouvettes, comme la sonde d'humidité et de température permettant l'acquisition des données.



Figure 161. (a) Système de conditionnement humide mis en place à l'institut P'. (b) Placement des systèmes – Vue d'ensemble.

### I.3 Optimisation des paramètres PID

Afin d'optimiser la stabilité et la réactivité du système de chauffage des enceintes de confinement, les paramètres du régulateur PID (Proportionnel Intégral Dérivé) sont étudiés. Il est avant tout important de noter qu'un placement du thermocouple au plus près de l'élément chauffant permettrait d'augmenter nécessairement la rapidité et la stabilité du système. Toutefois, la régulation en température devant être faite dans l'enceinte, et non pas à l'extérieur de celle-ci où se situe l'élément chauffant, le thermocouple doit impérativement être placé dans l'enceinte.

Ainsi, le système ne fonctionne pas seul mais requiert l'assistance d'un opérateur qui doit connaître préalablement la consigne à appliquer sur le cordon chauffant pour obtenir la température souhaitée dans l'enceinte, et la réadapter si besoin. Comme énoncé précédemment, le système de régulation en température doit être assez réactif pour permettre de stabiliser le conditionnement après l'ouverture de l'enceinte. D'autre part, il est important de ne pas trop chauffer la solution saline comprise dans les enceintes pour éviter l'ébullition de celle-ci et par conséquent d'obtenir une humidité relative proche de 100%.

Compte tenu de ces indications, les premiers tests sont réalisés avec un réglage arbitrairement choisi, soit : l'action proportionnelle,  $K_p$ , égale à 999.9, l'intégrale,  $T_i$ , égale à 1000, et la dérivée,  $T_d$ , égale à 0, avec une intensité maximum de 50% pour éviter que le cordon monte trop rapidement en température. Ensuite, afin de mieux évaluer l'influence de chaque paramètre du régulateur PID, des tests sont entrepris en faisant varier l'action chaque paramètre séparément.

#### Actions Proportionnelle et Intégrale :

Compte tenu des résultats obtenus précédemment avec les paramètres PID cités précédemment, il a été décidé de baisser légèrement le gain,  $K_p$ , pour éviter un overshoot de 15°C au dessus de la consigne et d'augmenter l'intégrale,  $T_i$ , pour ralentir la réponse du système. Arbitrairement, nous avons choisi :  $K_p=750$ ,  $T_i=1500$  et  $T_d=0$ .

Dans un deuxième temps, le gain et la dérivée sont fixés pour faire varier l'intégrale. La Figure 162.a. montre les résultats obtenus avec  $T_i$  égal à 1500 et à 2000. On remarque que lorsque l'on augmente considérablement l'intégrale, l'overshoot est légèrement réduit (environ 2°C) mais la montée en température est plus lente et le système met plus de temps pour se stabiliser. Ainsi, pour la suite, nous garderons les paramètres suivants :  $K_p=750$  et  $T_i=1500$ .

#### Action Dérivée :

Dans un troisième temps, la dérivée,  $T_d$ , du système de régulation PID est étudiée. La Figure 162.b. montre les réponses en température des conditionnements pour un  $T_d$  de 0.4 et 15. On

observe que la consigne la plus pertinente est celle correspondant à un  $T_d=15$  puisque la température reste comprise dans les tolérances de la consigne à  $\pm 5\%$  et ne met qu'environ 2h30 pour y parvenir. Ensuite, elle oscille légèrement et se stabilise à  $70^\circ\text{C}$ . Nous garderons donc le paramétrage suivant pour la consigne du boîtier de régulation de la température des enceintes, soit :  $K_p=750$ ,  $T_i=1500$  et  $T_d=15$ , avec une intensité maximum de 50%.

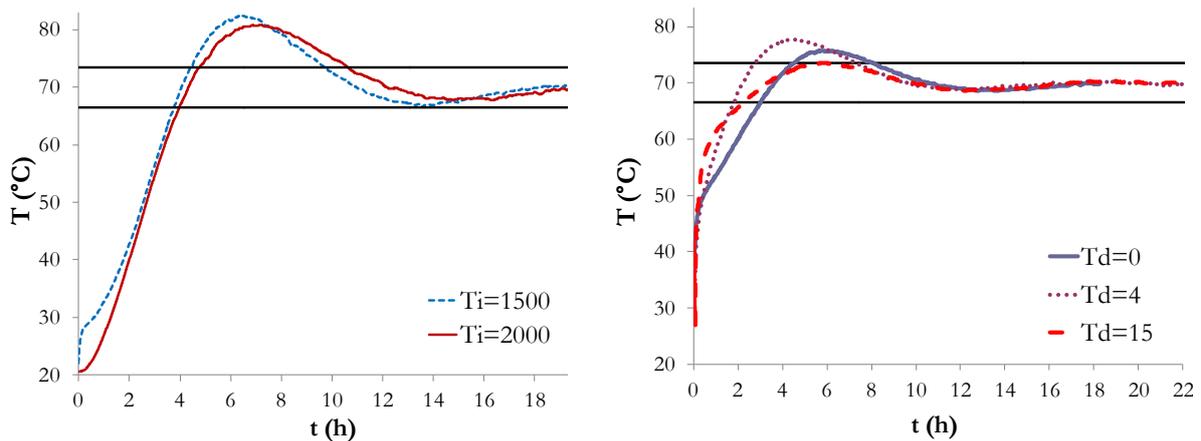


Figure 162. Température de la sonde placée dans l'enceinte. (a) Variation du paramètre  $T_i$  avec  $K_p$  égal à 750 et  $T_d$  nul. (b) Variation du paramètre  $T_d$  avec  $K_p$  égal à 750 et  $T_i$  égal à 1500.

#### I.4 Gestion des sels

L'humidité relative du conditionnement est réglée par les solutions salines saturées et la température du conditionnement. Les abaques, présentés par [Cretinon, 1996], renseignent du taux d'humidité relative du conditionnement en fonction de la température et du sel utilisé. Pour s'assurer que les sels choisis (iodure de potassium, chlorure de potassium, sulfate de potassium) permettent d'obtenir les conditionnements souhaités, des essais préliminaires sont entrepris. L'iodure de potassium est donc placé dans différentes enceintes à  $50^\circ\text{C}$  et  $70^\circ\text{C}$ . L'humidité relative est mesurée à l'aide de la sonde et reportée dans le Tableau 19.

On observe que pour une température de  $50^\circ\text{C}$ , on obtient un écart entre l'abaque et la valeur expérimentale de 1.5%HR. Pour les conditionnements réalisés à  $70^\circ\text{C}$ , l'écart entre l'abaque et la valeur expérimentale oscille entre 0% et 3.5%. Ces écarts sont inférieurs aux tolérances du capteur d'hygrométrie et permettent donc de confirmer l'utilisation des sels. Par la suite, l'humidité relative mesurée par la sonde sera utilisée pour l'analyse des résultats.

	ABAQUE [Cretinon, 1996]		EXPERIMENTAL	
	T (°C)	HR (%)	T (°C)	HR (%)
Test 1	50	64.5 ±0.6	50	66
Test 2	70	62 ±0.4	71	58.5
Test 3			70	62
Test 4			72	59

Tableau 19. Conditionnements obtenus dans les enceintes de confinement avec l'iode de potassium.

### I.5 Test d'ouverture d'enceinte

Pour s'assurer que lors de l'ouverture de l'enceinte, le système ne met pas trop de temps pour revenir à température, un dernier essai est effectué avec les paramètres PID choisis précédemment, soit  $K_p=750$ ,  $T_i=1500$  et  $T_d=15$ . On remarque sur la Figure 163 que le système met environ 20min pour revenir à la consigne en température ( $\pm 5\%$ ) et que l'hygrométrie perd environ 5% lors de cette ouverture et met environ 2h pour les regagner.

Pour une enceinte industrielle, de marque SECASI SLH 200 type VRT (Variation Rapide de Température), la durée pour atteindre la stabilisation est environ deux fois plus courte. Toutefois, à l'échelle du conditionnement, soit environ 1500h à 5000h, cette différence de variation de température entre les deux enceintes n'est pas significative.

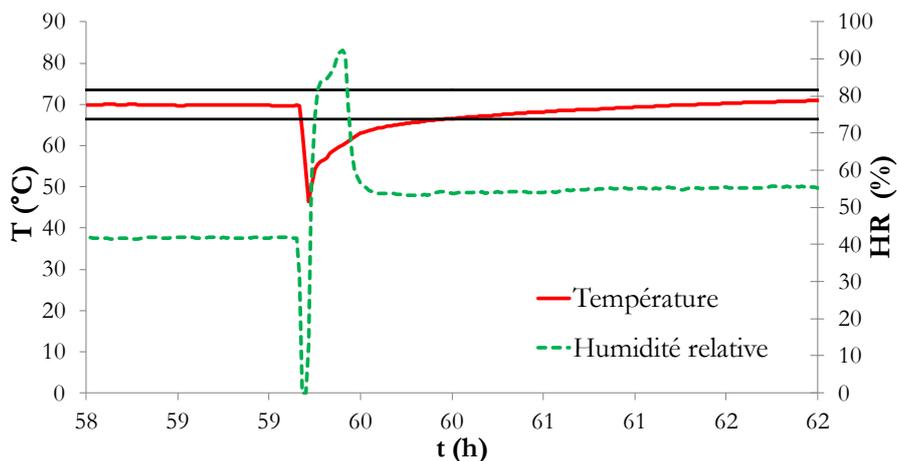


Figure 163. Température et humidité relative relevées par la sonde placée dans l'enceinte. Test d'ouverture de l'enceinte.

Par conséquent, cet essai a permis de montrer que les paramètres PID choisis sont également concluants lors de l'ouverture de l'enceinte. Les cinq enceintes sont donc utilisées en appliquant ces paramètres PID pour réaliser les conditionnements humides de l'étude.

## CHAPITRE II

## ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA RESINE SOUS SOLLICITATION MECANIQUE DYNAMIQUE (DMA)

## II.1 Double transition vitreuse de la résine

Le spectre DMA de la résine de l'étude en Figure 164, semble montrer une transition vitreuse en deux temps. Cette constatation est faite pour la totalité des analyses effectuées sur le matériau sain. Deux pentes sont visibles sur la courbe du module  $E'$ , au voisinage de 200°C, ce qui se traduit par deux pics sur la courbe du module de perte. Ce phénomène est également visible lorsque l'on change le mode de sollicitation de la résine, en effectuant de la flexion avec un seul encastrement.

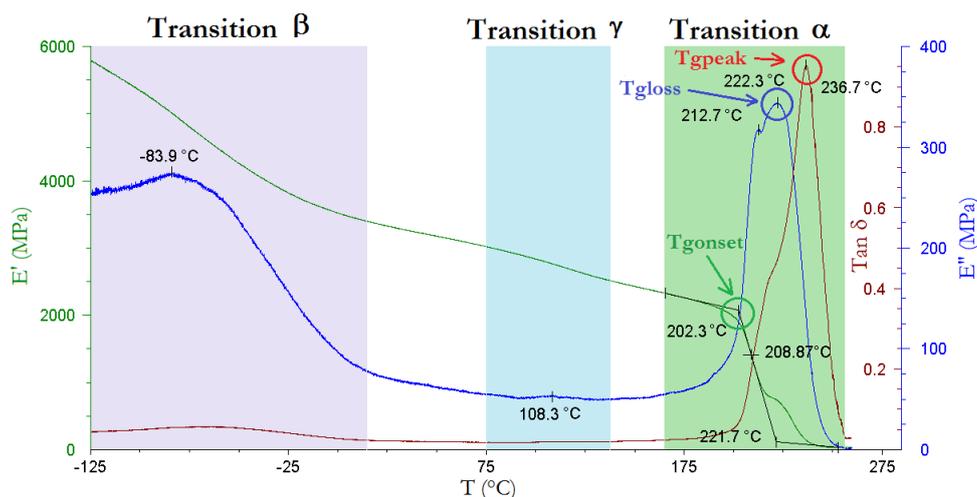


Figure 164. Spectre obtenu en analyse DMA sur résine saine – vitesse de chauffage 2°C.min<sup>-1</sup>.

Dans ses travaux, [Thomason et al., 1995] observe également l'apparition d'un second pic (60°C en dessous du pic principal) sur la courbe du module de perte. Il associe ce pic, présent seulement sur les échantillons contenant des fibres, à l'interphase résine/fibre, issue d'un mélange de résine et d'ensimage (ou autre produit ajouté) et présente autour du renfort fibreux. Un troisième pic, un peu moins marqué, semble néanmoins apparaître environ 25°C après le pic principal lors de l'analyse des échantillons avec ou sans interphase, mais n'est pas commenté. Alors que [Chartoff et al., 1994] attribuent le dédoublement de pic présent sur ses spectres DMA obtenus en flexion effectuées sur échantillon en carbone/époxy à un artefact dû à un gradient thermique présent

dans l'échantillon. Le matériau testé étant une résine polymère et non pas un composite, comme mentionné dans les travaux cités ci-dessus, la thèse du gradient thermique mérite d'être approfondie. Une analyse complémentaire est alors effectuée sur un échantillon provenant de la même plaque avec une vitesse de chauffage de  $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La Figure 165 montre le spectre DMA.

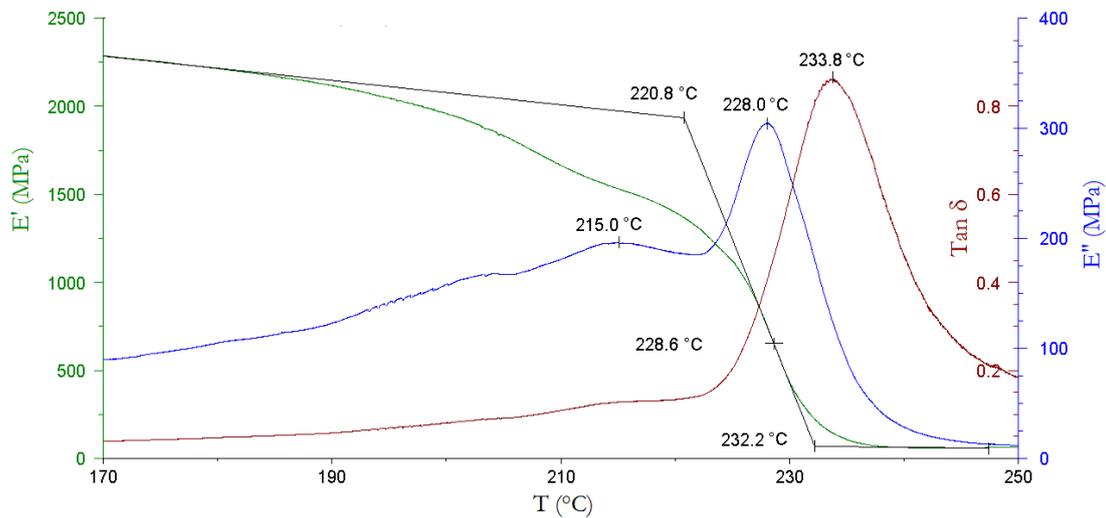


Figure 165. Spectre obtenu en analyse DMA sur résine saine – vitesse de chauffage  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

On observe, comme pour le spectre obtenu avec une vitesse de chauffage de  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , deux pics séparés sur la courbe du module de perte. La double transition vitreuse est par conséquent plus étalée. La différence de position des pics entre les deux spectres est probablement l'effet de la vitesse de chauffage qui entraîne une réponse plus ou moins tardive du matériau. Cependant, compte tenu de la présence de ce phénomène à faible vitesse de chauffage, il apparaît que celui-ci n'est pas dû aux paramètres d'essai, ou à un quelconque gradient thermique dans l'épaisseur. La résine contenant un seul prépolymère et ayant été réticulée en accord avec le modèle de cuisson élaboré à cet effet, cette double température de transition vitreuse est probablement associée au caractère bi-phasique de la résine. En d'autres termes, il est possible que deux phases ou deux portions de chaînes macromoléculaires aient une réponse légèrement différée l'une par rapport à l'autre sous sollicitation mécanique dynamique en température.

Cet aspect ne sera pas approfondi ultérieurement. Cependant, pour la suite des analyses sur le matériau humide, il convient de tenir compte de ce phénomène pour analyser convenablement la part de l'humidité sur la modification des propriétés thermomécaniques de la résine.

## II.2 Double transition vitreuse de la résine en présence d'eau

### II.2.1 Eprouvettes avec gradient d'humidité - Tg

Les analyses mécaniques dynamiques (DMA) en mode flexion 3 points ont été entreprises sur les éprouvettes en résine, placées en atmosphère humide contrôlée (70°C et 85%HR) à différentes durées de vieillissement. La Figure 166 présente le module élastique « E' » mesuré sur résine saine et vieillie humide pendant 2.5h, 10h, 25h, 50h et 1500h. On remarque que la double pente est présente sur la totalité des éprouvettes avec gradient jusqu'à 50h de conditionnement, correspondant à la fin de la partie linéaire de la courbe de diffusion d'eau au sein de la résine, et qu'elle disparaît après 1500h de vieillissement. Lorsque l'on augmente la durée de vieillissement et par conséquent le taux d'humidité dans la résine, la transition se décale vers la gauche, comme vérifié par [Weitsman, 2000 ; Fayolle et Verdu, 2005 ; Tcharkhtchi et al., 2000].

Le module élastique « E' » à 25°C, commence par diminuer rapidement après 50h de conditionnement humide en chutant de près de 400MPa. Après 1500h, le module augmente et avoisine la valeur de celui obtenu sur résine saine. Lorsque l'on sèche l'éprouvette, la quasi-totalité de l'eau ressort (il reste environ 0.1% d'eau), le module à 25°C croît de 400MPa. Ceci laisse supposer la présence de plusieurs phénomènes actifs lors du conditionnement humide. La chute du module est le signe d'une plastification, voir les travaux de [Weitsman, 2000 ; Fayolle et Verdu, 2005 ; Tcharkhtchi et al., 2000] alors que l'augmentation de module celui d'une réaction chimique modifiant le réseau et par conséquent la transition vitreuse, voir les travaux de [Chocinski-Arnault et al., 2009 ; Lafarie-Frenot et al., 2010 ; Terekhina et al., 2013].

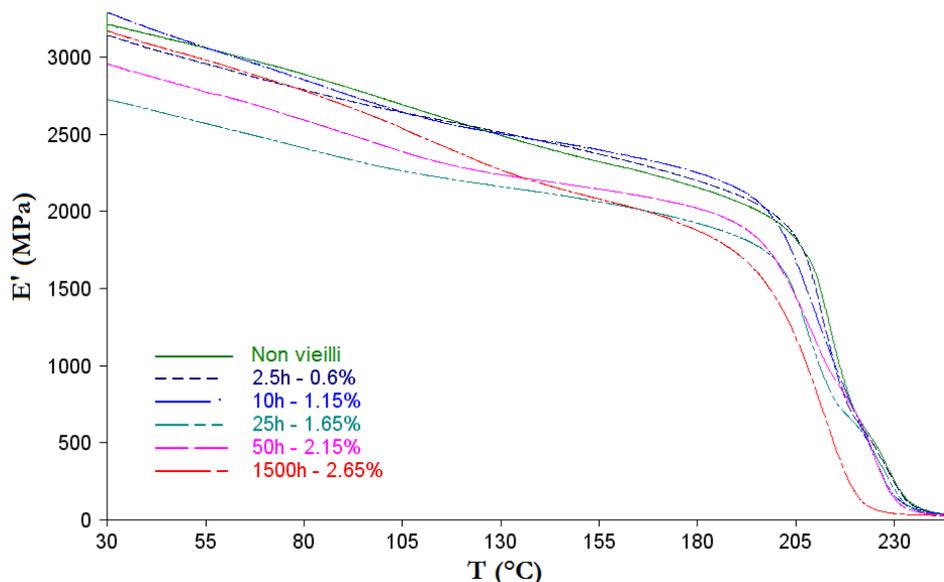


Figure 166. Module de conservation obtenu en DMA (flexion 3points) sur résine saine et vieillie humide – 70°C/85%HR.

Le module de perte, en Figure 167, laisse apparaître le caractère biphasé de la résine encore bien marqué sur la totalité des éprouvettes avec gradient d'humidité. Au cours des premières heures de conditionnement humide, les deux pics sont marqués et se décalent peu à peu vers les plus basses températures. Une quantification du décalage de T<sub>g</sub> paraît donc compliquée dans ces conditions.

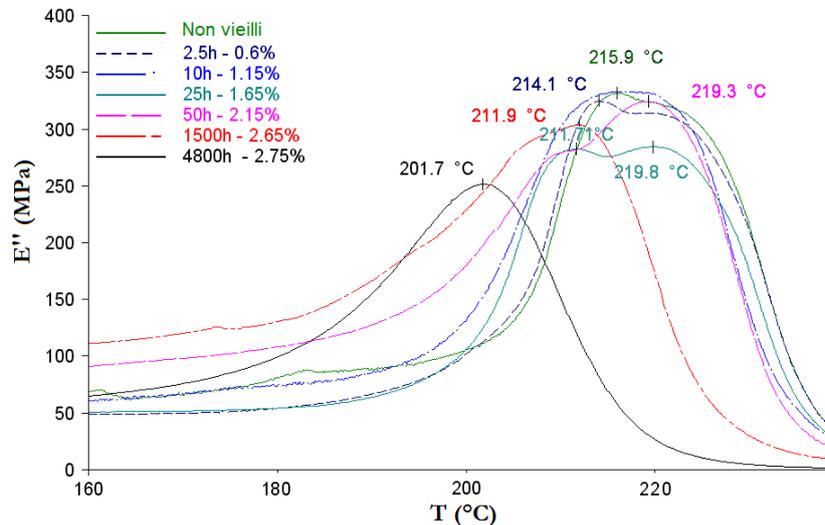


Figure 167. Module de perte obtenu en DMA (flexion 3points) sur résine saine et vieillie humide – 70°C/85%HR.

Sur le pic de  $\tan(\delta)$ , correspondant à la tangente de l'angle de perte (rapport de  $E''/E'$ ), présenté en Figure 168, l'effet du caractère biphasé de la résine est plus masqué. Dans un premier temps, on observe une alternance très faible d'augmentation et de diminution des pics autour de celui correspondant à l'éprouvette non vieillie, probablement dû à l'alternance du pic prédominant sur la courbe du  $E''$ . Puis, dans un second temps, la courbe se décale plus clairement vers les basses températures après 50h, 1500h et 4800h. La suite de l'analyse est donc entreprise en utilisant T<sub>g</sub>peak, valeur maximum du pic de  $\tan(\delta)$ .

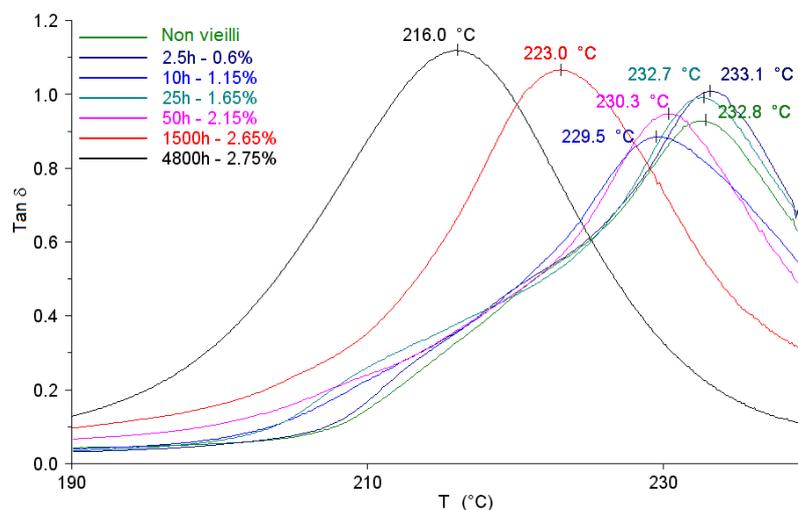


Figure 168.  $\tan(\delta)$  obtenu en DMA (flexion 3points) sur résine saine et vieillie humide – 70°C/85%HR.

## RESUME

Ce travail prend naissance dans un vaste programme européen d'allègement des structures aéronautiques, mis en application par un projet de recherche (PRC-Composites) et donnant suite à des développements de procédés et matériaux nouveaux. Cette thèse s'inscrit donc dans ce projet global et vise à mettre en évidence, analyser, comprendre puis modéliser les mécanismes d'absorption d'eau dans un composite à matrice organique (carbone/époxy) tissé 2D mis en œuvre par RTM et à évaluer l'influence de l'humidité sur son comportement mécanique.

Une méthodologie consistant à étudier l'effet du vieillissement sur les composants du matériau : résine pure, interface/interphase résine/toron, composite a été développée.

Pour la résine pure (RTM6), un couplage complexe entre absorption d'eau et thermo-oxydation de la matrice à 70°C a été démontré, découplé, puis quantifié expérimentalement en s'appuyant sur un modèle numérique diffusio-mécanique couplé. Une étude basée sur l'emploi d'éprouvettes modèles « mono-toron », conçues à cet effet, a montré que – à l'échelle microscopique – la présence d'interfaces/interphases résine/toron n'a pas d'impact significatif sur la cinétique de diffusion dans la matrice. Le comportement du composite (RTM6/AS7) en milieu humide/oxydant a été exploré en s'appuyant sur les notions établies sur les composants. La diffusion d'eau a été modélisée à travers une représentation explicite de la microstructure et en incluant le modèle établi sur la résine pure. Le comportement du composite vieilli a été évalué via des essais de traction uni-axiale dans les 3 directions du plan (0°, 90° et 45°). Ces essais montrent l'intérêt d'une pré-étude sur les constituants.

**Mots-clés** : Composites polymères / Détérioration / Durée de vie (ingénierie) / Matériaux--Propriétés mécaniques / Microstructure (physique) / Oxydation

\*\*\*\*\*

## ABSTRACT

The initiative of this work is based on weight saving European program of aeronautic structures. It takes part of PRC-Composites project and aim to develop processes and new materials. This thesis belong with this whole project and wants to highlight, to analyze, to understand, then to modelize water absorption phenomena in an organic composite (carbon/epoxy) 2D woven, manufactured by RTM process. The final objective is to evaluate the effect of moisture on the mechanical behavior.

The method consists in studying the effect of water ageing on components: neat resin, interface/interphase resin/tow, and composite.

For the neat resin (RTM6), a complicated coupling between water sorption and thermo-oxidation of the matrix at 70°C has been demonstrated, uncoupled and then experimentally quantified using a coupled diffusio-mechanical model. A study based on the use of "mono-tow" samples, specially manufactured for this work, has shown – on the microscopic scale – the presence of interface/interphase resin/tow has no significant effect on the diffusion kinetic through the matrix. In moist/oxidant environment, the composite behavior (RTM6/AS7) has been explored relaying on established ideas related to components. Water diffusion has been modelized through an explicit representation of the microstructure and by including neat resin established model. The aged composite behavior has been evaluated with uni-axial tensile tests in 3 directions (0°, 90° and 45°). These experiments show the interest of the component pre-study.

**Keywords** : Polymeric composites / Deterioration / Service life (Engineering) / Materials – Mechanical properties / Microstructure / Oxidation