

Thèse de Doctorat

Georgina IBRAHIM

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : *Sciences pour l'ingénieur, (SPI)*

Discipline : Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Spécialité : *Génie Mécanique*

Unité de recherche : *Institut de recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM-UMR CNRS 6183)*

Soutenue le 10/11/2017

Thèse N° :

Comportement hygromécanique de tubes composites obtenus par enroulement filamentaire en immersion et soumis à différentes températures

JURY

Président du jury	Frédéric THIEBAUD, Professeur, Université de Franche-Comté
Rapporteurs :	Fabienne TOUCHARD, Chargé de Recherche CNRS HDR, ENSMA Poitiers Peter DAVIES, Ingénieur HDR, Ifremer Brest
Examineurs :	Frédéric THIEBAUD, Professeur, Université de Franche-Comté Sylvain FREOUR, Maître de conférences HDR, Université de Nantes Frédéric JACQUEMIN, Professeur, Université de Nantes Pascal CASARI, Professeur, Université de Nantes
Invité(s) :	Khaled KHALIL, Professeur, Université Libanaise
Directeur de Thèse :	Pascal CASARI, Professeur, Université de Nantes
Co-directeur de Thèse :	Frédéric JACQUEMIN, Professeur, Université de Nantes

SOMMAIRE

Sommaire	1
Symboles et Nomenclatures	3
Introduction	11
Chapitre I – Synthèse bibliographique	
I.1 Les tubes composites obtenus par enroulement filamentaire.....	17
I.2 Processus d'absorption d'eau	28
I.3 Conséquences de l'absorption d'eau par les polymères et leurs composites	39
I.4 Conclusion.....	45
I.5 Références	46
Chapitre II – Présentation des matériaux étudiés	
II.1 Présentation des matériaux étudiés	55
II.2 Etude de la microstructure.....	56
II.3 Analyse chimique des composites par spectroscopie infrarouge	73
II.4 Conclusion.....	78
II.5 Références	79
Chapitre III – Caractérisation mécanique des matériaux étudiés	
III.1 Caractérisation des propriétés élastiques des tubes composites.....	85
III.2 Analyse Mécanique Dynamique (DMA)	98
III.3 Conclusion.....	115
III.4 Référence.....	116
Chapitre IV – Expériences sur anneaux, éprouvettes droites et tubes	
IV.1 Essais de vieillissement sur anneaux.....	121
IV.2 Essais sur éprouvettes droites.....	135
IV.3 Essai de vieillissement sur tubes sous pression.....	139
IV.4 Conclusion.....	144
IV.5 Références	146
Chapitre V – Caractérisation des effets de l'humidité sur le comportement du matériau – Modèles de diffusion et dilatation hygroscopique	
V.1 Identification des paramètres de diffusion	151
V.2 Dépendance température-coefficient de diffusion	166

V.3	Estimation du coefficient de diffusion de la résine	169
V.4	Caractérisation du gonflement hygroscopique	174
V.5	Conclusion.....	191
V.6	Références	193

Chapitre VI – Simulation numérique

VI.1	Modélisation du problème de diffusion	199
VI.2	Modélisation de l'évolution du diamètre interne des anneaux verre/époxy.....	203
VI.3	Modélisation des états mécaniques induits	210
VI.4	Conclusion.....	214
VI.5	Références	215

Chapitre VII – Conclusions et perspectives

VII.1	Conclusion générale	219
VII.2	Perspectives	221
VII.3	Références.....	221

Annexes

Annexe 1	: Stéréo-corrélation d'images digitales.....	227
Annexe 2	: Propriétés élastiques du pli	231
Annexe 3	: Préparations des échantillons et du montage	237
Annexe 4	: Analyse Mécanique Dynamique (DMA)	244
Annexe 5	: Résultats des essais tubes sous pression	247
Annexe 6	: Dilatation hors plan	254
Références	259
Table des figures	261
Table des tableaux	269

Symboles et Nomenclatures

α : Angle d'enroulement

p : Pas entre deux filaments consécutifs

d : Diamètre du mandrin

D : Coefficient de diffusion

D_0 : Coefficient de diffusion de référence

E_a : Energie d'activation de la diffusion

T : Température absolue

R : Constante des gaz parfaits

C_∞ : Capacité maximale d'absorption d'humidité

p_e : Pression partielle de vapeur d'eau

p_{sat} : Pression de vapeur saturante

HR : Humidité relative

S : Solubilité de l'eau dans le polymère

p_{es} : Pression de vapeur saturante de l'eau

a' et b' : Constantes

a_1 : Concentration en sites spécifiques dans le matériau

b_1 : Constante d'affinité du matériau avec l'eau

K_a : Coefficient correspondant à la constante d'équilibre du phénomène d'agglomération

n' : Coefficient relié à la taille limite des agrégats de molécules d'eau

$\vec{\varphi}$: Flux de molécules d'eau

$D(X)$: Coefficient de diffusion

X : Vecteur position dans le matériau

$c(X)$: Concentration de l'eau au sein du matériau

t : Temps

D_1 : Coefficient de diffusion de la première cinétique de diffusion de Fick dans le modèle Dual-stage Fick

D_2 : Coefficient de diffusion de la deuxième cinétique de diffusion de Fick dans le modèle Dual-stage Fick

$C_{\infty,1}$: Teneur en eau à la saturation de la première cinétique de diffusion de Fick dans le modèle Dual-stage Fick

$C_{\infty,2}$: Teneur en eau à la saturation de la deuxième cinétique de diffusion de Fick dans le modèle Dual-stage Fick

$C(X,t)$: Teneur en eau totale à un instant t

$n(X,t)$: Teneur en eau des molécules libres

$N(X,t)$: Teneur en eau des molécules d'eau liées

α : Probabilité qu'une molécule d'eau libre devienne liée

β : Probabilité qu'une molécule d'eau liée devienne mobile

T_g : Température de transition vitreuse

σ^h : Contraintes induites par la reprise en eau du matériau

E : Tenseur des propriétés élastiques du matériau

ε^h : Tenseur des déformations hygroscopiques

α : Tenseur de coefficients de dilatation thermique

t_∞ : Temps au bout duquel la saturation est atteinte

m_e : Masse du composite dans l'eau distillée

m_a : Masse du composite dans l'air

V_{comp} : Volume du composite

ρ_{eau} : Masse volumique de l'eau distillée selon sa température lors de l'essai

ρ_{comp} : Masse volumique ou densité du composite

w_f : Taux massique des fibres

$m_{creuset+ fibre}$: Masse du creuset et des fibres récupérés après calcination

$m_{creuset}$: Masse du creuset vide

w_r : Taux massique de la résine

ρ_f : Densité de la fibre

ρ_r : Densité de la résine

V_p : Pourcentage volumique de porosité

V_f : Pourcentage volumique de fibre
 V_r : Pourcentage volumique de la résine
 V_{ps} : Pourcentage surfacique de porosité
 $S_{porosité}$: Surface des porosités
 S_{totale} : Surface totale de l'anneau en coupe 2D
 $Nb_{pixel}^{porosité}$: Nombre de pixels de l'image correspondant aux porosités
 Nb_{pixel}^{image} : Nombre de pixels contenus dans la section entière de l'anneau
 (r, θ, z) : Repère cylindrique
 r : Direction radiale
 θ : Direction circonférentielle
 z : Direction axiale
 σ_{stru} : Contrainte appliquée à la structure du tube composite dans le repère cylindrique
 \bar{Q} : Tenseur de rigidité du composite dans le repère de la structure
 ε_{stru} : Déformation de la structure du tube composite dans le repère cartésien
 E_z : Module élastique dans la direction axiale du tube
 E_θ : Module élastique dans la direction circonférentielle du tube
 $\nu_{z\theta}$: Coefficient de poisson
 $G_{z\theta}$: Module de cisaillement du stratifié composite
 P : Pression interne appliquée
 r_i : Rayon interne du tube composite
 e : Epaisseur du tube composite
 σ_p : Contrainte au niveau du pli
 ε_p : Déformation au niveau du pli
 e_p : Epaisseur d'un pli
 $[T_1]$: Matrice de transformation des contraintes
 $[T_2]$: Matrice de transformation des déformations
 \bar{Q}^p : Tenseur de rigidité de pli dans le repère cylindrique
 Q : Tenseur de rigidité du pli dans le repère du pli (1, 2, 3)

ω : Fréquence du signal sinusoidal

$\sigma(t)$: Contrainte imposée

σ_0 : Amplitude maximal de la contrainte appliquée

$\varepsilon(t)$: Déformation résultante

ε_0 : Amplitude maximal de la déformation

δ : Déphase entre les deux signaux de contrainte et déformation

t : Temps de la mesure

E^* : Module d'élasticité complexe

E' : Module de stockage

E'' : Module de perte

a : Rayon intérieur du cylindre creux

b : Rayon extérieur du cylindre creux

$C_{\text{exp}}(t)$: Teneur en eau globale obtenue suite aux essais expérimentaux

m_t : Masse de l'échantillon à un instant t de vieillissement

m_0 : Masse initiale de l'échantillon avant vieillissement

C : Teneur en eau macroscopique

L : La longueur de l'anneau

e : Epaisseur de l'anneau

$e_{\text{outil découpe}}$: Epaisseur de l'outil de découpe

S : Section totale de l'anneau en contact direct avec l'eau

$S_{\text{découpe}}$: Section obtenue suite au découpe de l'anneau

S_{base} : Section du base de l'anneau

$S_{\text{Latéraleext}}$ et $S_{\text{Latéraleint}}$: Section respective de la face latérale extérieure et de la face latérale intérieure de l'anneau

q : Ecart quadratique

$C(t_n)$: Valeurs théoriques de la teneur en eau prédites selon le modèle adopté

$C_{\text{exp}}(t_n)$: Teneurs en eau expérimentales obtenues suite au suivi gravimétrique

X^0 : Point de départ pour l'optimisation

(D^0, C_s^0) : Valeurs initiales respectivement du coefficient de diffusion et de la teneur en eau à la saturation pour un problème d'optimisation

c_0 : Concentration initiale

c_1 : Concentration uniforme maintenue constante sur les surfaces de $r = a$ et $r = b$

J_0 : Fonction Bessel d'ordre zéro des premières espèces

Y_0 : Fonction Bessel d'ordre zéro des secondes espèces

α_n : Solution positive de l'équation $U_0(a\alpha_n) = 0$

m_∞ : Masse de l'échantillon à saturation

M_t : Masse de l'eau totale contenue dans l'échantillon à l'instant t

M_∞ : Masse de l'eau contenue dans l'échantillon à la saturation

V : Volume du cylindre creux

C_t : Teneur en eau dans le matériau à un instant t de vieillissement

C_∞ : Capacité maximale d'absorption à la saturation (teneur en eau à la saturation)

τ : Temps caractéristique marquant le changement de pente dans la diffusion Dual Fick

D_r : Diffusion direction radiale

D_a : Diffusion direction axiale

D_θ : Diffusion dans la direction circonférentielle

$2h$: Epaisseur d'une plaque

M_{comp} : Masse d'eau absorbée par le composite à un instant t

M_{res} : Masse d'eau absorbée par la résine

$M_{porosité}$: Masse d'eau contenue dans les porosités

m_{0-comp} : Masse initiale du composite

m_{0-res} : Masse initiale de la résine dans le composite

$w_{res/carbone-epoxy}$: Fraction massique de la résine dans le composite carbone/époxy

f : Fraction volumique de l'eau absorbée dans les porosités

$V_{porosité}$: Volume total des porosités dans le composite

$C(t = \infty)_{verre-epoxy}$: Capacité maximale d'absorption dans le composite verre/époxy

$C(t = \infty)_{res}$: Capacité maximale d'absorption de la résine époxy

$C(t = \infty)_{comp}$: Capacité maximale d'absorption du composite carbone/époxy

D_L : Diffusion dans la direction des fibres

$D_{\perp,2}$ et $D_{\perp,3}$: Diffusion dans les directions transverses à la directions des fibres

D_{res} : Diffusion dans la résine pure

(D_X, D_Y, D_Z) : Diffusion dans les directions du repère cartésien

$(\alpha_1, \beta_1, \delta_1)$: L'angle que fait la fibre avec les axe du repère cartésien

k : Facteur entre coefficient de diffusion dans la direction perpendiculaire à la fibre et celui de la résine

ΔT : Différence entre température de vieillissement et la température ambiante

D : Diamètre de l'anneau identifié

R : Rayon interne de l'anneau

r : Rayon des tiges métalliques

d : Distance entre les deux tiges métalliques

L' : Distance mesurée par le montage laser pour l'anneau étalon

L : Distance mesurée par le montage laser pour un anneau

$u(Y)$: Incertitude sur la mesure d'une grandeur d'intérêt Y

u_A : Incertitude type A

u_B : Incertitude type B

f : Fonction de n grandeurs dépendants nécessaire pour le calcul de la valeur d'intérêt Y

β_{h_p} : Coefficient de dilatation hygroscopique hors-plan

β_{axial} : Coefficient de dilatation hygroscopique axial

ΔD : Différence de diamètre interne après un temps t de vieillissement et le diamètre initial de l'anneau

ε_D : Déformation du diamètre interne suite à la reprise en eau

$L_{étalon}$: Longueur des échantillons étalons

U : Tension

ε_e : Déformation de l'épaisseur de l'échantillon suite à la reprise en eau

εL : Allongement longitudinale des éprouvettes suite à la reprise en eau

D1 et D2 : Collecteurs en laiton

V1, V2, V3 et V4 : Vannes

B_F : Bouchons de fond

B_EE : Bouchons pour introduire l'eau dans les tubes composites et appliquer la pression

Introduction

Nous avons choisi de développer la connaissance du comportement mécanique de matériaux composites stratifiés au moyen de tubes fabriqués par enroulement filamentaire. Ces tubes sont couramment utilisés pour des applications d'ingénierie, dans des domaines aussi divers que les industries pétrolières et gazières ou encore pour la réalisation de structures cylindriques techniques. Par exemple, le challenge dans l'industrie offshore consiste à exploiter des profondeurs de plus en plus importantes (plusieurs kilomètres), et qui nécessitent alors de choisir des matériaux légers et résistants comme les composites (Figure 1).

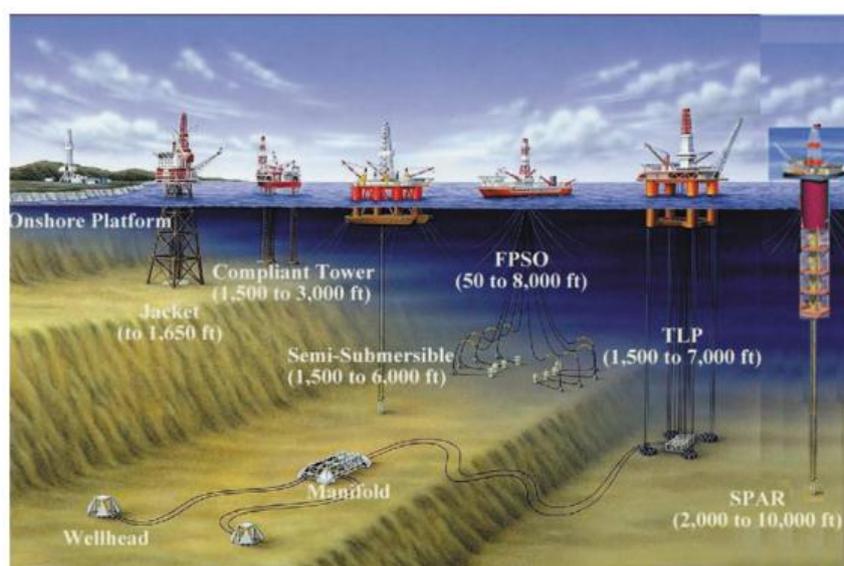


Figure 1. Différentes profondeurs d'emploi des composites dans les milieux marins (Huang, 2012)

Les composites viennent remplacer les tubes métalliques car ils présentent des propriétés physiques et mécaniques intéressantes associées à un prix raisonnable. Leur résistance spécifique (rapportée à la densité du matériau) ainsi que leur tenue à la fatigue et à la corrosion justifient ces emplois. En outre, en raison de leur anisotropie de comportement, ces matériaux peuvent être adaptés à des applications spécifiques demandant de hauts niveaux de performances. En effet, les tubes sont utilisés pour transporter des fluides sous pression et leur dimensionnement est alors lié au choix des renforts et de la matrice qui sert de liant au matériau.

Dans leurs différents domaines d'applications, les tubes composites se trouvent souvent exposés à l'humidité, à des températures plus ou moins élevées, aux rayons ultraviolets, à l'eau de mer ou encore à d'autres agents chimiques agressifs. L'effet de tous ces facteurs peut être aggravé par les chargements mécaniques de pression interne ou externe selon l'application, conduisant au vieillissement et à la ruine du composite.

Du point de vue de la conception, les tubes présentent la liberté d'associer des fibres de renfort plus ou moins résistantes aux chargements mécaniques et des matrices ou liants qui devront résister au vieillissement. On adopte ici des renforts de fibres de verre et de carbone associées à une résine époxyde polymérisée à chaud.

Lors de leur mise en œuvre, les tubes subissent une cuisson puis un refroidissement qui engendrent des contraintes internes. Ces dernières résultent de deux phénomènes principaux : le retrait chimique de la matrice correspondant à la réaction de polymérisation et le retrait thermique différentiel entre les différents constituants des tubes composites. La présence de ces contraintes résiduelles peut être la cause d'apparition de défauts tels que des porosités ou des fissures dans le composite. L'état mécanique du composite dépend ainsi fortement de la mise en œuvre et il évolue selon l'environnement thermique et hydrique auquel il est soumis durant sa vie en service.

Le travail de cette thèse consiste ainsi à approfondir la connaissance de l'état mécanique et de la microstructure de différents tubes en matériaux composites sous l'effet d'un vieillissement combinant la température et l'humidité, tout en évaluant l'influence des contraintes résiduelles et des défauts sur la reprise en humidité et sur la perte de propriétés mécaniques.

Dans le premier chapitre, on présente les travaux issus de la littérature sur les tubes composites avec la mise en œuvre, les contraintes résiduelles de fabrication, la microstructure et l'effet de l'humidité.

Puis, au chapitre deux, on présente les matériaux étudiés avec leurs constituants, les microstructures associées et une analyse physico-chimique. Ces éléments serviront de base aux études du comportement mécanique et de la diffusion d'eau.

Le chapitre trois rassemble les essais de caractérisation mécanique et thermo-mécanique de tubes sous pression et d'échantillons à l'aide d'essais dynamiques (DMA). On identifie ainsi un ensemble de propriétés mécaniques du matériau composite en lien avec la température et l'humidité.

C'est dans le chapitre quatre que l'on présente les essais de vieillissement en immersion sur trois types d'éprouvettes. Ils se traduisent par un suivi gravimétrique et des mesures de dimensions. L'ensemble de ces résultats expérimentaux servira de base aux caractérisations et modélisation dans la suite du manuscrit.

Au chapitre cinq on identifie plusieurs lois de diffusion adaptées aux cinétiques observées à différentes températures. Les dilatations hygroscopiques dans le plan des plis et hors plan sont caractérisées et quelques tendances se dégagent en fonction de l'angle d'enroulement des fibres sur les tubes.

Enfin au chapitre six on présente quelques simulations qui exploitent les résultats de l'identification du comportement hydrique des matériaux. On s'intéresse, en particulier, à la modélisation et à la simulation numérique du processus de diffusion de l'eau, d'une part, mais aussi à la prédiction des états mécaniques internes résultant de la fabrication, du vieillissement, ou encore de l'application d'un chargement hygro-mécanique combiné, d'autre part.

HUANG C., Structural health monitoring system for deepwater risers with vortex-induced vibration: nonlinear modeling, blind identification fatigue/damage estimation and local monitoring. PhD thesis, Rice University, 2012

Chapitre I – Synthèse bibliographique

Table des matières

I.1	Les tubes composites obtenus par enroulement filamentaire.....	17
I.1.1	Intérêt économique et mécanique	18
I.1.2	Conséquence d'enroulement filamentaire.....	19
I.1.2.1	Contraintes résiduelles.....	20
I.1.2.2	Porosités.....	25
I.2	Processus d'absorption d'eau	28
I.2.1	Coefficient de diffusion D	29
I.2.2	Capacité maximale d'absorption d'humidité C_{∞}	30
I.2.3	Loi de diffusion Fickienne	33
I.2.4	Anomalies de diffusion	34
I.2.4.1	Modèle de Dual Fick	36
I.2.4.2	Modèle de Langmuir	37
I.3	Conséquences de l'absorption d'eau par les polymères et leurs composites	39
I.3.1	Vieillissement physique induit par l'absorption de l'eau	39
I.3.2	Vieillissement chimique.....	41
I.3.2.1	Hydrolyse.....	41
I.3.2.2	Lessivage	42
I.3.3	Gonflement hygroscopique	42
I.4	Conclusion.....	45
I.5	Références	46

I.1 Les tubes composites obtenus par enroulement filamentaire

Les tuyauteries composites, utilisées pour les installations pétrolières, sont fabriquées par enroulement filamentaire. Ce procédé est destiné à la production de pièces de révolution. Il consiste à enrouler, par l'intermédiaire d'un guide fil, des fibres imprégnées de résine. Ces fibres sont enroulées sur un mandrin tournant autour de son axe. Dans le cas d'une résine thermodurcissable, les renforts, sous forme de rovings, sont enroulés autour du mandrin, après passage dans un bain de résine catalysée. Les choses diffèrent légèrement dans le cas d'une résine thermoplastique : les renforts, préassemblés à la matrice thermoplastique, sont ensuite enroulés autour d'un mandrin. Dans tous les cas, le procédé d'enroulement filamentaire est ensuite suivi par une étape de chauffage isotherme qui assure la polymérisation de la structure, c'est-à-dire le passage de l'état visqueux à l'état solide (Figure I-1).

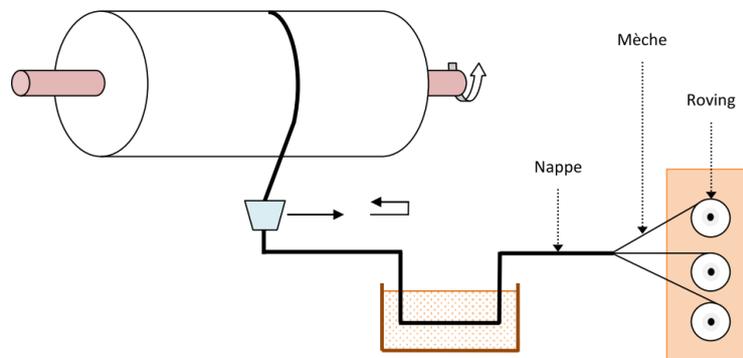


Figure I-1. Principe de l'enroulement filamentaire (Pilato, 2011)

Un système de guidage de fil se déplace autour du mandrin. Ce dernier est animé d'un mouvement de rotation, tandis qu'un va-et-vient translate le système de guidage de fil sur un axe parallèle au mandrin. Le réglage de cette vitesse de déplacement en translation par rapport à la vitesse de rotation du mandrin permettra d'obtenir soit un enroulement circonférentiel (mèches déposées perpendiculairement à l'axe du tube), soit un enroulement hélicoïdal (allant de 20° à 80°) et donc une orientation particulière (Figure I-2). Sur cette figure, le premier passage est marqué par un chiffre et le retour de ce passage est marqué par le même chiffre avec le signe $'$. A chaque passage du système de guidage, on dépose une nappe de roving sur le mandrin. Le mouvement de va-et-vient du système de guidage et le mouvement de rotation du mandrin sont synchronisés de façon à obtenir une juxtaposition des nappes à chaque passage.

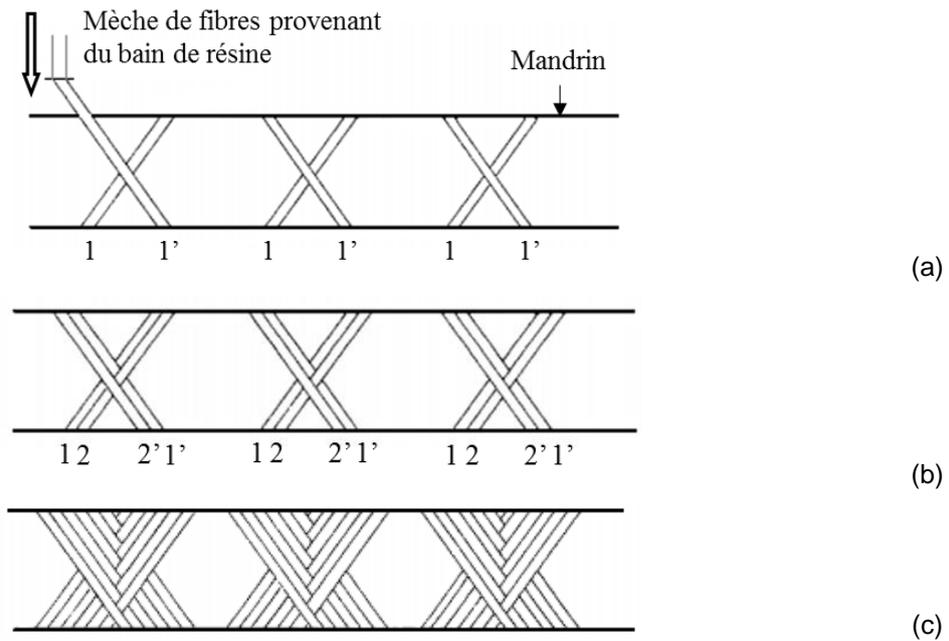


Figure I-2. Processus d'enroulement filamentaire, (a) premier passage, (b) second passage et (c) pièce six passage (Rousseau et al., 1999)

Plusieurs allers-retours seront nécessaires pour constituer une couche sur le mandrin et plusieurs couches seront déposées pour atteindre l'épaisseur désirée pour le tube composite.

L'angle α , que présentent les filaments enroulés par rapport à l'axe de rotation, est directement lié au pas entre deux filaments consécutifs p et au diamètre d du mandrin :

$$p = \frac{\pi d}{\tan(\alpha)} \quad (\text{I.1})$$

A la fin du procédé d'enroulement filamentaire, la polymérisation de la résine d'imprégnation s'effectue dans une étuve à air chaud. Pendant la polymérisation, le mouvement de rotation du mandrin est maintenu afin d'éviter d'éventuelles coulées de la résine.

I.1.1 Intérêt économique et mécanique

L'enroulement filamentaire donne des pièces de très bonnes caractéristiques, notamment parce qu'il permet de fabriquer des structures composites dotées d'un taux de fibres élevé. En outre, l'automatisation de cette méthode de mise en œuvre la rend adaptée aux productions en grandes séries, tout en réduisant la part de la main d'œuvre dans le coût final des pièces. Ce procédé permet de faire varier les angles d'orientation des renforts afin d'obtenir les caractéristiques élevées, requises pour résister aux sollicitations sévères auxquelles seront soumis les tubes composites durant leur vie en service. Le principal inconvénient de ce procédé est qu'il ne permet pas la variation de section. L'enroulement filamentaire, est, en

outre, limité à la fabrication des pièces de révolution (tubes creux et réservoirs). D'autre part, seule la surface intérieure est lisse. D'un point de vue purement économique, le procédé est relativement onéreux à cause de la complexité des pièces à réaliser, du temps de mise en œuvre et du coût des matières premières utilisées.

Souvent, les tubes composites présentent une couche externe ou interne. La couche externe, ou top coat, est constituée de résine. Cette couche assure la résistance à l'environnement (UV, corrosion, ...), aux chocs et permet d'obtenir un meilleur aspect. L'épaisseur de cette couche externe est définie selon les besoins de l'utilisateur (Dal Maso, 1999). La couche interne, ou gel coat, constitué soit de résine pure avec ou sans charges additifs soit d'une voile de fibre riche en résine (70 % de poids). Ce gel coat permet de protéger les tubes composites des abrasions et permet d'obtenir une surface intérieure lisse.

Le procédé de fabrication des tubes composites conduit à l'apparition de contraintes résiduelles, résultant principalement du refroidissement des pièces depuis la température de mise en œuvre jusqu'à la température ambiante. Ces contraintes résiduelles sont dues aux hétérogénéités des propriétés thermiques des constituants du composite. Elles peuvent être caractérisées par exemple, à l'échelle macroscopique, par découpe d'anneaux prélevés au sein des tubes (Sung et al., 2005 ; Casari et al., 2006 ; Kim et Lee, 2007). En effet, en enlevant ou en sectionnant une partie d'une pièce soumise à des contraintes internes (ou auto-contraintes) l'équilibre mécanique est modifié. La pièce va se déformer pour retrouver un état d'équilibre. En mesurant la déformation depuis l'état initial, on est ainsi capable de remonter aux contraintes internes en calculant l'effort qu'il faudrait appliquer sur la pièce pour la remettre dans sa configuration initiale.

En outre, les tubes obtenus par enroulement filamentaire présentent des défauts de fabrication. Il peut s'agir de porosités dans la résine (Bai et al., 1997), d'une sous-réticulation de la résine, d'un mauvais mouillage des fibres (Yuan et al., 2017) ou encore d'une répartition inégale des fibres dans l'épaisseur (Perreux et al., 2002). Ces défauts influencent le comportement mécanique (Costa et al., 2001 ; Ellyin et Maser, 2004), et la durabilité des tubes composites (Perreux et Suri, 1997 ; Davies et al., 2000).

I.1.2 Conséquence d'enroulement filamentaire

La mise en œuvre des tubes composites est la première étape qui influe directement sur leur comportement à long terme. A la fin du processus de fabrication et du démoulage des composites, une partie des contraintes peut subsister. Ces dernières sont appelées les contraintes résiduelles de fabrication. Les origines des contraintes résiduelles peuvent être séparées en trois parties : (i) une partie thermique, (ii) une partie chimique et (iii) une partie mécanique. Les contraintes résiduelles d'origine thermique proviennent principalement des hétérogénéités de coefficient de dilatation thermique de la résine et des fibres (contraintes intrinsèques), et du gradient de température présent entre pièce-moule ou même dans l'épaisseur de la pièce (extrinsèques). Les contraintes d'origine chimique sont dues au retrait de la résine dû à la polymérisation.

I.1.2.1 Contraintes résiduelles

a. Contraintes résiduelles origine thermique

Les contraintes résiduelles apparaissent dans les tubes composites pendant le processus de fabrication, suite à la phase de refroidissement depuis la température de polymérisation à la température ambiante. Les contraintes résiduelles, généralement élevées, sont responsables de l'initiation des fissures dans la résine et peuvent causer le délaminage des composites. La présence des contraintes résiduelles affecte le comportement mécanique des tubes composites, étant donné qu'elles viennent s'ajouter aux différentes sollicitations extérieures (mécanique, diffusion d'humidité, ...) selon les conditions d'application du composite. En plus, les déformations associées peuvent affecter les dimensions des éprouvettes.

Dans un composite, les contraintes internes peuvent se présenter à trois différentes échelles (Parlevliet et al., 2006) : (i) microscopique, (ii) mésoscopique et (iii) à l'échelle de la structure, macroscopique.

A l'échelle microscopique, au niveau des constituants du composite fibre-matrice, les contraintes résiduelles qui apparaissent résultent de l'hétérogénéité des coefficients de dilatation thermique entre les fibres et la matrice (Nairn et al., 1985). Le coefficient de dilatation thermique des polymères est généralement plus élevé que celui des fibres. Dans le cas d'une résine époxy, le coefficient de dilatation thermique est de $6 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ alors que pour une fibre de verre il est seulement de $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. Par contre, les fibres de carbone présentent un comportement orthotrope : les coefficients de dilatation thermique sont ainsi légèrement négatifs dans la direction longitudinale des fibres, alors que dans la direction transversale aux fibres le coefficient de dilatation thermique est plus élevé et positif. Le Tableau I-1 montre des exemples de coefficients de dilatation thermique des différents constituants du composite.

	Coefficient de dilatation thermique longitudinale ($10^{-6} / ^\circ\text{C}$)	Coefficient de dilatation thermique transversale ($10^{-6} / ^\circ\text{C}$)
Epoxy	0,6	-
Fibre de verre E	5	5
Fibre de carbone T700	-0,38	-
Fibre de carbone AS4	-0,22	10 – 20

Tableau I-1. Coefficient de dilatation thermique des constituants du composite.

Les écarts observés sur les coefficients de dilatation thermique entre fibre et résine, sont la cause d'apparition des contraintes résiduelles de compression dans les directions longitudinale et transversale de la fibre, alors que la résine est soumise à des contraintes résiduelles de traction (Figure I-3).

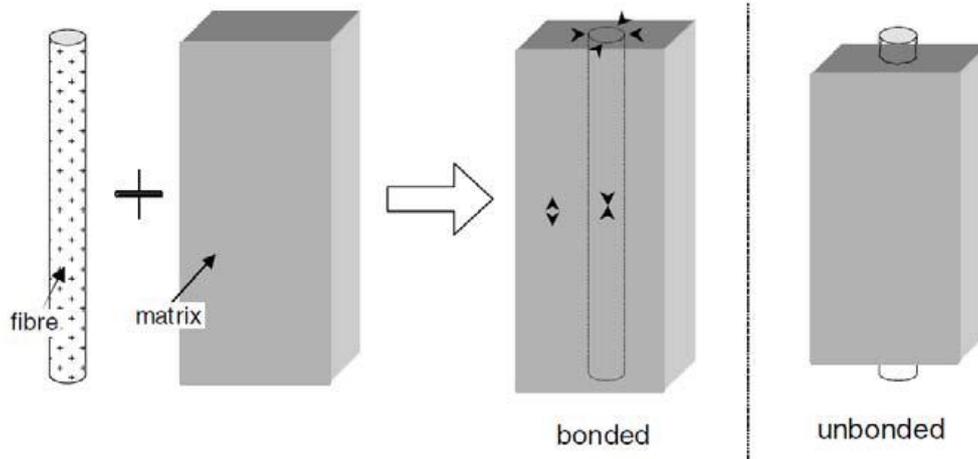


Figure I-3. Effet du refroidissement à l'échelle des constituants (Parlevliet et al., 2006)

A l'échelle des plis, les contraintes résiduelles apparaissent en raison de la différence entre les coefficients de dilatation thermique de chaque pli induit par l'hétérogénéité de l'orientation des fibres, comme le montre la Figure I-4.

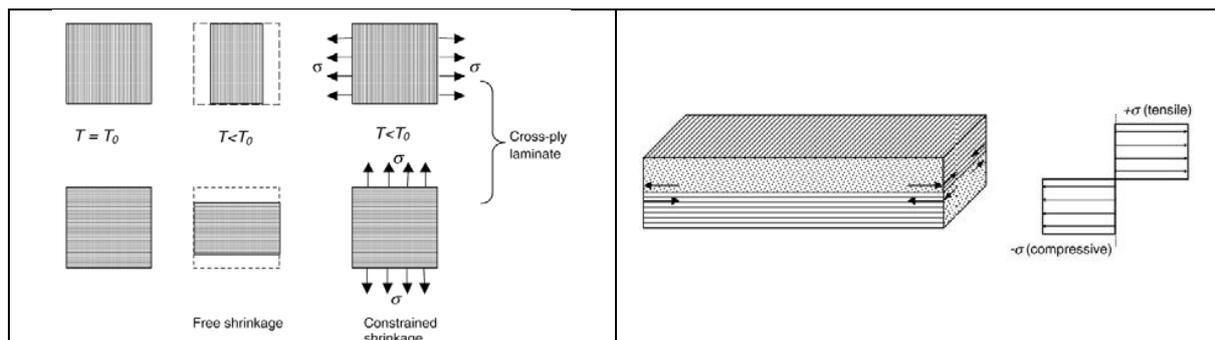


Figure I-4. Contraintes thermiques au niveau mésoscopique (Parlevliet et al., 2006)

Enfin à l'échelle macroscopique, à l'échelle du stratifié, les contraintes résiduelles proviennent du gradient de température dans l'épaisseur de la pièce. Plus l'épaisseur est importante, plus ce gradient de température est grand et donc les contraintes résiduelles, qui en résultent, le sont également. Durant le processus de refroidissement, les parois externes du composite se refroidissent alors que le centre met un peu plus de temps. Ceci implique que les parois externes se solidifient avant le centre.

L'effet du refroidissement de la température de polymérisation à la température ambiante n'est pas la seule origine des contraintes résiduelles. Aux effets thermiques suite au procédé de fabrication des tubes composites, s'ajoutent les effets du retrait chimique de la résine ainsi que l'effet mécanique provenant de la tension d'enroulement. Ce dernier effet peut engendrer un gradient de taux de fibres et des tensions initiales non homogènes dans les couches de fibres et modifie l'interaction mandrin-tube composite. La Figure I-5 montre une distribution des contraintes dans l'épaisseur du stratifié.

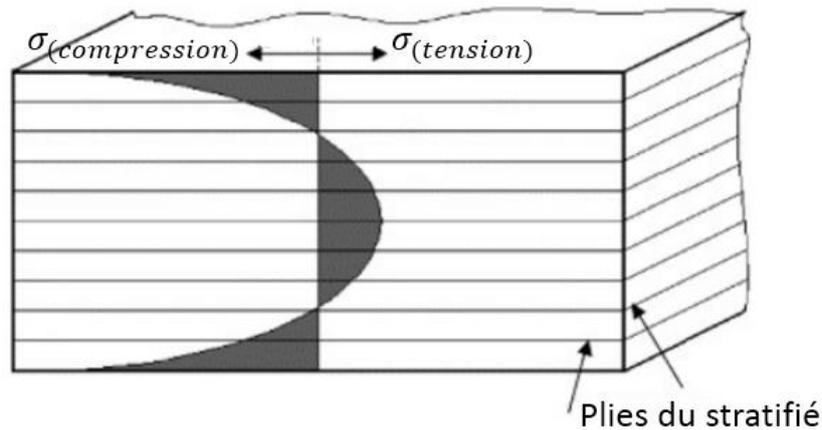


Figure I-5. Distribution des contraintes résiduelles thermiques dans l'épaisseur du stratifié (Parlevliet et al., 2007a)

D'après la Figure I-5, les parois superficielles sont soumises à des contraintes de compression alors que le centre du stratifié est soumis à des contraintes de traction. Dans la littérature ces contraintes sont désignées par les contraintes thermiques cœur-peau (Manson et al., 1992).

b. Contraintes résiduelles d'origine chimique

Le retrait chimique provient du changement de volume dû à la réaction de polymérisation de la résine. Ce changement de volume vient s'ajouter au changement de volume provenant des effets thermiques. Le retrait chimique peut entraîner des effets similaires à celui des contraintes résiduelles d'origine thermiques à différentes échelles du stratifié.

La littérature rapporte des avis différents sur l'effet du retrait chimique de la résine sur l'état des contraintes résiduelles. Dans les travaux de (Hahn, 1976 ; White et al., 1992), les auteurs considèrent que le retrait chimique a un effet négligeable sur les contraintes résiduelles, et donc ils ne prennent en compte que la contribution thermique. D'autres auteurs mettent en évidence l'importance du retrait chimique sur l'état de contraintes résiduelles. Ils rapportent un retrait chimique de la résine époxy de 1 à 7 % (Nairn et al., 1985 ; Li et al., 2004 ; Schoch, 2004). Dans les travaux de (Lacoste et al., 2013), les auteurs ont montré que sur l'état de contraintes locales, le retrait thermique est beaucoup plus important que le retrait chimique.

c. Contraintes résiduelles origine mécanique

Durant le processus d'enroulement filamentaire, une force de traction, appelée tension d'enroulement, est appliquée sur les nappes de fibres. Cette force appliquée est nécessaire pour s'assurer que la nappe de fibres soit placée sur le bon trajet et pour améliorer le compactage des fibres. Les couches supplémentaires des fibres qui viennent de s'enrouler exercent une force de compression sur les fibres intérieures. De plus, sous l'effet de la tension d'enroulement, les fibres peuvent migrer vers le rayon interne et la résine se déplace dans ce cas vers le rayon externe. Durant le processus d'enroulement filamentaire, les tubes composites sont soumis à une pression externe provenant de la tension d'enroulement et d'une pression interne provenant du mandrin (Hahn et al., 1993). (Aleong et Munro., 1991)

montrent que les contraintes résiduelles radiales diminuent avec l'augmentation de la tension d'enroulement.

En outre, des contraintes résiduelles apparaissent dans les tubes composites du fait de la différence entre le coefficient de dilatation thermique du composite et du mandrin. Généralement les mandrins utilisés sont de l'aluminium ou bien de de l'acier. Ces deux matériaux présentent un coefficient de dilatation thermique supérieur à celui du composite. (White et al., 1993) ont étudié l'influence du matériau du mandrin sur l'état de contraintes résiduelles dans les tubes composites à deux couches.

A partir des différentes méthodes expérimentales de caractérisation des contraintes résiduelles dans les tubes composites, on peut conclure que les contraintes résiduelles dans la direction radiale sont négligeables devant les contraintes résiduelles dans la direction circonférentielle, lorsqu'il s'agit de tubes de faible épaisseur. De plus, on constate, que les contraintes résiduelles radiales sont nulles sur toute la surface du rayon interne et du rayon externe, tandis que leur valeur maximale se trouve au centre. En revanche, les contraintes résiduelles circonférentielles sont maximales aux rayons internes et externes, alors qu'elles s'annulent au centre (Casari et al., 2006 ; Kim et Lee ; 2007 ; Seif et al., 2006).

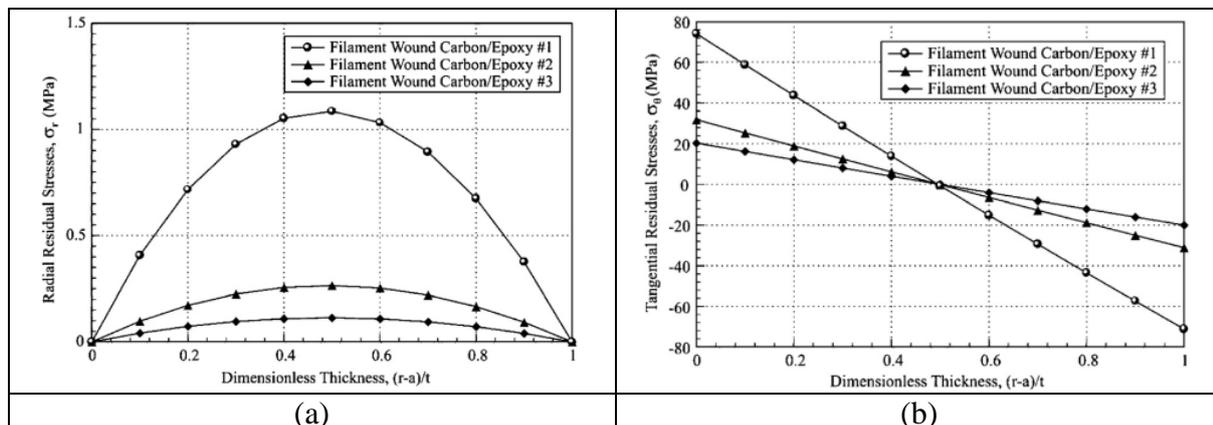


Figure I-6. Evolution des contraintes résiduelles (a) radiales et (b) circonférentielles dans l'épaisseur du tube carbone/époxy (Seif et al., 2006)

D'après ces figures, (Figure I-6), les contraintes résiduelles radiales sont des contraintes de tension, alors que les contraintes résiduelles circonférentielles sont des contraintes de tension sur le rayon interne et des contraintes de compression sur le rayon externe (Stone et al., 1997). D'après ces études, on constate habituellement, que les anneaux se referment après libération des contraintes résiduelles. Dans les travaux de (Kaddour et al., 2003), les auteurs ont testé la déformation des anneaux de différents types de composite et pour différents angles d'enroulement. Ces auteurs rapportent que les anneaux ayant un angle d'enroulement de $\pm 25^\circ$ s'ouvrent alors que pour les autres angles d'enroulement les anneaux se ferment après libération des contraintes résiduelles.

Quelle que soient l'origine des contraintes résiduelles (thermique, chimique ou bien mécanique) ces contraintes sont parfois supérieures aux contraintes ultimes des matériaux et donc elles peuvent conduire à une fissuration du matériau, ou bien à la rupture de l'interface fibre-matrice (Parlevliet et al., 2007b) (Figure I-7). Quand il s'agit de tubes composites, des travaux ont été consacrés à la recherche de solutions permettant de réduire l'état des contraintes résiduelles dans les tubes. On peut citer les travaux de (Lee et al., 2006), où les

auteurs ont utilisé deux stratégies : (i) la première consiste à maintenir un degré uniforme de durcissement à travers le tube composite, alors que (ii) la seconde vise à initier le durcissement de l'intérieur vers l'extérieur du cylindre pour pouvoir réduire les contraintes résiduelles. (Kim et al., 2006) ont développé une méthode pour réduire les contraintes résiduelles dans des tubes composites tissés (carbone/matrice phénolique) épais, en procédant à un refroidissement et un réchauffement. (Wisnom et al., 1999 ; Stringer et al., 1999), ont réduit les contraintes résiduelles dans les tubes composites en chauffant le mandrin.

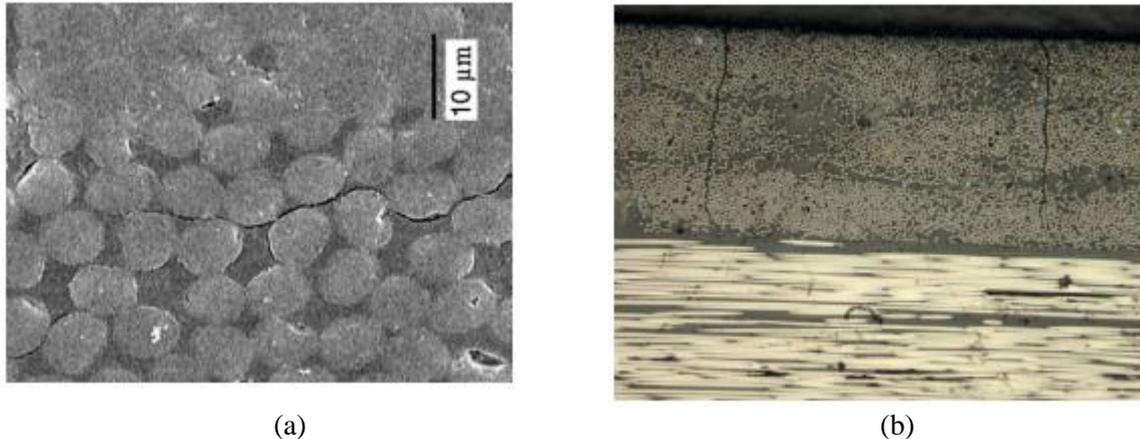


Figure I-7. (a) Fissuration de l'interphase fibre-matrice et (b) fissuration transverse du composite suite aux contraintes résiduelles (Parlevliet et al., 2007b)

Les travaux de (Arhant, 2016) sur le polyamide, montrent que l'absorption d'eau génère des contraintes qui s'opposent aux contraintes résiduelles dans le composite. Aussi, suite à des essais cycliques absorption, désorption et ré-absorption, la variation de la courbure des échantillons testés est réversible. (Hahn, 1987) montre que l'absorption d'eau par un composite quasi-isotrope verre/époxy, réduit les contraintes résiduelles : il constate un passage des contraintes résiduelles de tractions à des contraintes de compression avec l'absorption d'eau (changement de l'état de contraintes dans le stratifiés). Les résultats expérimentaux réalisés dans les travaux de (Collings et Stone, 1985), montrent que les contraintes résiduelles thermiques de tension sont presque complètement compensées par des contraintes de compression provoquées par le gonflement de la matrice dues à l'absorption d'eau.

d. Différentes méthodes de libération des contraintes résiduelles

Plusieurs méthodes sont utilisées pour caractériser les contraintes résiduelles. Il n'existe aucune méthode directe de caractérisation, on mesure les déformations et on remonte aux contraintes via la loi de comportement du stratifié. On distingue des méthodes destructives ainsi que des méthodes non destructives. Les méthodes destructives sont les méthodes les plus répandues qui permettent la libération des contraintes internes de fabrication. Il faut noter que, dans la plupart de ces essais, ce sont les déformations résiduelles qui sont mesurées et donc on n'obtient pas directement les contraintes résiduelles. Les contraintes résiduelles sont ensuite calculées à partir des déformations et des propriétés élastiques des matériaux.

Les techniques destructives vont du trou incrémental (hole drilling method) (Sicot et al., 2003), à la méthode d'enlèvement des plis en passant par la « compliance method » (Ersoy et Vardar, 2000). On trouve aussi la découpe radiale. Cette technique est largement utilisée pour

la libération des contraintes résiduelles dans les tubes composites et leurs anneaux (Aleong et Munro, 1991 ; Ganley et al., 2000 ; Seif et Short, 2002). A partir de cette méthode, on peut estimer les contraintes résiduelles radiales et circonférentielles à partir des déformations mesurées, par exemple, par des jauges placées sur les diamètres internes et externes des anneaux. Pour des anneaux minces, (Kaddour et al., 2003) ont remarqué après libération des contraintes résiduelles par la méthode de découpe radiale, que ces derniers présentent un déplacement axial (Figure I-8).

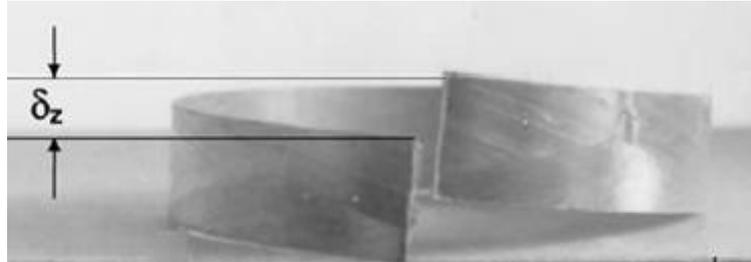


Figure I-8. Déplacement axial après découpe radiale d'un anneau de Kevlar49/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 75^\circ$ (Kaddour et al., 2003)

I.1.2.2 Porosités

L'un des défauts les plus courants induit par le procédé de fabrication des composites est la présence des porosités. Les porosités sont des inclusions qui se forment à l'intérieur de la résine. Les deux principales causes d'apparition de porosités proviennent : (i) de l'emprisonnement d'air lors de l'imprégnation des fibres par la résine et (ii) de l'évaporation de substances volatiles contenues dans la matrice (Kardos et al., 1986 ; Tavares et al., 2009). Dans la suite, une brève présentation d'un certain nombre de méthodes de caractérisation des porosités sera fournie. On présentera également l'impact de la présence des porosités sur la durabilité des pièces composites.

a. Moyens de caractérisation des porosités dans les composites

La littérature spécialisée présente de nombreuses méthodes dédiées à la détermination du taux de porosités dans les composites. Parmi ces méthodes de quantification de ces interstices fermés, on peut citer par exemple : la calcination, la dégradation chimique, l'observation microscopique, la micro-tomographie aux rayons X et les contrôles par ultrasons.

La calcination : cette méthode consiste à chauffer l'échantillon composite à haute température afin de provoquer la combustion totale de la résine autour des fibres. Cela permet de déterminer les fractions massiques et volumiques des constituants du stratifié, notamment la fraction volumique des porosités. Celle-ci se déduit de la densité du composite et des fractions massiques ainsi que de la densité des différents constituants du composite (matrice ; fibre). Cette méthode nécessite, dans un premier temps, de mesurer la densité du composite en utilisant, par exemple, le principe de la poussée d'Archimède, tel que présenté dans la partie précédente. La calcination nécessite une connaissance précise des constituants, afin de déterminer la fraction volumique de ceux-ci au sein du composite.

Cette méthode présente une limitation pour les composites renforcés par des fibres de carbone. Une partie de ces fibres peut en effet être dégradée ou éliminée au cours de la calcination, à cause de la température élevée nécessaire pour assurer la dégradation complète de la résine. Le carbone peut réagir avec l'oxygène de l'air pour former des composés gazeux, notamment du CO ou du CO₂. Les fibres se dégradent ainsi en même temps que la résine.

Dégradation chimique : cette méthode est similaire à la calcination, elle consiste à dégrader la résine autour des fibres. La dégradation est assurée par attaque acide.

Observation microscopique : il s'agit d'une technique d'analyse visuelle, qui permet de caractériser en surface des échantillons composites. La microscopie optique et la microscopie électronique à balayage (MEB) sont deux types de microscopies utilisées. La Figure I-9 présente une observation par microscopie optique et par MEB, pour la même section d'un composite carbone/époxy.

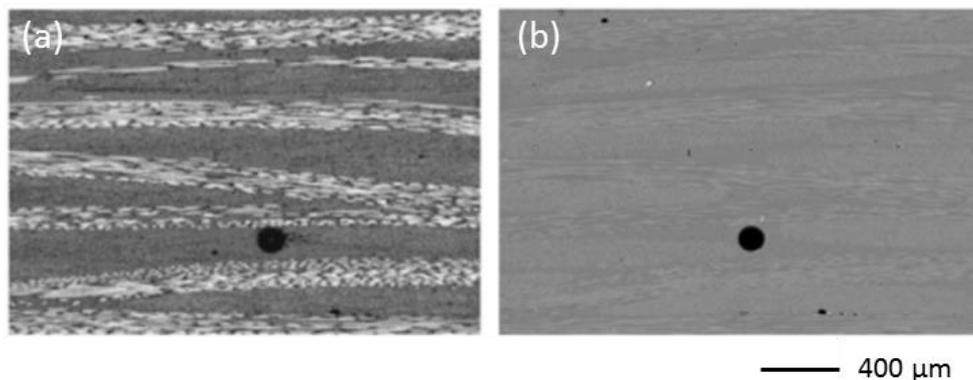


Figure I-9. Observation de la même section d'un composite carbone/époxy par :
(a) microscopie optique et (b) microscopie électronique à balayage (Little et al. 2012)

D'après la Figure I-9, la microscopie optique donne un bon contraste entre fibre et résine, alors que par l'observation MEB, le contraste permet de distinguer facilement les porosités du reste des constituants du composite. L'observation microscopique permet d'analyser la taille, la forme ainsi que la répartition des porosités dans une observation 2D de l'échantillon. L'observation microscopique est donc plus informative sur les porosités que les deux méthodes présentées auparavant. Cependant, cette technique se limite à l'observation 2D de la surface d'un échantillon composite de petites dimensions. En outre, la préparation de l'échantillon pour les observations microscopiques est longue. La préparation nécessite tout d'abord de découper l'échantillon dans la direction souhaitée pour réaliser l'observation. En raison des petites dimensions de l'échantillon étudié, un enrobage de ce dernier par de la résine sera nécessaire, pour faciliter la phase de polissage qui suit. L'échantillon sera poli avec différents papiers abrasifs, en commençant par ceux dotés des plus gros grains et en terminant par les papiers à grains de petite taille, de manière à obtenir une surface miroir. La qualité de ce polissage est importante pour les observations microscopiques, il faut en effet s'assurer, qu'à la fin de cette phase la section, ne présente pas de rayures ou de défauts qui pourraient par la suite être confondus avec des porosités lors de l'analyse d'image. Une fois les observations microscopiques obtenues sous forme d'image numérique, un logiciel de traitement d'image sera mis en oeuvre pour quantifier le taux de porosité. L'image sera convertie en binaire (noir et blanc), ensuite le taux de porosité est évalué comme étant le

rapport entre les pixels correspondants aux porosités et le nombre total des pixels de l'image 2D.

Micro-tomographie aux rayons X : il s'agit d'une technique non-destructive permettant une analyse tridimensionnelle de l'intérieur du composite étudié (Georgeson et Bossi, 1993). Cette technique consiste à enregistrer le changement d'atténuation du rayon X à travers l'échantillon (Gregory, 2001). Le changement d'atténuation du rayon X dépend de la densité des différents constituants de l'échantillon étudié. A partir des mesures de l'atténuation des rayons X effectués à différents angles par le détecteur des rayons X, une image mathématique sera donc reconstituée sous la forme d'une tranche 2D. Ces images 2D, d'épaisseur connue, permettent par la suite de créer un modèle 3D de l'échantillon étudié en compilant les images 2D. L'ensemble des images 2D obtenues suite à cette méthode sera traité par un logiciel de traitement d'image, qui permet de séparer les vides des fibres et de la matrice constituant le composite. La tomographie permet donc d'obtenir une représentation 3D de la microstructure des porosités à l'intérieur du composite étudié en mettant en évidence la connectivité des porosités (Figure I-10).

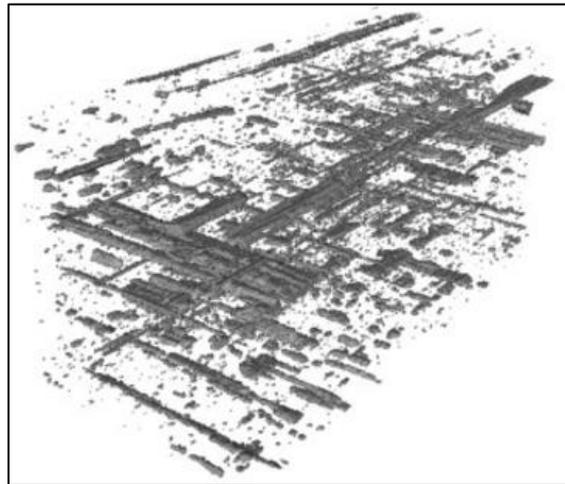


Figure I-10. Observation 3D des porosités dans le composite carbone/époxy, suite à une analyse par micro-tomographie aux rayons X (Little et al., 2012)

Une description plus détaillée du principe de fonctionnement de cette méthode sera présentée dans le chapitre II.

Contrôles par ultrasons : il s'agit d'une méthode non-destructive permettant d'analyser le volume de l'échantillon et d'évaluer la quantité de porosité. Cette technique consiste à mesurer l'atténuation d'une onde ultrasonore traversant l'échantillon étudié par son épaisseur. Les ondes ultrasonores sont fortement perturbées par la présence de porosités (Costa et al., 2001). La comparaison entre le signal d'entrée et le signal de sortie permet d'estimer la quantité de porosités dans l'échantillon (Liu et al., 2006). Comme les méthodes de calcination et de dégradation chimique, les ultrasons ne permettent pas de fournir des informations concernant la taille et la répartition des porosités dans l'échantillon étudié

b. Impact de la présence des porosités

L'impact de la présence des porosités dans les composites, en particulier sur les propriétés mécaniques, a fait l'objet d'une série de travaux de recherches. D'après la littérature, les

matériaux composites contenant des porosités ont des propriétés mécaniques, qui sont sensiblement inférieures à celles des composites sans porosité. Une diminution significative est observée surtout pour la résistance en cisaillement interlaminaire (ILSS : InterLaminar Shear Stress) (Wisnom et al. 1995 ; Jeong, 1977 ; Costa et al., 2001 ; Zhu et al., 2009). Différentes études (Chambers et al., 2006 ; Maragoni et al., 2017) montrent une diminution des propriétés respectivement en flexion et en traction en fatigue des composites avec l'augmentation des fractions volumiques de porosités dans les échantillons étudiés. En outre, la présence des porosités dans les composites affecte également leur comportement en traction (Zhu et al., 2011), en compression (Tang et al., 1987) et en flexion (Hagstrand et al., 2005). Les travaux cités montrent une diminution plus importante des propriétés mécaniques avec l'augmentation du taux de porosités dans les composites. La chute des propriétés mécaniques observées dans les structures composite est liée à l'initiation et à la propagation des fissures à partir des porosités (Figure I-11).

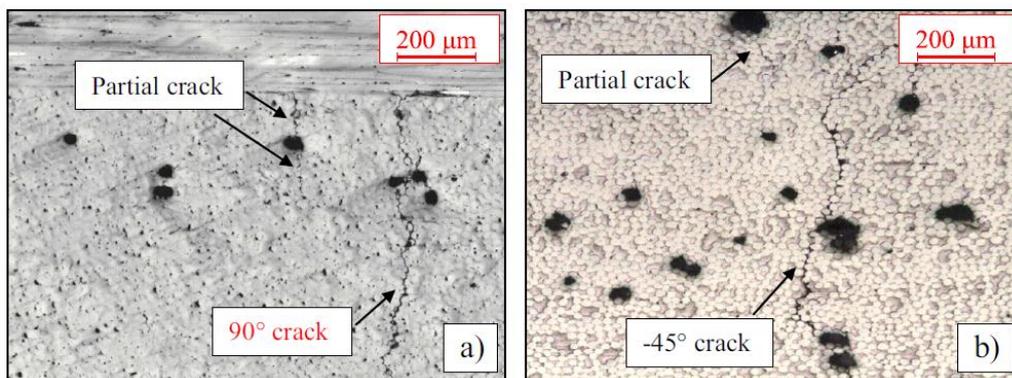


Figure I-11. Initiation et propagation des fissures dans les composites verre/époxy : (a) $[0/90]_2$ et (b) $[0/45_2/0/-45_2]_s$, dans les régions présentant une ou plusieurs porosités (Maragoni et al., 2017)

Au-delà de leur effet sur les propriétés mécaniques des composites, les porosités peuvent modifier le comportement diffusif en facilitant l'absorption d'eau (Happer et al., 1987 ; Zhang et al., 2011). Les composites présentant des taux de porosités élevés ont un comportement diffusif modifié : on peut observer des anomalies de diffusion, mais aussi une augmentation de la masse à saturation. Dans la partie suivante, nous présenterons en détail le processus d'absorption d'eau par le composite, ainsi que les différents modèles de diffusion rencontrés dans la littérature.

I.2 Processus d'absorption d'eau

Les matériaux composites à matrice organique, du fait de la nature de leurs applications dans différents secteurs (milieu marin, génie civil, aéronautique), sont souvent soumis à des environnements humides durant leur vie en service (Selvaraju et Ilaiyavel, 2011). Les composites interagissent avec ces environnements, puisqu'ils absorbent de l'humidité, principalement par le biais de leur matrice. La matrice polymère du composite constitue l'élément hydrophile (Springer, 1988 ; Verdu, 2000). Les propriétés d'hydrophilie d'un composite à matrice polymère sont souvent caractérisées par deux grandeurs caractéristiques d'une diffusion de Fick :

- i. La capacité maximale d'absorption d'humidité C_{∞} , atteinte en régime permanent dans des conditions environnementales données d'humidité et de température,
- ii. Le coefficient de diffusion D , qui traduit la vitesse à laquelle l'eau diffuse dans le matériau.

La connaissance du comportement du matériau composite est indispensable pour construire des modèles fiables de prédiction de la durée de vie des composites par rapport aux conditions d'utilisation. Il apparaît donc important de déterminer comment, et à quelle vitesse, le matériau absorbe l'eau. Dans ce travail, les phénomènes de diffusion dans les composites verre-époxy et carbone-époxy seront étudiés. L'autre paramètre, qui va influencer sur le comportement à long terme des composites à matrice organique est lié aux contraintes mécaniques internes (contraintes résiduelles, gonflement hygroscopique, ...) ou aux contraintes mécaniques appliquées et à leur effet combiné avec la température et la présence de l'humidité.

Le composite, en contact avec un liquide, dans la plupart des cas de l'eau, absorbe ce liquide à travers ses surfaces. Ensuite, les molécules d'eau diffusent aléatoirement dans le volume du composite selon les lois de la diffusion. Ce processus est défini comme un phénomène de transport moléculaire contrôlé par l'opposé du gradient de la concentration en eau (c'est-à-dire orienté depuis les zones plus fortement concentrées en eau vers les zones plus sèches). L'absorption de l'eau par le composite se caractérise donc par une augmentation de la masse du composite au cours du temps.

En 1855, Fick (Fick, 1855) publie des travaux pionniers traitant de la modélisation de la cinétique de diffusion. Il a établi ses équations en se basant sur une analogie avec l'équation mathématique de la conduction de la chaleur, démontrée quelques années plus tôt par Fourier (1822). Nombreux sont les travaux qui traitent de la diffusion de fluides dans des polymères, selon la nature du polymère ainsi que les conditions de vieillissement (température, humidité relative ou immersion), mais aussi en fonction de la distribution et de l'intensité des états mécaniques internes, imposés ou non. Dans le cas d'un matériau composite, les fibres peuvent être de natures différentes et d'arrangements très variables, en relation avec les conditions de service. Enfin, la complexité de la description de la cinétique de diffusion de l'humidité au sein des matériaux composites peut s'avérer accrue par les effets induits par la distribution des états mécaniques internes au sein des pièces étudiées, et par l'évolution de cette distribution au cours du processus de diffusion.

Les sous-sections suivantes seront dédiées à la présentation des deux grandeurs caractérisant l'absorption de l'eau par un matériau hydrophile. On fournira ensuite une présentation de la loi classique de diffusion de Fick ainsi que des différentes cinétiques d'absorption décrites dans la littérature, qui s'écartent de la loi classique.

I.2.1 Coefficient de diffusion D

De nombreux auteurs, dont (Loos et al., 1979b ; Weitsman, 2012) ont confirmé l'influence de la température sur la vitesse de diffusion. Cette influence se caractérise par une variation de la pente initiale des courbes d'absorption d'eau. Plus la température est élevée plus la diffusion est rapide. Le coefficient de diffusion D est, par contre, la plupart du temps indépendant de l'humidité relative. La relation d'Arrhenius permet de décrire la dépendance du coefficient de diffusion D à la température.

$$D = D_0 \text{Exp}\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I.2})$$

Dans l'équation (I.2), E_a est l'énergie d'activation de la diffusion, D_0 est le coefficient de diffusion de référence, T est la température absolue de l'essai, exprimé en Kelvin, et R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1}$).

Les paramètres D_0 et E_a sont déterminés expérimentalement. Ces deux paramètres sont déterminés à partir de suivis gravimétriques réalisés sur des polymères ou sur des composites à différentes températures. La Figure I-12 présente l'évolution en fonction de la température du coefficient de diffusion d'une résine époxy, de type DGEBA-DDS (Li et al., 2009).

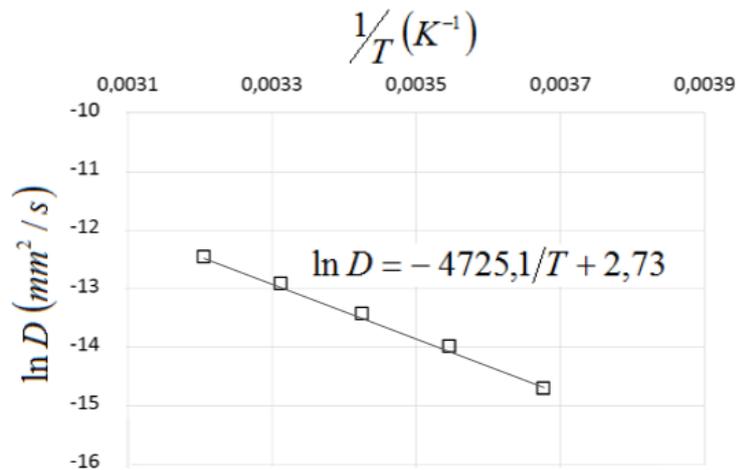


Figure I-12. Exemple d'évolution du coefficient de diffusion D pour une résine DGEBA-DDS (Li et al., 2009)

L'augmentation de la vitesse de diffusion en fonction de la température, nous permet de réaliser des essais de vieillissement accélérés. Dans ce cas, une attention particulière doit être apportée au choix de la température de vieillissement. On veillera, notamment, à ce qu'elle ne dépasse pas la température de transition vitreuse du polymère afin d'éviter la dégradation du matériau.

I.2.2 Capacité maximale d'absorption d'humidité C_∞

La capacité maximale d'absorption d'humidité dépend du matériau. Elle correspond à la valeur limite de la teneur en eau, atteinte en régime permanent, dans des conditions de vieillissement hygroscopique définies. Ainsi, par exemple, différents auteurs, dont (Bonniau et Bunsell, 1981 ; Pierron et al., 2002 ; Heman, 2008), ont constaté que C_∞ dépend du taux d'humidité relative du milieu (HR %). Contrairement au coefficient de diffusion, la capacité maximale d'absorption est cependant indépendante de la température (Springer, 1988).

D'après (Merdas et al., 2000), C_{∞} est reliée à la structure du réseau polymère. Plus HR % est grande, plus le matériau va absorber de l'humidité.

L'isotherme de sorption est la courbe, qui relie la capacité maximale d'absorption d'humidité au taux d'humidité relative du milieu ambiant, à température constante. L'humidité relative correspond au taux d'humidité contenu dans l'atmosphère. Cette grandeur est définie, à une température donnée, comme le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau p_e et la pression de vapeur saturante p_{sat} :

$$HR = 100 \times \frac{p_e}{p_{sat}} \quad (I.3)$$

En milieu humide, la capacité maximale d'absorption d'humidité d'un polymère est une fonction croissante de l'humidité relative ($HR\%$). La littérature rapporte plusieurs modèles permettant de décrire la courbe reliant la capacité maximale d'absorption à l'humidité relative du milieu environnement (Rogers, 1965). La loi la plus classique, et aussi la plus simple, est celle de Henry. Elle décrit une isotherme d'absorption linéaire : la capacité maximale d'absorption d'humidité est liée à l'humidité relative par la solubilité S de l'eau dans le polymère.

$$C_{\infty} = S p_{es} \quad (I.4)$$

Où p_{es} désigne la pression de vapeur saturante de l'eau à la température à laquelle se produit le phénomène de sorption.

Une dépendance, non linéaire, entre la capacité maximale d'absorption et l'humidité relative, est proposé par (Shen et Springer, 1976), lors d'une étude sur des composites carbone/époxy. Cette relation est décrite par l'équation suivante:

$$C_{\infty} = a'(HR\%)^{b'} \quad (I.5)$$

où a' et b' sont des constantes identifiés à partir des résultats expérimentaux. Dans (Shen et Springer, 1976), ils déterminent un coefficient $b' = 2$ pour les composites carbone/époxy étudiés (Figure I-13).

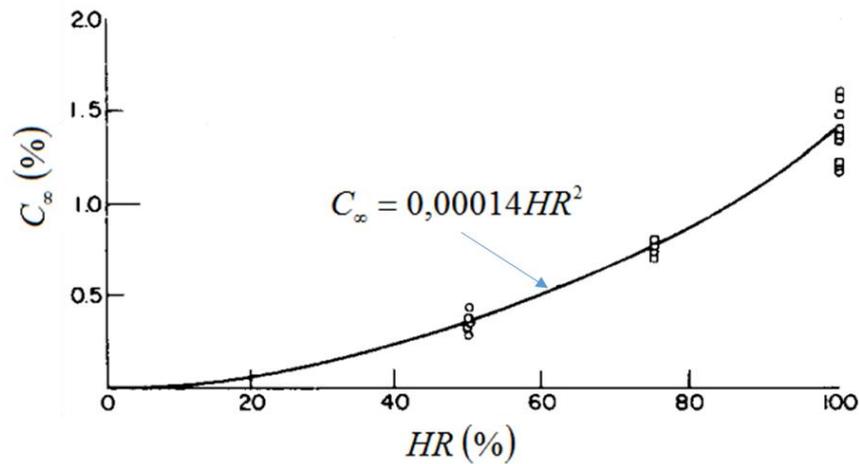


Figure I-13. Exemple d'évolution de la capacité maximale d'absorption en fonction de HR% (Shen et Springer, 1976)

Pour certains matériaux, l'exposant b' tend vers 1. Dans ce cas, l'isotherme est compatible avec la loi de Henry. Dans les travaux de (Weitsman, 2012), on trouve les données reliant la capacité maximale d'absorption à l'humidité relative pour différents matériaux ayant une isotherme de sorption suivant la loi de (Loos et al., 1979a) (Tableau I-2).

Matériau	a'	b'	HR
Carbone/époxy	0,011	1	HR% :100
Epoxy	0,032	1	HR% : 100 à 30°C

Tableau I-2. Données reliant la capacité maximale d'absorption à l'humidité relative (Weitsman, 2012).

Un autre modèle non linéaire de l'isotherme de sorption est donné par la loi de Langmuir. Cette loi est adaptée dans le cas où l'absorption dans le matériau présente un équilibre entre les molécules d'eau qui se fixent sur certains sites spécifiques des chaînes polymères, qui ont la propriété d'être hydrophiles (donc polaires), et celles qui s'en libèrent pour redevenir mobiles. La loi de sorption de Langmuir est donnée par :

$$C_{\infty} = \frac{a_1 p_e}{1 + b_1 p_e} \quad (\text{I.6})$$

où a_1 correspond à la concentration en sites spécifiques dans le matériau et b_1 à la constante d'affinité du matériau avec l'eau. Pour $b_1 = 0$ on retrouve la loi de Henry. Cette Loi peut s'appliquer aussi à certaines résines époxy, comme présenté dans les travaux de (Glaskova et al., 2007).

Un modèle de sorption, présent dans les travaux de (Barrer et al., 1958), suppose que les modèles de sorption de Henry et celui de Langmuir, décrits précédemment, sont susceptibles

d'être mis en jeu simultanément. Une partie de l'eau absorbée par le matériau suit la loi de Langmuir et l'autre partie vient remplir les microcavités existant dans le polymère selon la loi de Henry. La capacité maximale en eau atteinte à la saturation est donc la somme des capacités maximales obtenues individuellement par les deux mécanismes :

$$C_{\infty} = S p_e + \frac{a p_e}{1 + b p_e} \quad (\text{I.7})$$

Un autre modèle des isothermes d'absorption pour les matériaux hétérogènes, résultant d'une combinaison de trois différents modes de sorption a été présenté par (Park,1986). Les trois mécanismes pris en compte sont la loi de Henry, la loi de Langmuir et une loi permettant de modéliser un phénomène d'agglomération des molécules d'eau, c'est-à-dire la formation de clusters, dont on sait qu'ils peuvent exister dans certains matériaux polymères, d'après des résultats d'analyses réalisés en Résonance Magnétique des Neutrons (sur échantillons solides). La capacité maximale d'absorption est alors donnée par :

$$C_{\infty} = S p_e + \frac{a p_e}{1 + b p_e} + K_a p_e^{n'} \quad (\text{I.8})$$

Avec K_a un coefficient correspondant à la constante d'équilibre du phénomène d'agglomération, alors que n' est relié à la taille limite des agrégats de molécules d'eau.

Dans le cas d'un vieillissement par immersion, la masse à la saturation est liée au potentiel chimique du soluté (Verdu, 2000). En pratique, il a été observé que la masse à la saturation dépend de la nature du liquide : elle n'est ainsi pas la même pour l'eau de mer que pour l'eau distillée. Habituellement, la reprise en eau la plus importante correspond au cas d'immersion dans de l'eau distillée (Boukhokla et al., 2006). D'après certains auteurs (Reinfsnider, 1998; Taghavi, 2000 ; Weitsman, 2012), le pH aurait un effet significatif sur la capacité maximale d'absorption d'humidité lors d'essais en immersion. De même qu'en condition de vieillissement en humidité relative, la capacité maximale d'absorption d'humidité atteinte à la saturation en condition d'immersion est souvent indépendante de la température, contrairement au coefficient de diffusion.

I.2.3 Loi de diffusion Fickienne

La première loi de Fick (Fick, 1855) est basée sur l'hypothèse d'un déplacement libre des molécules d'eau sous le seul effet du gradient de concentration. Cette hypothèse implique, d'un point de vue mécanistique, que les molécules d'eau se déplacent dans les espaces vides entre les atomes et/ou les molécules formant le matériau. Implicitement, cela signifie

également que les molécules d'eau qui diffusent n'interagissent pas chimiquement (du fait de leur polarité, par exemple) avec les atomes ou les groupements chimiques fonctionnels éventuellement présents au sein du matériau. D'après la première loi de Fick, le gradient de la concentration en eau induit donc un flux $\vec{\varphi}$ de molécules d'eau qui lui est inversement proportionnel. La loi de Fick est ainsi donnée par l'équation (I.9) :

$$\vec{\varphi} = -D(X) \overrightarrow{\text{grad } c(X)} \quad (\text{I.9})$$

Où $D(X)$ est la notation choisie pour le coefficient de diffusion du milieu (mm^2/s), tandis que $c(X)$ est la concentration en l'eau au sein du matériau. Ces deux paramètres sont fonction de la position X dans le matériau. Le signe négatif indique que le flux est dirigé des zones de concentration en eau élevée vers celles de concentration plus faible.

La seconde loi de Fick est développée de manière à faire apparaître le temps. Selon la loi de conservation de la masse, on a l'équation (I.10) :

$$\frac{\partial c(X,t)}{\partial t} = \text{div}(\vec{\varphi}) \quad (\text{I.10})$$

En combinant les deux équations (I.9) et (I.10), on obtient l'équation générale du modèle de Fick (I.11) :

$$\frac{\partial c(X,t)}{\partial t} = \text{div}\left(-D(X) \overrightarrow{\text{grad } c(X)}\right) \quad (\text{I.11})$$

Le problème diffusif est conditionné par la géométrie du matériau et un ensemble de conditions aux limites et initiales. La littérature rapporte, que de nombreux matériaux suivent en pratique une cinétique de sorption fickienne (Autran et al., 2002 ; Jedidi et al., 2006 ; Obeid, 2016).

I.2.4 Anomalies de diffusion

La littérature rapporte que certains matériaux présentent une cinétique de sorption qui s'écarte de la loi de diffusion classique de Fick (Célineo et al., 2013 ; Zhou et Lucas, 1995 ; El Yagoubi et al., 2013). A partir des travaux de (Weitsman, 2012), on distingue 6 grandes familles de cinétiques de diffusion typiques de polymères et de composites à matrice polymère. La Figure

I-14 résume les différentes cinétiques de diffusion des polymères ou des composites à matrice polymère, rencontrées dans la littérature (Weitsman, 2012). La représentation classique consiste à tracer l'évolution de la teneur massique en eau en fonction de la racine carrée du temps.

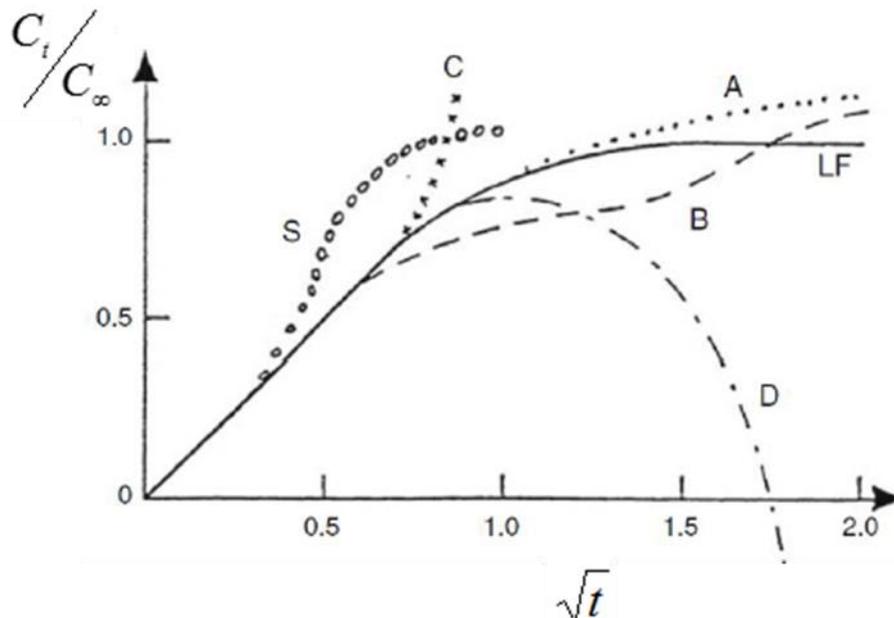


Figure I-14. Les différentes cinétiques d'absorption d'eau dans les polymères ou leurs composites d'après (Weitsman, 2012)

La courbe (LF) correspond à une diffusion classique de Fick, où le plateau de saturation est atteint après un temps t de vieillissement. La courbe (A) correspond à une augmentation continue de la reprise en eau dans le matériau : le plateau de saturation n'est jamais atteint (Weitsman, 1995 ; Weitsman et Guo, 2002). La courbe (B) correspond d'après (Weitsman, 2012) à une cinétique de type Langmuir (modèle développé par Carter et Kibler). Ce modèle prend en compte deux familles de molécules d'eau, la première est formée de molécules d'eau liées, tandis que la seconde correspond aux molécules d'eau mobiles (Cater et Kibler, 1978). A noter, que la cinétique de diffusion (B) peut également être reproduite (simulée) au moyen d'un modèle de Dual Fick, comme la simple somme de deux cinétiques fickiennes (Bao et Yee, 2002 ; Loh et al., 2005). Le modèle proposé par (Weitsman, 1990) pour décrire cette cinétique de diffusion du matériau composite introduit un couplage entre le comportement viscoélastique de la résine polymère et l'aspect temporel du processus de diffusion. Dans ce cas, on complique la description phénoménologique des interactions physico-chimiques présentées au sein du matériau.

La courbe (C) correspond à une accélération rapide de la reprise en eau, témoignant souvent de la présence d'endommagement à l'intérieur du matériau (Gupta et Brahatheeswaran, 1991). Enfin, la courbe (D) montre une perte de masse du matériau, après une certaine durée de vieillissement : il peut s'agir en pratique d'une conséquence de phénomènes de lessivage associés ou non à l'hydrolyse de certaines liaisons chimiques (Dewimille, 1980 ; Springer, 1981 ; Perreux et al., 2002). Des cinétiques correspondantes aux allures (C et D) sont généralement obtenues dans le cas de vieillissement sévère du matériau étudié. Ces conditions

sévères correspondent à un vieillissement par immersion à haute température par exemple, et parfois à des contraintes externes élevés.

La cinétique de type S correspondrait, d'après la littérature, au cas particulier où le front de diffusion est mobile (Weitsman, 2012).

Dans la suite, les modèles de Dual Fick et de Langmuir seront présentés.

I.2.4.1 Modèle de Dual Fick

Certaines cinétiques présentent des anomalies de diffusion marquées par l'existence d'une double pente ou bien d'un double plateau : une pseudo-saturation suivie d'une deuxième phase de reprise en eau avant d'atteindre le véritable plateau de saturation en eau du matériau.

Le modèle de Dual Fick correspond à la somme de deux cinétiques fickiennes classiques (Kollia et al., 2015). La cinétique de diffusion globale, qui en résulte, est contrôlée, aux temps faibles, par la cinétique fickienne dont le coefficient de diffusion est le plus élevé. Ensuite, selon l'écart relatif entre les deux coefficients de diffusion mis en jeu (et les capacités maximales d'absorption d'humidité correspondantes), on atteint soit un premier plateau de diffusion suivi d'une seconde cinétique fickienne, soit un temps caractéristique τ à partir duquel la diffusion devient contrôlée par le second coefficient de diffusion, plus faible (Figure I-15).

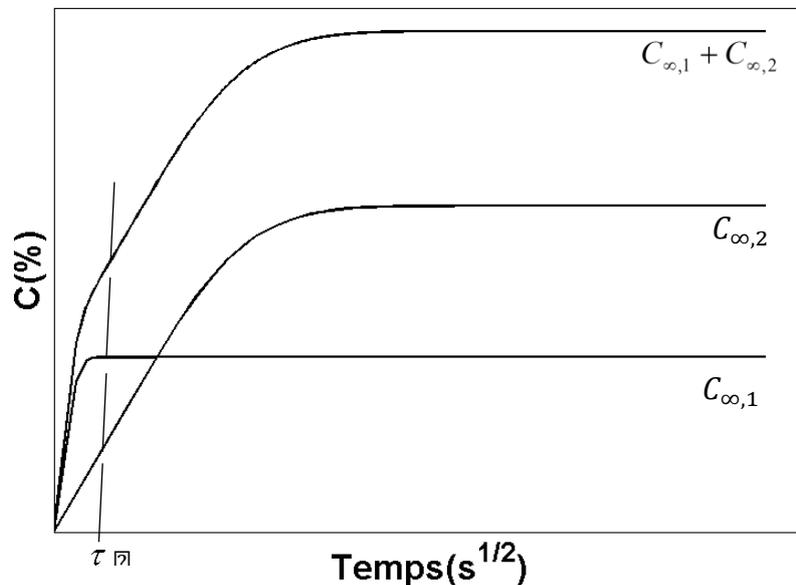


Figure I-15. Principe du modèle de Dual Fick

Ce modèle de diffusion est basé sur l'hypothèse d'une diffusion se produisant parallèlement en deux phases distinctes du matériau, chacune étant caractérisée par un comportement de diffusion fickien spécifique. Dans ce cas, il existe deux coefficients de diffusion : D_1 et D_2 ainsi que deux capacités maximales d'absorption d'humidité : $C_{\infty,1}$ et $C_{\infty,2}$.

La teneur en eau totale $C(X, t)$ est donnée par l'équation (I.12) :

$$C(X,t) = C_1(D_1, C_{\infty,1}, X, t) + C_2(D_2, C_{\infty,2}, X, t) \quad (\text{I.12})$$

La teneur en eau globale C est fonction des coefficients de diffusion, des capacités maximales d'absorption d'humidité, du temps et de l'espace. Ainsi, la teneur en eau maximale effective C_{∞} obtenue à l'état stationnaire dans le matériau hétérogène étudié correspond à la somme des capacités d'absorption d'eau maximale, comme le montre l'équation (I.13).

$$C_{\infty} = C_{\infty,1} + C_{\infty,2} \quad (\text{I.13})$$

I.2.4.2 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir (Carter et Kibler, 1978) considère, que les molécules d'eau absorbées par le matériau, ayant une teneur en eau totale $C(t)$, sont divisées en deux phases : une phase mobile et une phase liée. Le lecteur doit prendre en compte le fait que, dans le modèle de Langmuir, les phases d'eau mobile et liée sont implicitement supposées diffuser à travers un matériau unique (dans le cas présent, les propriétés étant identifiées sur des données recueillies lors de la pesée d'échantillons composites, le matériau diffusant est le composite lui-même, bien que la fibre de renfort soit hydrophobe). La phase mobile correspond à une diffusion libre d'eau, alors que les molécules liées sont considérées comme temporairement en interaction chimique étroite avec le réseau polymère. En conséquence, les molécules liées à la matrice sont immobiles. Ainsi, la phase liée représente des molécules d'eau qui forment des liaisons hydrogène éventuellement réversibles avec des sites polaires spécifiques des chaînes polymères. Dans le cadre de cette approche, des molécules, libres à un instant donné, peuvent ultérieurement se retrouver piégées, et inversement. La Figure I-16 illustre graphiquement les différents mécanismes mis en jeu lors de ce processus de sorption.

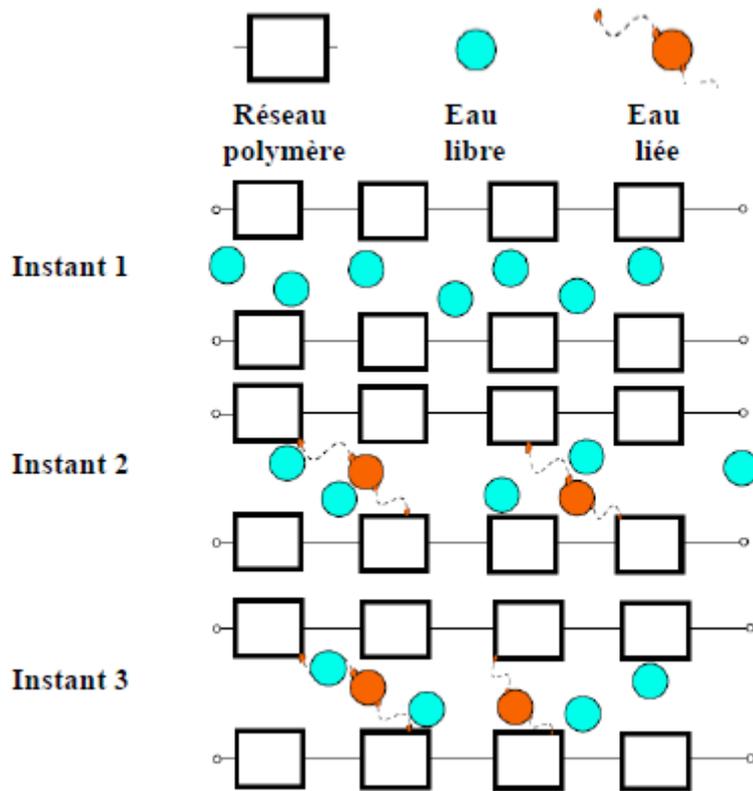


Figure I-16. Mécanisme de diffusion des molécules d'eau au sein d'un réseau polymère selon la cinétique de sorption de Langmuir (Péret, 2015)

Dans ce modèle, la diffusion des molécules d'eau est représentée par l'équation (I.14) :

$$\vec{\varphi}(X) = -D(X) \overrightarrow{\text{grad}} n(X) \quad (\text{I.14})$$

La teneur en eau totale est donnée par l'équation (I.15) :

$$c(X,t) = n(X,t) + N(X,t) \quad (\text{I.15})$$

Où n est la teneur en eau représentative des molécules d'eau libres et N est la teneur en eau représentative des molécules d'eau liées. En effet, les molécules peuvent passer d'une phase mobile à une phase liée et réciproquement. L'équation (I.16) représente le passage de molécules mobiles à des molécules liées:

$$\frac{\partial N(X,t)}{\partial t} = \alpha n(X,t) - \beta N(X,t) \quad (\text{I.16})$$

Où α et β sont respectivement la probabilité qu'une molécule d'eau libre devienne liée et la probabilité qu'une molécule d'eau liée devient mobile à nouveau. (Ghorbel et Valentin, 1993) ont utilisé le modèle de Langmuir afin de caractériser la cinétique d'un composite à matrice vinylester renforcée par fibre de verre immergé dans de l'eau à 60°C.

I.3 Conséquences de l'absorption d'eau par les polymères et leurs composites

En service, les polymères et leurs composites se trouvent exposés à des environnements humide/aqueux plus ou moins agressifs. Ces matériaux sont sensibles à la présence de l'eau et donc absorbent l'humidité du milieu où ils sont plongés. La quantité d'eau absorbée varie avec le type de résine, la température, ainsi que le taux d'humidité relative (HR) ou la nature du solvant dans le cas d'un vieillissement par immersion. L'absorption d'eau est à l'origine de différents phénomènes physiques, pouvant modifier les propriétés du matériau. On parle donc de vieillissement du matériau.

Le vieillissement des matériaux polymères se divise en vieillissement physique et vieillissement chimique. Le vieillissement physique se manifeste sous la forme de dégradations réversibles, pour lesquelles la structure chimique des macromolécules n'est pas modifiée. Le vieillissement chimique, irréversible, concerne tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau. On présentera dans cette section les différents modes de vieillissement.

I.3.1 Vieillissement physique induit par l'absorption de l'eau

Le vieillissement physique par absorption d'eau entraîne une modification physique du matériau. La plastification est théoriquement réversible, autrement dit les propriétés initiales sont restaurées après dessiccation. La plastification par l'eau de la résine et le gonflement hygroscopique sont des exemples du vieillissement physique.

L'absorption d'eau par les composites à matrice organique conduit à la plastification de la résine. Lors de ce phénomène les molécules d'eau absorbées, en tant que molécules polaires, s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et brisent les liaisons secondaires, H-H, entre groupes polaires portés par des chaînes voisines (Verdu, 2000). Ces ruptures de liaison interchaînes augmentent la mobilité des chaînes macromoléculaires de la résine, et rendent possible la formation de nouvelles liaisons entre les chaînes moléculaires et les molécules d'eau (Figure I-17). Ce faisant, la cohésion mécanique du réseau, qui était en partie assurée par les liaisons secondaires est dégradée.

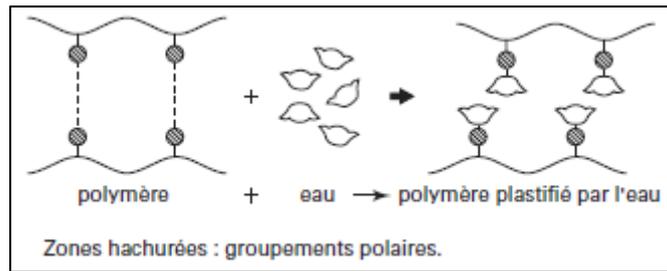


Figure I-17. Illustration du phénomène de plastification des polymères (Verdu, 2000)

Cette plastification se traduit par une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) (McKague et al., 1978 ; De Neve et Shanahan, 1993 ; Zhou et Lucas, 1999 ; Perrin et al., 2009). Cette diminution de la T_g est accompagnée d'une diminution des propriétés mécaniques. Dans les travaux de (De Neve et Shanahan, 1993), les auteurs ont rapporté une diminution de la température de transition vitreuse de 25°C pour une absorption d'eau de 3 %, ce qui est équivalent à dire que la reprise de 1 % d'eau provoque une diminution de 8°C de la T_g (Figure I-18). De plus, les auteurs rapportent une diminution de certains modules mécaniques au cours de la reprise en eau. (Ghorbel et Valentin, 1993) a constaté une baisse de la T_g plus importante dans le composite que dans la résine toute seule.

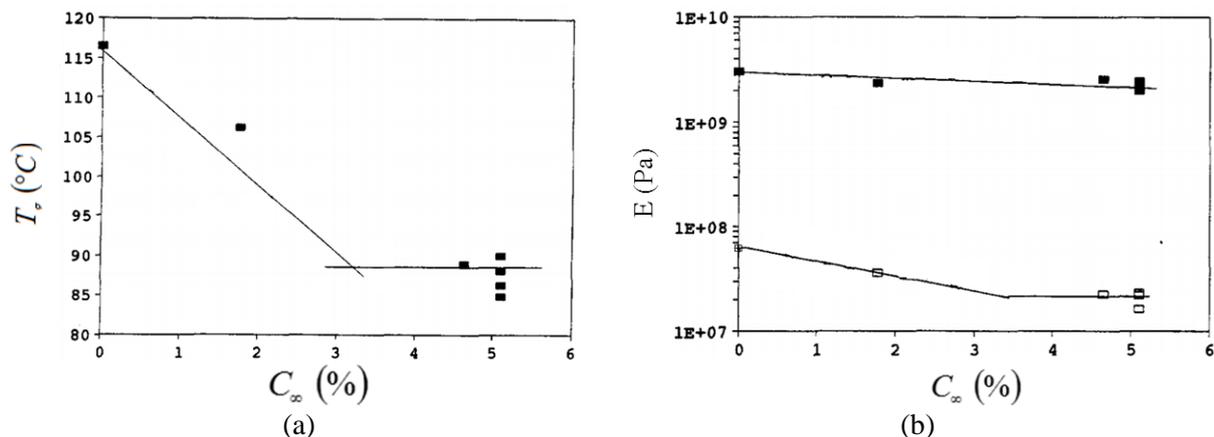


Figure I-18. (a) Evolution de la température de transition vitreuse ; (b) Evolution du module vitreux (■) et du module caoutchouteux (□) en fonction de la reprise en eau d'une résine époxy vieillie à 70°C (De Neve et Shanahan, 1993)

Le phénomène de plastification est plus prononcé pour les résines qui présentent une hydrophilie forte, donc une reprise en eau plus importante (Choi et al., 2001 ; Li et al., 2009 ; Weitsman, 2012). Des essais de désorption de résines époxy, réalisés dans les travaux de (Zhou et Lucas, 1995) montrent deux types d'eau liée au réseau polymère. Le type I de molécules d'eau forme une liaison hydrogène avec le réseau polymère, (Figure I-19-a), et a une énergie d'activation faible (~40 KJ/mol). Ce type de molécule d'eau se désorbe facilement et donc joue un rôle de plastification du polymère. Le type II correspond à des molécules d'eau qui forment un pont et qui ont une énergie d'activation plus élevée (~60 KJ/mol), comme présenté sur la Figure I-19-b. Ces molécules sont difficilement désorbées.

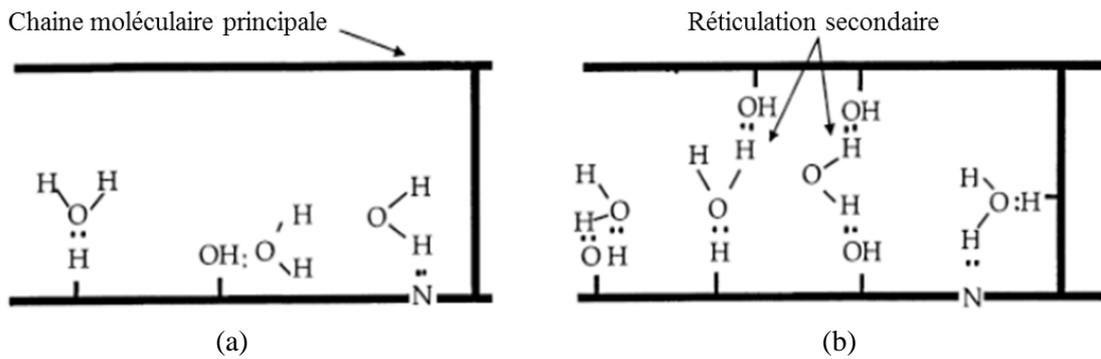


Figure I-19. Les liaisons des molécules d'eau avec le réseau polymère époxyde : (a) liaison hydrogène simple et (b) pont de liaison entre les chaînes principales (Zhou et Lucas, 1995)

Les liaisons des molécules d'eau de type I, sont celles qui se forment habituellement lors du processus de reprise en eau, alors que la formation des liaisons de type II nécessite des températures de vieillissement élevées et une longue durée d'immersion.

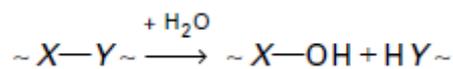
Les molécules d'eau absorbées par la matrice entraînent un changement dimensionnel de l'éprouvette ; elles causent donc un gonflement de la matrice.

I.3.2 Vieillissement chimique

Le vieillissement chimique implique une modification chimique du matériau, en particulier une coupure des chaînes macromoléculaires, provoquée par une réaction chimique avec les molécules d'eau. Une telle modification est irréversible, et entraîne une dégradation du matériau. On présente par la suite l'hydrolyse et le lessivage comme deux aspects du vieillissement chimique.

I.3.2.1 Hydrolyse

L'hydrolyse est un phénomène, généralement irréversible, dû à la diffusion d'humidité. La réaction d'hydrolyse peut être schématisée comme suit (Verdu, 2000) :



L'hydrolyse entraîne une coupure des chaînes macromoléculaires de la résine polymère. Ceci se manifeste par une perte de masse molaire du polymère et une perte des propriétés mécaniques. L'hydrolyse est un phénomène thermo-activé. De l'hydrolyse de la résine époxy résulte la formation d'acides et de diols.

L'hydrolyse de la résine par l'absorption d'eau est mise en évidence par des essais de spectroscopie infrarouge, comme dans les travaux de (Antoon et Koenig, 1981 ; De Neve et Shanahan, 1993 ; Xiao et al., 1997). Ce phénomène provoque la modification de certaines bandes d'absorption en spectroscopie infrarouge. D'après (Antoon et Koenig, 1981), qui a réalisé des essais de spectroscopie infrarouge sur une résine époxy, l'hydrolyse est mise en évidence par l'augmentation de l'intensité des pics caractéristiques des liaisons (C=O), $\delta(OH)$ et (C-O).

Dans le cas d'une résine renforcée de fibres, l'hydrolyse peut entraîner un endommagement de l'interface fibre-matrice (Ray, 2006 ; Le Duigou et al., 2009), d'où l'intérêt d'une optimisation de cette zone ainsi que la difficulté de prédire le comportement mécanique du composite.

I.3.2.2 Lessivage

Le phénomène de lessivage du réseau polymère est observé suite à une exposition prolongée du polymère à un environnement humide ou une immersion à des températures élevées (Lee et Rockett, 1992 ; Zhou et Lucas, 1995). On parle donc alors de conditions de vieillissement sévères. Ce phénomène se traduit par une perte de masse du polymère lors du processus de diffusion (Weistman, 2012) suite à la rupture des chaînes macromoléculaires par hydrolyse. La Figure I-20 montre un exemple de lessivage.

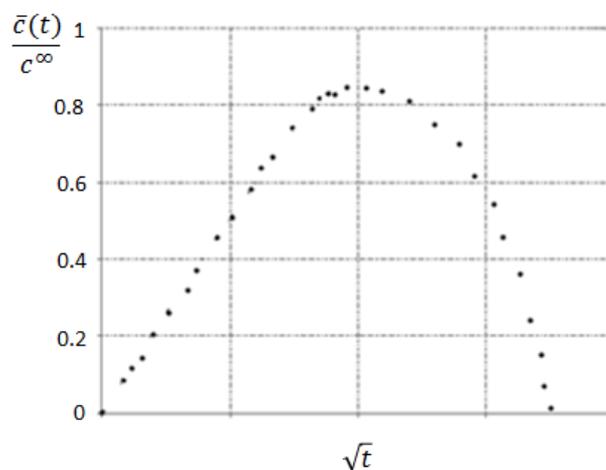


Figure I-20. Exemple du phénomène de lessivage (Weitsman, 2012)

I.3.3 Gonflement hygroscopique

Pendant le processus de diffusion d'eau dans les polymères, l'absorption de molécules d'eau est également susceptible d'entraîner une augmentation de volume (McKague et al., 1978 ; Xiao et Shanarhan, 1998 ; Vanlandingham et al., 1999). Cette augmentation de volume est appelée gonflement hygroscopique. D'après la Figure I-17, les molécules d'eau, qui viennent briser les liaisons secondaires, et occupent des sites polaires du réseau polymère tendent à accroître la mobilité moléculaire. La formation de clusters polaires d'eau libre entre les chaînes polymère est susceptible de repousser les macromolécules, ces dernières étant essentiellement apolaires.

L'absorption d'eau entraîne dans un premier temps, t , un gonflement de la partie externe. A un instant $t < t_\infty$ (où t_∞ est le temps au bout duquel la saturation est atteinte), un élément de volume donné et à une certaine distance de la surface, se trouve entre un élément de volume ayant absorbé plus d'eau que lui-même et un élément de volume ayant absorbé moins d'eau (proche de la partie centrale sèche). Il y a donc un gonflement différentiel et donc une contrainte interne dans l'épaisseur du matériau, sous l'effet du gradient de la teneur en eau dans l'épaisseur. Ces contraintes disparaissent totalement dans le cas d'un échantillon de

résine pure, lorsque ce dernier est le siège d'un champ de teneur en eau uniforme (Figure I-22).

Dans le cas des composites, la matrice qui absorbe l'eau n'est pas libre de se gonfler. Le gonflement de la matrice est bloqué par la présence des fibres. Du fait de la très forte hétérogénéité des propriétés hygroscopiques des constituants du composite (matrice très hydrophile et fibres minérales n'absorbant pas d'eau), il se produit un développement de contraintes internes. Dans ce cas, la résine est soumise à des contraintes de compression tandis que les fibres sont soumises à des contraintes de traction (Péret et al., 2014), comme le montre la Figure I-21. Pour un composite saturé, les contraintes dues à l'absorption d'eau ne s'annulent pas à l'échelle des constituants.

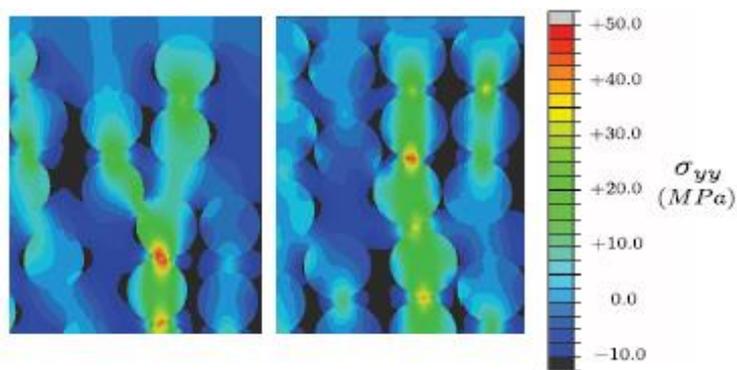


Figure I-21. Etats de contraintes internes hygroscopiques locales dans le sens vertical du composite (Péret et al., 2014)

Ces contraintes internes peuvent entraîner une décohésion fibre-matrice, ou un endommagement de la résine (Dhakal et al., 2006) et, par conséquent, l'apparition d'un vide à l'interface ou dans la résine. L'eau pénétrant dans le matériau va utiliser ce vide pour migrer rapidement au sein de la pièce, ce qui peut contribuer à entraîner sa ruine.

La distribution des contraintes dépend étroitement d'un certain nombre de facteurs, et notamment du profil de teneur en eau en fonction de l'épaisseur, comme celui présenté dans la Figure I-22, pour le cas d'une résine pure.

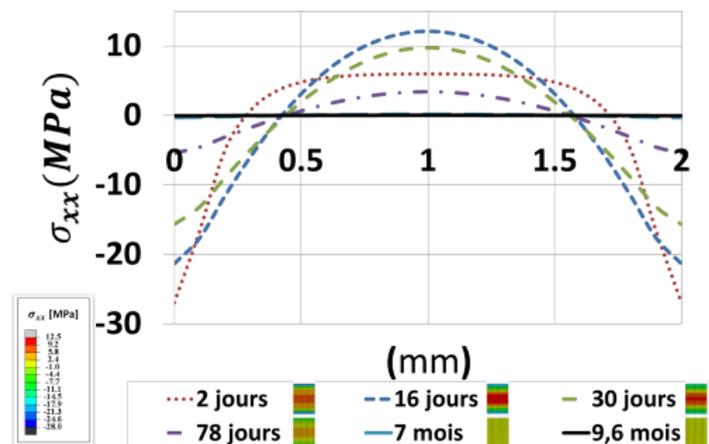


Figure I-22. Evolution de l'état de contraintes dans l'épaisseur d'une résine pure (polyamide PA6) au cours de vieillissement, d'après (Obeid, 2016)

La diffusion de l'eau dans le réseau polymère s'accompagne d'une variation de son volume. On aurait pu s'attendre, par exemple, à ce que la variation de volume soit égale au volume d'eau absorbé par le polymère, mais il n'en est rien en pratique. Les travaux publiés dans la littérature montrent, en effet, que le volume de l'eau absorbée est supérieur au gonflement mesuré (McKague et al., 1978; Vanlandingham et al., 1999 ; Obeid, 2016).

La Figure I-23 présente la variation du volume d'une résine époxy immergée à 70°C en fonction du volume d'eau absorbée. Sur cette figure on distingue trois zones : (i) la zone I correspond à une absorption d'eau avec fixation (partielle) des molécules d'eau sur des sites polaires du réseau polymère, qui n'entraîne pas de gonflement, (ii) la zone II pourrait correspondre à une phase d'absorption au cours de laquelle tous les sites polaires du réseau polymère sont déjà occupés : il se forme alors uniquement des clusters d'eau associés à un gonflement qui évolue linéairement avec la variation de teneur en eau du matériau. Dans cette zone le gonflement de la résine est approximativement égal au volume d'eau absorbée. Enfin, pour la zone III, le coefficient de gonflement hygroscopique de la résine semble plus faible que dans la région II : cela pourrait s'expliquer par un endommagement du matériau (l'absorption d'eau par les cavités ainsi créés se produisant sans variation de volume). Il est clair, d'après la Figure I-23, que le gonflement hygroscopique associé à la reprise de volume passe par une phase transitoire, au cours de laquelle le gonflement hygroscopique macroscopique effectif change.

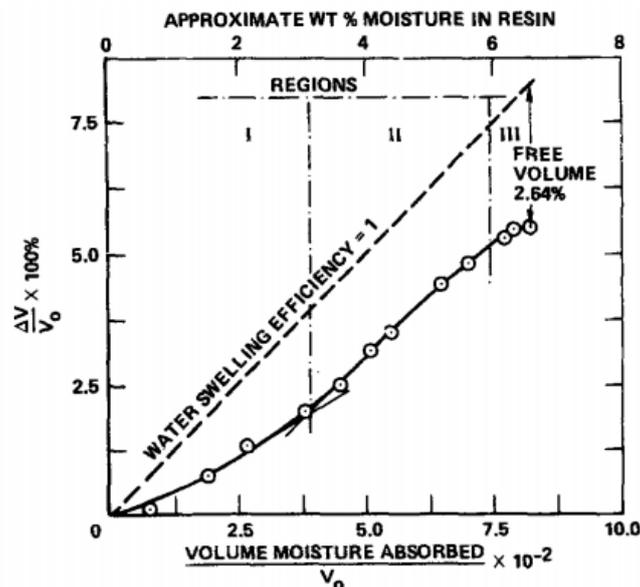


Figure I-23. Exemple de la loi de gonflement à seuil de la résine époxy (Adamson, 1980)

I.4 Conclusion

Les tubes composites sont des matériaux complexes. Cette complexité provient de l'hétérogénéité de leurs constituants : fibres et matrice, ainsi que des différents paramètres, qui interviennent durant la phase d'élaboration des structures composites. Le choix de l'angle d'enroulement dépend des conditions de services auxquelles les tubes sont destinés, afin de résister de manière optimale aux sollicitations mécaniques correspondantes. A la fin du processus de fabrication, selon que celui-ci soit plus ou moins bien maîtrisé, les tubes composites présentent non seulement des contraintes résiduelles, mais aussi un certain nombre de défauts tels que la présence de porosités, une répartition non uniforme des fibres avec des zones plus ou moins riche en résine, des épaisseurs variables, ... L'apparition des contraintes résiduelles et de ces défauts dépend étroitement de la nature thermique, physico-chimique et mécanique très différentes des constituants mais aussi du procédé de fabrication et du choix de l'angle d'enroulement. Les contraintes résiduelles peuvent conduire à une fissuration du matériau, ou bien à la rupture de l'interface fibre-matrice. La présence des porosités conduit à réduire les propriétés mécaniques des composites et intervient aussi dans la modification du comportement diffusif.

Les composites à matrice organique interagissent avec l'environnement extérieur humide via la matrice, le composant hydrophile. Dans le cas des fibres de verre ou de carbone, ces derniers sont considérés comme des matériaux hydrophobes. L'absorption de l'eau par la matrice entraîne des modifications du réseau polymère, ce qui provoque un changement des propriétés mécaniques de la matrice. Ce phénomène est le vieillissement. L'absorption de l'eau par la matrice polymère entraîne également une variation dimensionnelle de la structure. Dans le cas des matériaux composites, et en raison des propriétés mécaniques et hydrique différentes des constituants, ce gonflement génère des contraintes au sein du composite, qui peuvent être responsables de la rupture de la matrice ainsi que de l'interface fibre matrice.

Tous ces effets, provenant soit du processus de fabrication, soit du milieu environnemental de service des tubes composites peuvent engendrer une dégradation prématurée du matériau, se produisant avant la durée de fonctionnement prévue de la structure. C'est pourquoi l'étude du vieillissement des tubes composites, prenant en compte les effets induits par la présence de contraintes résiduelles et de porosités provenant du processus de fabrication, est importante pour déterminer le comportement au long terme de ce type de pièces de structure.

I.5 Références

- ADAMSON M.**, Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials, *Journal of Materials Science*, (1980), 15 : 1736–1745
- ALEONG C. et MUNRO M.**, Effect of winding tension and cure schedule on residual stresses in radially-thick fiber composite rings, *Polymer Engineering and Science*, (1991), 31 : 1344-1350
- ANTOON M. K. et KOENIC J. L.**, Irreversible effects of moisture on the epoxy matrix in glass-reinforced composites, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, (1981), 19 : 197-212
- ARHANT M.**, Thermoplastic composites for under water applications. Thèse de doctorat, Ecole centrale de Nantes, soutenue le 09 Décembre 2016
- AUTRAN M., PAULIARD R., GAUTIER L., MORTAIGNE B., MAZEAS F. et DAVIES P.**, Influence of mechanical stresses on the hydrolytic aging of standard and low styrene unsaturated polyester composites, *Journal of Applied Polymer Science*, (2002), 84 : 2185–2195
- BAI J., SEELEUTHNER P. et BOMPARD P.**, Mechanical behaviour of $\pm 56^\circ$ filament-wound glass-fibre/epoxy-resin tubes: I. Microstructural analyses, mechanical behaviour and damage mechanisms of composite tubes under pure tensile loading, pure internal pressure, and combined loading, *Composites Science and Technology*, (1997), 57 : 141-153
- BAO L.-R. et YEE A. F.**, Moisture diffusion and hygrothermal aging in busmaleimide matrix carbon fiber composites : part II-woven and hybrid composites, *Composites Science and Technology*, (2002), 62 : 2111-2119
- BARRER R., BARRIE J. et SLATER J.**, Sorption and diffusion in ethyl cellulose – Part III, *Journal of Polymer Science*, (1958), 27 : 177-197
- GEORGESON G. E. et BOSSI R. H.**, X-ray computed tomography for advanced materials and processes, Boeing Defense and Space group, 1993
- GHORBEL I. et VALENTIN D.**, Hygrothermal effects on physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins, *Polymer Composites*, (1993), 14 : 324-334
- BOUKHOUKLA B.F., ADDA-BEDIA E. et MADANI K.**, The effect of fiber orientation angle in composite materials on moisture absorption and material degradation after hygrothermal ageing, *Composite Structures*, (2006), 74 : 406-418
- CARTER H. G. et KIBLER K. G.**, Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins, *Journal of Composite Materials*, (1978), 12 : 118-131
- CASARI P., JACQUEMIN F., DAVIES P.**, Characterisation of residual stresses in wound composite tubes, *Composites*, (2006), Part A 37 : 337-343
- CELINO A., FREOUR S., JACQUEMIN F. et CASARI P.**, Characterisation and modeling of the moisture diffusion behavior of natural fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, (2013), 130(1) : 297-306

- CHAMBERS A. R., EARL J. S., SQUIRES C. A. et SUHOT M. A.**, The effect of voids on the flexural fatigue performance of unidirectional carbon fibre composites developed for wind turbine applications, *International Journal of Fatigue*, (2006), 28 : 1389-1398
- CHOI H.S., AHN K. J., NAM J.-D. et CHUN H. J.**, Hygroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2001), 32 : 709-720
- COLLINGS T. A. et STONE D. E. W.**, Hygrothermal effects in GFRP laminates: strains induced by temperature and moisture, *Composites*, (1985), 16 : 307-316
- COSTA M. L., DE ALMEIDA S. F. M. et REZENDE M. C.**, The influence of porosity on the interlaminar shear strength of carbon/epoxy and carbon/bismaleimide fabric laminates, *Composites Science and Technology*, (2001), 61 : 2101-2108
- DAL MASO F.**, Canalisations en composites étude du perlage, *Techniques de l'ingénieur*, (1999) AM 5551 : 1-9
- DAVIES P., BAIZEAU R., CHOQUEUSE D., SALMON L. et NAGOT F.**, Aging and long term behavior of composite tubes, Cardon, Fukuda, Reifsnider, Verchery ((Eds.), Proceedings of DURACOSYS 99, Balkema, Rotterdam (2000) : 143-151
- DEWIMILLE B.**, Hygrothermal aging of an unidirectional glass-fiber during water immersion, *Advances in Composite Materials: proceedings of the third International Conference on Composite Materials*, Vol.1, A.R. Bunsell (éditeur), Metallurgical Society of AIME, Pergamon 597-586, Paris, 26-29 Août 1980
- DE NEVE B. et SHANAHAN M. E. R.**, Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra, *Polymer*, (1993), 34 : 5099-5105
- DHAKAL H.N., ZHANG Z.Y. et RICHARDSON M.O.W.**, Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites, *Composites Science and Technology*, (accepted 29 June 2006)
- ELLYIN F. et MASER R.**, Environmental effects on the mechanical properties of glass-epoxy composite tubular specimens, *Composites Science and Technology*, (2004), 64 : 1863-1874
- EI YAGOUBI J., LUBINEAU G., ROGER F. et VERDU J.**, A fully coupled diffusion-reaction scheme for moisture sorption - desorption in an anhydride-cured epoxy resin, *Polymer*, (2013), 53 : 5582-5595
- ERSOY N. et VARDAR O.**, Measurement of residual stresses in layered composites by compliance method, *Journal of Composite Materials*, (2000), 34 : 575-598
- FICK A.**, Ueber diffusion, *Annalen der Physik*, (1855), 170 : 59-86
- GANLEY J. M., MAJI A. K. et HUYBREEHTS S.**, Explaining spring-in in filament wound carbon fiber/epoxy composites, *Journal of composite Materials*, (2000), 34 : 1216-1239
- GLASKOVA T. I., GUEDES R. M., MORAIS J. J. et ANISKEVICH A. N.**, A comparative analysis of moisture transport models as applied to an epoxy binder, *Mechanics of Composite Materials*, (2007), 43 : 377-388

- GREGORY M.**, X-ray computed tomography, *Physics Education*, (2001), 36(6) : 442-451
- GUPTA V. B. et BRAHATHEESWARAN C.**, Molecular packing and free volume in crosslinked epoxy networks, *Polymer*, (1991), 32 : 1875-1884
- HAGSTRAND P.-O., BONJOUR F. ET MANSON J.-A. E.**, The influence of void content on the structural flexural performance of unidirectional glass fibre reinforced polypropylene composites, *composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2005), 36 : 705-714
- HAHN H. T.**, Residual stresses in polymer matrix composite laminates, *Journal of Composite Materials*, (1976), 10 : 266-278
- HAHN H. T.**, Hygrothermal damage in graphite/epoxy laminates, *Journal of Engineering Materials and Technology*, (1987), 109 : 3-11
- HAHN H. T., KEMPNER E. A. et LEE S. S.**, The stress development during filament winding of thick cylinders, *Composites Manufacturing*, (1993), 4 : 147-156
- HAPPER B. D., STAAB G. H. et CHEN R. S.**, A Note on the Effects of Voids Upon the Hygral and Mechanical Properties of AS4/3502 Graphite/Epoxy, *Journal of Composite Materials*, (1987), 21 : 280-289
- JEDIDI J., JACQUEMIN F. et VAUTRIN A.**, Accelerated hygrothermal cyclical tests for carbon/epoxy laminates, *Composites: Part A*, (2006), 37 : 636-645
- JEONG H.**, Effects of voids on the mechanical strength and ultrasonic attenuation of laminates composites, *Journal of composite Materials*, (1997), 31 : 276-292
- KADDOUR A. S., AL-HASSANI S. T. S. et HINTON M. J.**, Residual stress assessment in thin angle ply tube, *Applied Composite Materials*, (2003), 10 : 169-188
- KARDOS J. L., DUDUKOVIE M. P. et DAVE R.**, Void growth and resin transport during processing of thermosetting – matrix composites, *Advanced in Polymer Science*, (1986), 80 : 102-123
- KIM J. W, LEE J. H., KIM H. G., KIM H. S. et LEE D. G.**, Reduction of residual stresses in thick-walled composite cylinders by smart cure cycle with cooling and reheating, *Composite structures*, (2006), 70 : 261-266
- KIM J. W. et LEE D. G.**, Measurement of residual stresses in thick composite cylinders by radial-cut-bending method, *Composite Structures*, (2007), 77 : 444-456
- KOLLIA E., LOUTAS TH., FIAMEGKOU E., VAVOULIOTIS A. et KOSTOPOULOS A.**, Degradation behavior of glass fiber reinforced cyanate ester composites under hydrothermal ageing, *Polymer Degradation and Stability*, (2015), 121 : 200-207
- LACOSTE E., SZYMANSKA K., TEREKHINA S., FREOUR S., JACQUEMIN F. et SALVIA M.**, A multi-scale analysis of local stresses development during the cure of a composite tooling material, *International Journal of Material Forming*, (2013), 6 : 467-482
- LE DUIGOU A., DAVIES P. et BALEY C.**, Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, (2009), 94 : 1151-1162

LEE D. H., KIM S. K., Lee W. L., HA S. K. et TSAI S. W., Smart cure of thick composite filament wound structures to minimize the development of residual stresses, *Composites Part A: applied science and manufacturing*, (2006), 37 : 530-537

LEE S.-B. et ROCKETT T. J., Interactions of water with unsaturated polyester, vinyl ester and acrylic resins, *Polymer*, (1992), 33 : 3691-3697

LI C., POTTER K., WISNOM M. R. et STRINGER G., In-situ measurement of chemical shrinkage of MY750 epoxy resin by a novel gravimetric method, *Composites Science and Technology*, (2004), 64 : 55-64

LI L., YU Y., WU Q., ZHAN G., et Li S., Effect of chemical structure on water sorption of amine-cured epoxy resins, *Corrosion Science*, (2009), 51 : 3000-3006

LITTLE J. E., YUAN X. et JONES M. I., Characterisation of voids in fibre reinforced composite materials, *NDT & E International*, (2012), 46 : 122-127

LIU S., GUO E., LEVIN V. M., LIU F., PETRONYUK Y. S. et ZHANG Q., Application of pulse acoustic microscopy technique for 3D imaging bulk microstructure of carbon fiber-reinforced composite, *Ultrasonics*, (2006), 44 : 1037-1044

LOH W.K., CROCOMBE A.D., ABDEL WAHAB M.M. et ASHCROFT I.A., Modelling anomalous moisture uptake, swelling and thermal characteristics of a rubber toughened epoxy adhesive. *International Journal of Adhesion & Adhesives* , (2005) , 25 : 1-12

LOOS A.-C. et SPRINGER G.-S., Moisture absorption of graphite/epoxy composites immersed in liquids and in humid air, *Journal of Composite Materials*, (1979a), 13 : 131-146

LOOS A.-C. et SPRINGER G.-S., Moisture absorption of polyester-E glass composites, *Journal of Composites Materials*, (1979b) 14 : 142–154

MANSON J. A. E. et SEFERIES J. C., Process simulated laminate (Psl)—a methodology to internal-stress characterization in advanced composite-materials, *Journal of Composite Materials*, (1992), 26 : 405-431

MARAGONI L., CARRARO P. A., PERON M. et QUARESIMIN M., Fatigue behavior of glass/epoxy laminates in the presence of voids, *International Journal of Fatigue* ,(2017), 95 : 18-28

MCKAGUE E., REYNOLDS J. et HALKIAS J., Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments, *Journal of applied Polymer Science*, (1978), 22 : 1643-1654

MERDAS L., THOMINETTE F. et VERDU J., Humid ageing of polyetherimide. i : Water sorption characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, (2000), 77 : 1439-1444

NAIRN J., ZOLLER P., Matrix solidification and resulting residual thermal stresses in composites, *Journal of Materials Science*, (1985), 20: 355-367

OBEID H., Durabilité de composites à matrice thermoplastique sous chargement hygromécanique : étude multi-physique et multiéchelle des relations microstructure-propriétés-états mécaniques. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 10/11/2016

- PARK G. S.**, Transport principles: Solution, diffusion and permeation in polymer membranes, In P. M. Bungay et al. (EDs), *Synthetic membranes: Science, Engineering and Applications* (57), Holland: Reidel Pub. (1986)
- PARLEVLIET P. P., BERSEE H. E.N., BEUKERS A.**, Residual stresses in thermoplastic composites-A study of the literature-Part I: Formation of residual stresses, *Composite Part A: applied science and manufacturing*, (2006), 37 : 1847-1857
- PARLEVLIET P. P., BERSEE H. E.N., BEUKERS A.**, Residual stresses in thermoplastic composites-A study of the literature-Part II: Experimental techniques, *Composite Part A: applied science and manufacturing*, (2007a), 38 : 651-665
- PARLEVLIET P. P., BERSEE H. E.N., BEUKERS A.**, Residual stresses in thermoplastic composites- a study of the literature. Part III: Formation of residual stresses, *Composite Part A: applied science and manufacturing*, (2007b), 38 : 1581-1596
- PERET T.**, Etude du comportement des matériaux composites soumis à des chargements mécaniques en milieu humide. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 04/11/2015
- PERREUX D. et SURI C.**, A study of the coupling between the phenomena of water absorption and the damage in glass–epoxy composite pipes, *Composites Science and Technology*, (1997), 57 : 1403-1413
- PERREUX, D., CHOQUEUSE, D. et DAVIES, P.**, Anomalies in moisture absorption of glass fibre reinforced epoxy tubes, *Composites : Part A*, (2002), 33 : 147–154
- PERRIN F. X., NGUYEN M. H. et VERNET J. L.**, Water transport in epoxy-aliphatic amine networks-Influence of curing cycles, *European Polymer Journal*, (2009), 45 : 1524-1534
- PIERRON F., POIRETTE Y. et VAUTRIN A.**, A novel procedure for identification of 3D moisture diffusion Parameters on thick composites: theory, validation and experimental results, *Journal of composite Materials*, (2002), 36 : 2219-2243
- PILATO A.**, Caractérisation des structures composites bobinées épaisses, application à l'étude de comportement de réservoirs de stockage d'hydrogène. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, soutenue le 9 décembre 2011
- RAY B.C.**, Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2006), 298 : 111-117
- REINFSNIDER K. L., DILLARD D. A. et Cardon A. H.**, Progress in durability analysis of composite systems, A. A. BALKEMA/ROTTERDAM/BROOKFIELD/ (1998)
- ROGERS C. E.**, Solubility and diffusivity In D. Fox, M. M. Labes, & A. Weissberger (Eds.), *Physics and chemistry of organic solid state 2*. Interscience Publications, (1965)
- ROUSSEAU J., RERREUX D. et VERDIERE N.**, The influence of winding patterns on the damage behaviour of filament-wound pipes, *Composites Science and Technology*, (1999) 59 : 1439-1449

- SCHOCH K.**, Real-time measurement of resin shrinkage during cure, *Thermochimica Acta*, (2004), 417: 115-118
- SEIF M. A. et SHORT S. R.**, Determination of residual stresses in thin-walled composite cylinders, *Experimental Techniques*, (2002), 26 : 43-46
- SEIF M. A., KHASHABA U. A. et ROJAS-OVIEDO R.**, Residual stress measurement in CFRE and GFRE composite missile shells, *Composite Structures*, (2006), 79 : 261-269
- SELVARAJU S. et ILAIYAVEL S.**, Applications of composites in marine industry *Journal of Engineering Research and Studies*, (2011), II : 89-91
- SHEN C.-H. et SPRINGER G.**, Moisture absorption and desorption of composite materials. *Journal of Composite Materials*, (1976), 10 : 2-20
- SICOT O., GONG X. L., CHEROUAT A. et LU J.**, Determination of residual stress in composite laminates using the incremental hole-drilling method, *Journal of Composite Materials*, (2003), 27 : 831-844
- SPRINGER G. S.**, Environmental effects on composites material. Technomic Publishing CO., Westport, Connecticut, Vol. 1 (1981), Vol. 2 (1984), Vol. 3 (1988)
- STRINGER L. G., HAYMAN R. J., HINTON M. J., BADCOCK R. A., et WISNOM M. R.**, Curing stresses in thick polymer composite components part II: management of residual stresses, *Proceedings of 12th ICCM*, (1999)
- SUNG K. H. et JEONG J. Y.**, Effects of winding angles on through-thickness properties and residual strains of thick filament wound composite rings, *Composites Science and Technology*, (2005), 65 : 27-35
- STONE M. A., SCHWARTZ I. F. et CHANDLER H. D.**, Residual stresses associated with post-cure shrinkage in GRP tubes, *Composites Science and Technology*, (1997), 57 : 47-54
- TAGHAVI S. G.**, Moisture effects on high performance polymer composites. Thèse de doctorat, Université de Toronto, soutenue en 2000
- TANG J.-M., LEE W. I. SPRINGER G. S.**, Effects of cure pressure on resin flow, voids, and mechanical properties, *Journal of Composite Materials*, (1987), 21 : 421-440
- TAVARES S. S., MICHAUD V. et MANSON J.-A.E.**, Through thickness air permeability of prepregs during cure, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2009), 40 : 1587-1596
- VANLANDINGHAM M., EDULJEE R. et GILLESPIE J.**, Moisture diffusion in epoxy system, *Journal of Applied Polymer Science*, (1999), 71 : 787-798
- VERDU J.**, Action de l'eau sur les plastiques, *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM 3165* (2000) 1-8
- XIAO G. Z. et SHANARHAN M. E. R.**, Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hydrothermal ageing, *Polymer*, (1998), 39: 3253-3260

XIAO G. Z., DELAMAR M. et SHANAHAN M. E. R., Irreversible interactions between water and DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal aging, *Journal of Applied Polymer Science*, (1997), 65 : 449-458

WEITSMAN Y., A continuum diffusion model for viscoelastic materials, *The Journal of Physical Chemistry*, (1990), 94(2) : 961-968

WEITSMAN Y. J., Effects of fluids on Polymeric Composites-A review, Report No. MAES 95-1.0-CM, Department of Mechanical and Aerospace Engineering and Engineering Science, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996-2030, (1995)

WEITSMAN Y. J., Fluid effects in polymers and polymeric composites. Springer (2012)

WEITSMAN Y. J. et GUO Y.-J., A correlation between fluid-induced damage and anomalous fluid sorption in polymeric composites, *Composites Science and Technology*, (2002), 62 : 889-908

WHITE S. R., et HAHN H. T., Process modeling of composite materials: residual stress development during cure. II. Experimental validation, *Journal of Composite Materials*, (1992), 26 : 2423-53

WHITE S. R. et ZHANG Z., The effect of mandrel material on processing-induced residual stresses, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, (1993), 12 : 698-711

WISNOM M. R., REYNOLDS T. et GWILLIAM N., Reduction in interlaminar shear strength by discrete and distributed voids, *Composites Science and Technology*, (1995), 56 : 93-101

WISNOM M. R., STRINGER L. G., HAYMAN R. J. et HINTON M. J., Curing stresses in thick polymer composite components part I: analysis, Proceedings of 12th ICCM, (1999)

YUAN X., ZHU B. CAI X., LIU J., QIAO K. et YU J., Optimisation of interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites via a modified polyacrylate emulsion sizing, *Applied Surface Science*, (2017), 401 : 414-423

ZHANG A., LI D., LU H. et ZHANG D., Qualitative separation of the effect of voids on the bending fatigue performance of hygrothermal conditioned carbon/epoxy composites, *Materials & Design*, (2011), 32: 4803-4809

ZHOU J. et LUCAS J. P., The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites, *Composites Science and Technology*, (1995), 53 : 57-64

ZHOU J. et LUCAS J. P., Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: Variations of glass transition temperature, *Polymer*, (1999), 40 : 5513-5522

ZHU H.-Y., LI D.-H., ZHANG D.-W., WU B.-C. et CHEN Y.-Y., Influence of voids on interlaminar shear strength of carbon/epoxy fabric laminates, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, (2009), 19 : 470-475

ZHU H., WU B., LI D., ZHANG D. et CHEN Y., Influence of voids on tensile performance of carbon/epoxy fabric laminates, *Journal of Materials Science & Technology*, (2011), 27 : 69-73

Chapitre II – Présentation des matériaux étudiés

Table des matières

II.1	Présentation des matériaux étudiés	55
II.2	Etude de la microstructure.....	56
II.2.1	Observations au MEB	56
II.2.2	Détermination du taux de porosités par méthode destructive	60
II.2.3	Détermination du taux de porosités par la micro-tomographie à rayons X	64
II.2.4	Résultats de tomographie	65
II.3	Analyse chimique des composites par spectroscopie infrarouge	73
II.3.1	Principe de la spectroscopie infrarouge	73
II.3.2	Résultats	75
II.4	Conclusion.....	78
II.5	Références	79

Ce chapitre décrit les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail de recherche et qui ont permis de réaliser les différents essais. Après la présentation des matériaux, nous nous pencherons sur la microstructure de nos échantillons. Cette phase sera nécessaire pour comprendre le comportement de nos matériaux durant les essais réalisés. On s'intéressera particulièrement à la détermination du taux de porosités dans les composites. A la fin de ce chapitre, certains aspects de la nature chimique de la résine constituant les composites sera investiguée grâce à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

II.1 Présentation des matériaux étudiés

L'institut de recherche en génie civil et mécanique (GeM, UMR CNRS 6183) a fait fabriquer des tubes composites par le procédé d'enroulement filamentaire. C'est l'entreprise PLASTICON EUROPE qui les a fournis. Cette entreprise est connue par sa spécialisation de fabrication de pièces composites de révolution cylindrique. Ces pièces sont obtenues par enroulement filamentaire automatisé par voie humide.

Les principaux matériaux utilisés, par cette entreprise, pour la conception des tubes composites est la combinaison de deux types de résines et de cinq types de fibres. Parmi les résines, on peut citer l'époxy et le vinylester. Une grande gamme de fibres est utilisée dans la fabrication des tubes composites : verre, carbone, aramide, lin et basalte. Les tubes composites ainsi obtenus peuvent avoir un diamètre interne compris entre 21,5 mm et 254,4 mm et une longueur partant de 3 m jusqu'à 8,5 m.

Les tubes composites, utilisés dans le cadre de ma thèse, sont constitués d'une résine époxy DER 330, renforcée par des fibres de verre E ou bien par des fibres de carbone T700. Ces tubes diffèrent les uns des autres, non seulement par la nature des fibres utilisées, mais aussi par leur microstructure : en particulier, l'orientation des fibres de renforts. Nous disposons donc de deux types de tubes composites : i) les tubes composites de verre/époxy, et ii) les tubes de carbone/époxy (Figure II-1). Indépendamment du type de tube, la polymérisation de la résine époxy a été réalisée à 150°C, puis les tubes ont été refroidis à température ambiante.

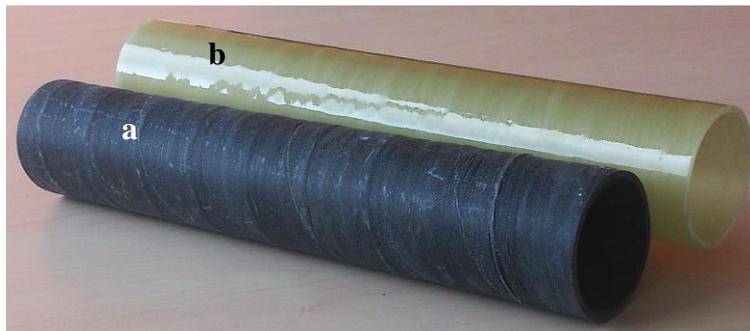


Figure II-1. Tubes composites carbone/époxy (a) et verre/époxy (b)

Les tubes composites présentent une séquence d'empilement constituée de douze couches, suivant un angle d'enroulement α de $\pm 42^\circ$, $\pm 56^\circ$ ou encore de $\pm 78^\circ$, respectivement. L'angle d'enroulement est défini comme étant l'angle entre la fibre et l'axe du tube (Figure II-2). Les tubes composites fournis font trois mètres de long, et ils ont un diamètre intérieur de 47 mm pour une épaisseur de 2,5 mm.

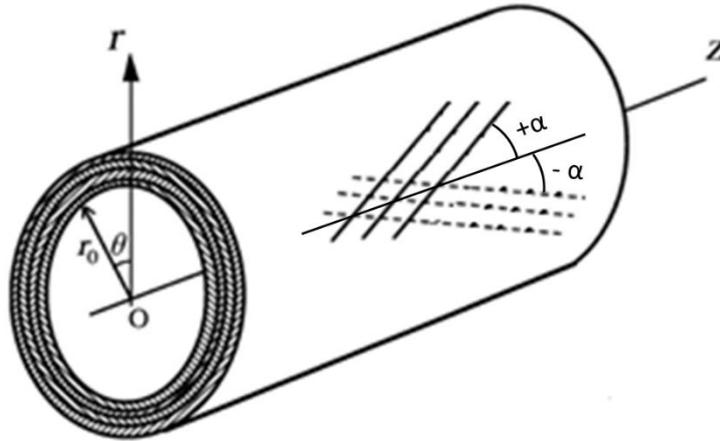


Figure II-2. Illustration de la notion de l'angle d'enroulement

Les tubes de carbone/époxy ne comportent pas de top coat. Par contre, les tubes verre/époxy comportent une couche de résine sur le rayon extérieur. Dans la partie suivante, nous présenterons les observations par MEB de la microstructure des composites étudiés. En outre, nous exposerons les différents essais mis en œuvre pour la détermination des taux massiques et volumiques des constituants du composite.

II.2 Etude de la microstructure

II.2.1 Observations au MEB

Des observations au MEB (Microscope Electronique à Balayage) permettent de mieux comprendre la microstructure du composite, en balayant une tranche de l'échantillon étudié du diamètre extérieur jusqu'au diamètre intérieur. Des échantillons, découpés au sein des tubes verre/époxy et carbone/époxy, ont été dédiés à ces caractérisations (Figure II-3). Ces échantillons ont été découpés selon l'angle d'enroulement des fibres. Les échantillons découpés sont ensuite enrobés d'une résine qui polymérise à température ambiante en l'espace de deux heures. A la fin de la polymérisation, les échantillons enrobés ont été polis avec des papiers de polissage à gros grains (P200) jusqu'à des papiers à grains fins (P4000) afin d'obtenir une surface lisse nécessaire aux observations MEB, comme indiqué sur la Figure II-3. On a choisi de présenter les résultats des observations MEB pour des échantillons de verre/époxy et de carbone/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 56^\circ$.

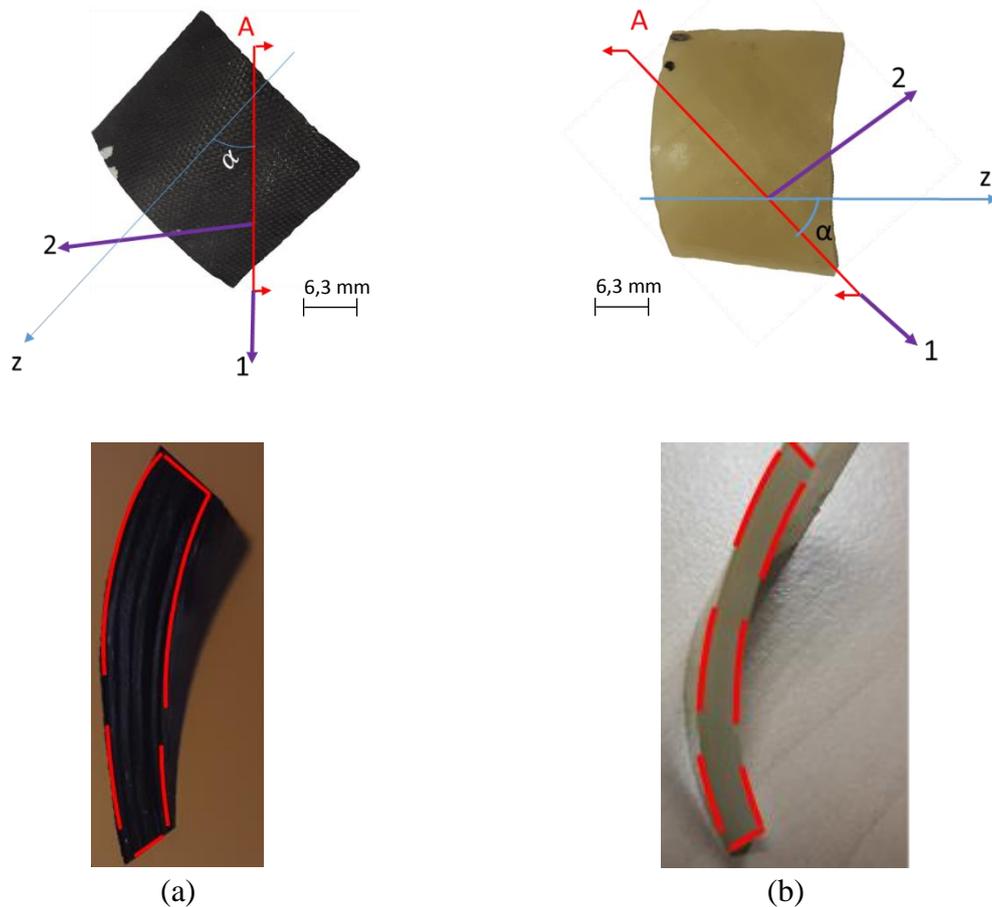


Figure II-3. Préparation des échantillons de composite (a) carbone/époxy et (b) verre/époxy pour des observations au MEB

La Figure II-4-a, illustre une observation au MEB du diamètre extérieur de l'échantillon carbone/époxy. Elle montre, qu'une faible épaisseur de top coat est présente, et qu'elle se répartit d'une façon non uniforme sur la circonférence externe du composite. La Figure II-4-b montre la présence du top coat sur le diamètre extérieur des tubes verre/époxy. Cette couche externe a une épaisseur de 0,24 mm, comparable à l'épaisseur d'un pli (Figure II-5-b). Suite à ces observations, on peut considérer, que le top coat est absent sur les tubes de carbone/époxy. La nature chimique du top coat a également été caractérisée. Les résultats de cette investigation seront présentés ultérieurement dans la partie II.3.3.

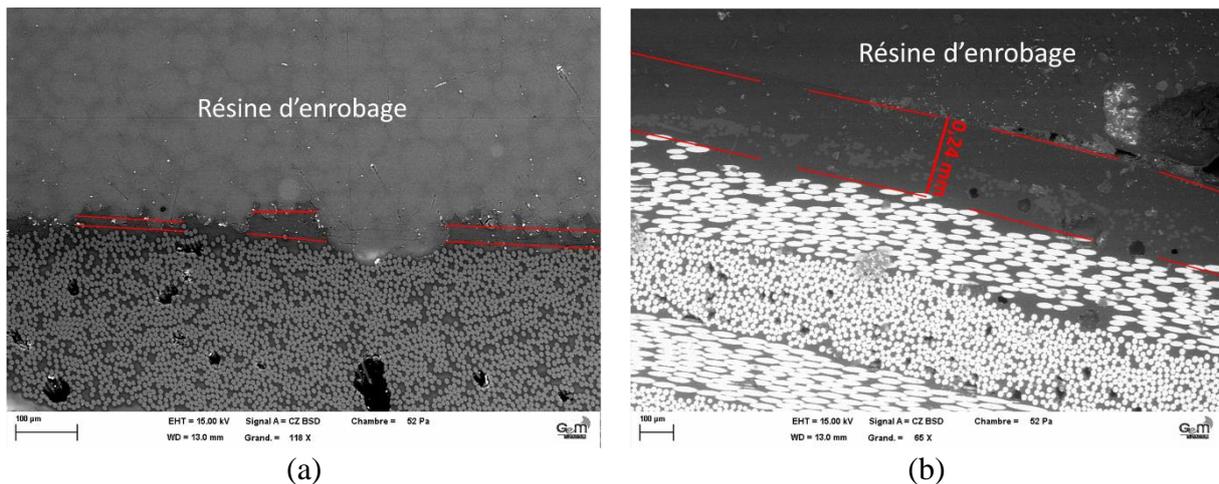


Figure II-4. Observation au MEB du diamètre extérieur des échantillons (a) carbone/époxy et (b) verre/époxy

Les microstructures des échantillons de verre/époxy et de carbone/époxy, observés dans le sens de l'épaisseur, sont représentées respectivement sur les Figure II-5-b et II-5-a. Sur ces illustrations, on peut aisément distinguer les différents constituants du composite : les ellipses claires sont les renforts, les zones plus foncées correspondent à la résine, tandis que les zones noires correspondent à des porosités. Sur ces observations on peut aussi distinguer les différents plis constituant le composite. Ceux-ci se distinguent les uns des autres par la différence d'orientation des fibres qui les renforcent. Les plis des composites se présentent sous la forme de bandes quasi parallèles, dont l'épaisseur est relativement uniforme. Cela n'est cependant pas vrai dans les zones de croisement des plis, comme on peut le constater sur la Figure II-6. La présence de croisements de plis peut localement modifier le nombre de plis. On peut ainsi dépasser les douze plis formant le composite, comme on peut aussi visualiser des régions comportant moins de douze plis.

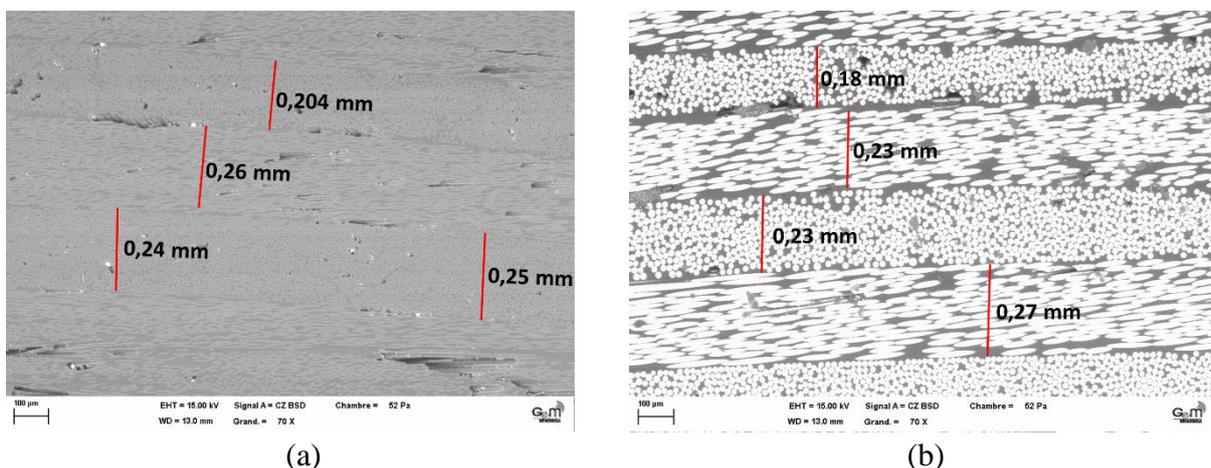


Figure II-5. Observation au MEB des différents plis des échantillons composites (a) carbone/époxy et (b) verre/époxy

Les Figure II-5 et II-6 montrent des zones riches en résine. On remarque souvent de telles régions riches en résine, non seulement entre les couches, mais aussi dans les zones de croisement des plis. La présence de zones riches en résine change localement le taux de renforts dans l'épaisseur de l'échantillon, ce qui crée des chemins préférentiels à la diffusion de l'humidité, qui peuvent présenter un trajet irrégulier. Cet aspect a notamment fait l'objet de

développements importants, qui ont été présentés dans les travaux de thèse de Péret (Péret, 2015).

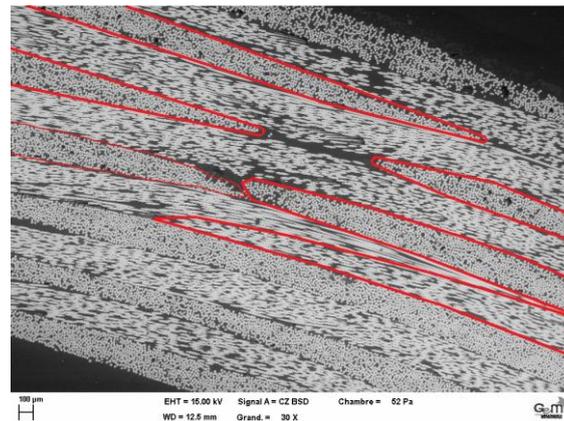


Figure II-6. Croisement des plis observé dans le composite verre/époxy

Les observations du diamètre intérieur des anneaux composites verre/époxy et carbone/époxy sont présentées respectivement sur les Figures II-7-b et II-7-a. Sur le diamètre intérieur, on n'observe pas d'excès de résine : les tubes composites ne présentent pas de liner. La surface du diamètre intérieur est plus lisse et ne présente pas de défauts.

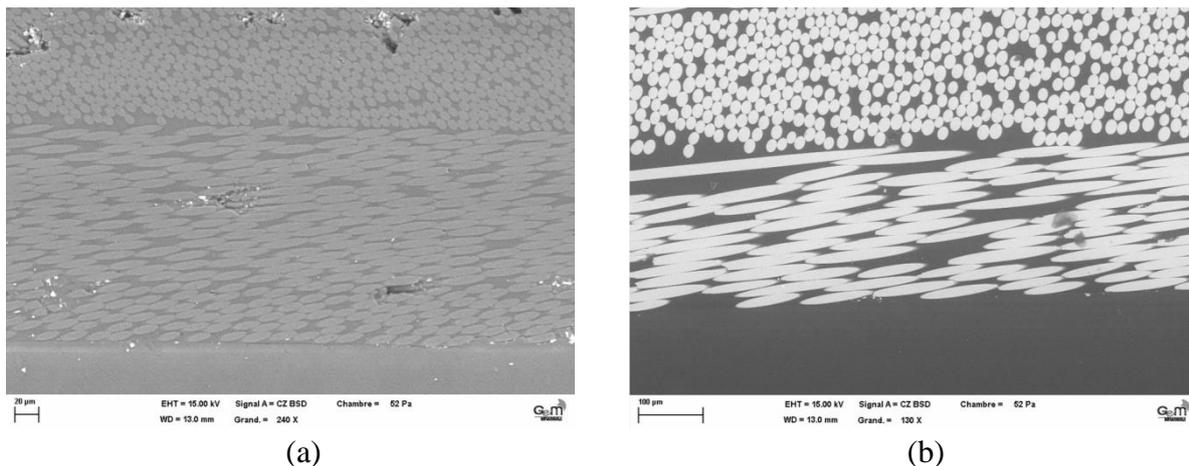


Figure II-7. Observation au MEB du diamètre intérieur des échantillons composites (a) carbone/époxy et (b) verre/époxy

On remarque, que pour les deux types de composites, les porosités sont dispersées, non seulement à l'intérieur des couches, mais aussi entre les différentes couches constituant le composite. (Bai et al., 1997 ; Rousseau et al., 1999) distinguent deux types de porosités dans les tubes composites : (i) les porosités inter-ply, qui se forment dans la couche de résine séparant les plis, et (ii) les porosités intra-ply, qui se forment à l'intérieur du pli proviennent d'un mauvais mouillage de la fibre par la résine. Les travaux de (Happer et al., 1987 ; Thomason, 1995 ; Leali Costa et al., 2006 ; Zhang et al., 2011) montrent, que la présence de porosités pourrait éventuellement affecter le processus de diffusion de l'humidité. Pour Thomason, Leali Costa et Zhang, le coefficient de diffusion, ainsi que la masse à saturation atteinte par les matériaux composites étudiés dépendent du taux de porosité. Dans ces travaux, la présence de porosités ne modifie pas le comportement diffusif des composites étudiés, si bien que ces matériaux conservent un comportement diffusif de type fickien. Dans la littérature, notamment dans les travaux de (Happer et al., 1987), des anomalies de diffusion

ont été observées dans des composites à forts taux de porosités (6 %), tandis que les composites à faible pourcentage de porosités montrent un comportement fickien classique. Une étude approfondie de la microstructure, décrite dans la partie suivante, devient donc primordiale. Cette investigation portera notamment sur la détermination de la fraction volumique des différents constituants du composite, mais il s'agira également d'obtenir une vision plus claire de la répartition et de la morphologie des porosités dans le composite.

Les observations de la microstructure des composites verre/époxy et carbone/époxy soulignent la présence de porosités plus ou moins volumineuses. La taille de ces porosités dépasse souvent les dimensions d'une fibre, il s'agit donc de porosités macroscopiques. Dans la littérature, on trouve plusieurs méthodes permettant de déterminer et d'analyser les porosités, notamment dans les travaux de (Ledru, 2009 ; Njionhou kepnang, 2011). Parmi ces méthodes, les plus utilisées sont la calcination, l'analyse d'image et la micro-tomographie.

II.2.2 Détermination du taux de porosités par méthode destructive

La dégradation chimique et la calcination sont des méthodes destructives permettant de mesurer les fractions volumiques et massiques des différents constituants du composite dans l'échantillon testé, ainsi que le pourcentage volumique de porosité (Krawczak, 1997, Thomas, 2011). La fraction volumique de porosités dépend de la densité du composite et de la fraction volumique de fibre. La méthode consiste, dans un premier temps, à évaluer la densité du matériau composite, selon la norme ISO 1183. La densité est obtenue en utilisant une balance hydrostatique ou en utilisant le principe de la poussée d'Archimède appliqué à un échantillon plongé dans de l'eau distillée. Pour ce faire, on a utilisé une balance, qui nous a permis de réaliser une double pesée : la première mesure sur l'échantillon sec dans l'air (m_a) et la seconde mesure dans de l'eau distillée (m_e). En appliquant le principe d'Archimède, selon lequel « tout corps plongé dans un liquide reçoit une poussée verticale de bas en haut, égale au poids du volume de fluide déplacé », il est possible de calculer le volume de l'échantillon composite (V_{comp}) par la formule (II.1) :

$$V_{comp} = \frac{m_a - m_e}{\rho_{eau}} \quad (\text{II.1})$$

Avec ρ_{eau} la masse volumique de l'eau distillée à la température de l'essai.

La densité du composite ρ_{comp} sera exprimée par l'équation suivante (II.2).

$$\rho_{comp} = \frac{m_a}{V_{comp}} \quad (\text{II.2})$$

Dans un second temps, la méthode de caractérisation implique de séparer le réseau fibreux du composite de la résine qui l'entoure. La séparation des fibres de la résine est faite, soit par essai de calcination (ASTM D2734), soit par dégradation de la résine par attaque acide (NF EN 2564). Les échantillons, conçus pour cet essai, sont placés dans des creusets, puis on procède à la pesée initiale de l'ensemble creuset-échantillon. La méthode de calcination consiste à chauffer l'échantillon à haute température, pour provoquer la combustion complète

de la résine. A la fin de la calcination, on récupère le réseau fibreux du composite (Figure II-8). On procède ensuite à la pesée des fibres restant dans les creusets. La digestion chimique consiste, quant à elle, à dégrader le réseau polymère de la résine époxy en utilisant de l'acide nitrique concentré (Adams et al., 2003). Cette attaque acide est facilitée et accélérée en chauffant l'échantillon. A la fin de la dégradation complète de la résine, les fibres sont décantées et pesées dans des creusets. Durant le processus de digestion chimique de la résine, des fumées toxiques sont produites, ce qui rend ce procédé dangereux (ASTM D 3171).



Figure II-8. Calcination des échantillons composites étudiés

La calcination est une technique qui n'est pas adaptée pour les composites renforcés de fibre de carbone. En effet, ces fibres se volatilisent en même temps que la résine. A une température proche de celle nécessaire afin de provoquer la combustion totale de la résine (500 à 600°C), les fibres de carbone réagissent avec le dioxygène de l'air et forment plusieurs produits de combustion, tels que le mono- ou le dioxyde de carbone (CO et CO₂) (Adams et al., 2003). En raison de la complexité de la dégradation par attaque chimique et des conditions de sécurité, qu'il faut respecter lors de l'utilisation d'acides concentrés, on choisit d'utiliser la méthode de calcination pour déterminer le taux de porosités dans les matériaux étudiés.

Après avoir effectué toutes les pesées nécessaires, il sera possible d'exploiter les mesures réalisées pour obtenir les taux massiques et volumiques de fibres et de résine ainsi que la fraction volumique de porosités. Le taux massique de fibres (w_f) est ainsi déterminé à partir de l'expression suivante (II.3).

$$w_f = \frac{m_{\text{creuset+ fibre}} - m_{\text{creuset}}}{m_a} \quad (\text{II.3})$$

Où $m_{\text{creuset+ fibre}}$ correspond à la masse du creuset et des fibres récupérées après essai de calcination, tandis que m_{creuset} est la masse du creuset vide.

La fraction massique de résine (w_r) est le complément à 1 de la fraction massique de fibre, comme indiqué par l'équation (II.4) :

$$w_r = 1 - w_f \quad (\text{II.4})$$

Les fractions volumiques de résine (V_r) et de fibre (V_f) sont respectivement données par les équations suivantes (II.5) et (II.6) :

$$V_r = 100 \times w_r \times \frac{\rho_{comp}}{\rho_r} \quad (\text{II.5})$$

$$V_f = 100 \times w_f \times \frac{\rho_{comp}}{\rho_f} \quad (\text{II.6})$$

Une fois la densité du composite ρ_{comp} , ainsi que les fractions massiques de fibres w_f et de résine w_r déterminés, il est possible d'estimer la fraction volumique de porosités dans chacun des échantillons, en appliquant la formule (II.7) :

$$V_p = 100 \left(1 - \rho_{comp} \frac{w_f}{\rho_f} - \rho_{comp} \frac{w_r}{\rho_r} \right) \quad (\text{II.7})$$

$$V_p = 100 - (V_f + V_r)$$

Dans l'expression (II.7), on distingue ρ_f et ρ_r , qui représentent respectivement la densité des fibres et la densité de la résine époxy. Une attention particulière doit être accordée aux valeurs de la densité de la résine ainsi qu'à celle des fibres. En effet, toute erreur sur ces quantités entraînera une erreur systématique sur la valeur estimée pour la fraction volumique des porosités. On remarque, en outre, que cette méthode, en plus d'être destructive, ne donne aucune information ni sur la répartition, ni sur la taille des porosités.

Cinq échantillons de composites verre/époxy et carbone/époxy ont été dédiés aux essais de calcination, pour chacun des angles d'enroulement : $\pm 42^\circ$, $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$. Les masses volumiques de la résine époxy DER 330, des fibres de verre E et des fibres de carbones T700 sont respectivement $1,16 \text{ g/cm}^3$ (Dow D.E.R. 300 data sheet) (Gemi et al., 2009) ; $2,54 \text{ g/cm}^3$ (Gay, 1991 ; Gemi et al., 2009) et $1,8 \text{ g/cm}^3$ (Thomas, 2011 ; T700S data sheet). Les valeurs des densités des différents constituants du composite sont récapitulées dans le Tableau II-1.

Matériaux	Densité (g/cm^3)
Résine DER 330	1,16
Fibre de verre E	2,54
Fibre de carbone T700	1,8

Tableau II-1. Densité des différents constituants des composites étudiés.

Le Tableau II-2 récapitule les résultats obtenus pour la masse volumique macroscopique des composites, ainsi que les fractions massiques respectives de chacun des constituants obtenus après exploitation des données issues des essais de calcination réalisés dans des conditions de

répétabilité sur des lots de cinq échantillons. Dans ce tableau, la valeur moyenne d'une série de données X_i , est désignée par la notation suivante \overline{X} .

	α	$\overline{\rho_{comp}}$	$\overline{w_f}$	$\overline{w_r}$
Verre/époxy	$\pm 42^\circ$	$1,915 \pm 0,009$	$0,7445 \pm 0,0031$	$0,2555 \pm 0,0031$
	$\pm 56^\circ$	$1,971 \pm 0,002$	$0,7666 \pm 0,0015$	$0,2334 \pm 0,0015$
	$\pm 78^\circ$	$1,965 \pm 0,103$	$0,7648 \pm 0,0099$	$0,2352 \pm 0,0099$
Carbone/époxy	$\pm 42^\circ$	$1,444 \pm 0,006$	$0,7228 \pm 0,0029$	$0,2772 \pm 0,0029$
	$\pm 56^\circ$	$1,460 \pm 0,003$	$0,7399 \pm 0,0024$	$0,2541 \pm 0,0024$
	$\pm 78^\circ$	$1,471 \pm 0,002$	$0,7612 \pm 0,0014$	$0,2388 \pm 0,0014$

Tableau II-2. Densité du composite et taux massique de fibre et de la résine.

Les résultats obtenus pour le taux massique de fibre sont compatibles avec les valeurs attendues pour le procédé de fabrication, qui a été mis en œuvre pour élaborer les tubes composites. Le taux de renfort obtenu par un tel procédé est compris entre 65 et 75 % (Gentilleau, 2012). La masse volumique du composite et le taux massique de fibres et résine sont, en première approximation, cohérentes entre elles. Le procédé de fabrication permet de réaliser des tubes composites dont le taux massique de renfort est indépendant de l'angle d'enroulement choisi, pour un tube composite donné (verre-époxy ou carbone/époxy). La moyenne, sur cinq échantillons, de la fraction volumique de porosités, ainsi que les fractions volumiques des fibres et de la résine sont présentées dans le Tableau II-3.

	Φ	$\overline{V_f}$ (%)	$\overline{V_r}$ (%)	$\overline{V_p}$ (%)
Verre/époxy	$\pm 42^\circ$	$56,1 \pm 0,5$	$42,1 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,2$
	$\pm 56^\circ$	$59,5 \pm 0,2$	$39,6 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,05$
	$\pm 78^\circ$	$59,1 \pm 1,2$	$39,8 \pm 1,2$	$1 \pm 0,03$
Carbone/époxy	$\pm 42^\circ$	$59,6 \pm 0,3$	$34,5 \pm 0,3$	$5,8 \pm 0,3$
	$\pm 56^\circ$	$61,7 \pm 0,3$	$32,7 \pm 0,2$	$5,4 \pm 0,2$
	$\pm 78^\circ$	$63,9 \pm 0,1$	$30,2 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,2$

Tableau II-3. Fraction volumique de fibre, de résine et de porosités estimées par chaque type de composite, en fonction de l'angle d'enroulement.

Dans le Tableau II-3, on remarque, que la fraction volumique de porosités dans le verre/époxy est faible. Elle est inférieure à 2 %. Par contre, la fraction volumique de porosités dans les échantillons de carbone/époxy est nettement plus élevée : de l'ordre de 6 %. On pourrait se questionner sur la fiabilité des résultats obtenus sur les échantillons de carbone époxy. En effet, il a été évoqué précédemment le risque de combustion des fibres de carbone dans le cadre d'essais de calcination, avec émission de produits volatils, comme du CO₂. L'occurrence d'un tel phénomène pourrait d'ailleurs nous aider à expliquer les fractions volumiques de porosités, relativement importantes, estimées pour ce matériau, alors qu'elles seraient beaucoup moins élevées dans le cas des échantillons de verre-époxy. Cependant, du fait de la répartition hétérogène de la température du four utilisé, ainsi que la disposition des échantillons de chaque lot à l'intérieur du four, on devrait s'attendre à ce que la combustion des fibres de carbone, si elle se produisait, ne soit pas équivalente pour tous les échantillons, en fonction non pas de l'angle d'enroulement, mais plutôt de leur localisation dans le four durant l'étape de calcination (durant la calcination le four a été programmé pour atteindre la température de consigne 550°C. Ensuite, après stabilisation à cette température les

échantillons sont placés dans le four pour une durée d'environ 45 min pour les échantillons carbone/époxy et une durée d'environ 60 min pour les échantillons de verre/époxy). On s'attendrait alors à observer une dispersion relativement importante des résultats à l'intérieur d'un lot, ce qui n'est pas le cas. Les incertitudes de reproductibilité sont d'ailleurs plus faibles pour les lots d'échantillons carbone-époxy que pour les lots d'échantillons de verre époxy.

A la lecture de ces résultats, il nous semble donc que le phénomène de combustion des fibres de carbone ait été extrêmement limité durant la campagne expérimentale qui a été menée. Cela nous amène donc à valider l'ordre de grandeur, relativement important de la fraction volumique de porosités estimée pour les composites carbone-époxy.

Une telle fraction volumique de porosités risque d'impacter le comportement diffusif des échantillons. Cependant, l'effet induit par les porosités sur le comportement diffusif effectif des éprouvettes dépend de leurs distributions statistiques en matière de dimensions et de répartition spatiale à l'intérieur de la microstructure. Ceci nous amène à envisager la caractérisation fine de la microstructure des échantillons étudiés par une méthode à sonde locale : la micro-tomographie à rayons X.

II.2.3 Détermination du taux de porosités par la micro-tomographie à rayons X

La micro-tomographie à rayons X (X-ray computed tomography (CT)) est une technique d'analyse 3D, non destructive, de la structure interne du matériau. La micro-tomographie est une technique développée au début des années 1960 et a été principalement utilisée dans le diagnostic médical (Bossi et al., 1993). Au cours de ces dernières années, l'application de la micro-tomographie a été développée rapidement. Désormais cette technique est largement utilisée dans le domaine des composites pour des évaluations quantitatives et qualitatives (Bossi et al., 1993).

La micro-tomographie est une méthode utilisée pour reconstruire une image tridimensionnelle d'une structure à partir d'un nombre fini d'images radiographiques (2D). Un essai de micro-tomographie à rayons X consiste à placer l'échantillon sur un porte échantillon tournant, entre un émetteur de rayons X et un détecteur sensible aux photons X. L'angle de rotation et le pas de rotation du porte échantillon dépendent de la résolution souhaitée. En faisant tourner l'échantillon, un grand nombre d'images de projection sont obtenues. Le rapport entre le nombre de photons incidents, provenant de l'émetteur, et le nombre de photons détectés au niveau du détecteur après traversée du matériau à analyser, définit le coefficient d'absorption. La distribution du coefficient d'atténuation est une distribution linéaire. Dans le cas d'un échantillon constitué de plusieurs matériaux, comme c'est le cas d'un composite, les différents constituants absorbent différemment le rayonnement X. Le coefficient d'absorption est donc à l'origine du contraste détecté sur les images radiographiques dans le cas d'un échantillon composite. Les images 2D obtenues sont ensuite reconstruites mathématiquement afin d'obtenir l'image 3D de l'échantillon étudié (Thiery, 2013). La Figure II-9 illustre le principe de la tomographie aux rayons X.

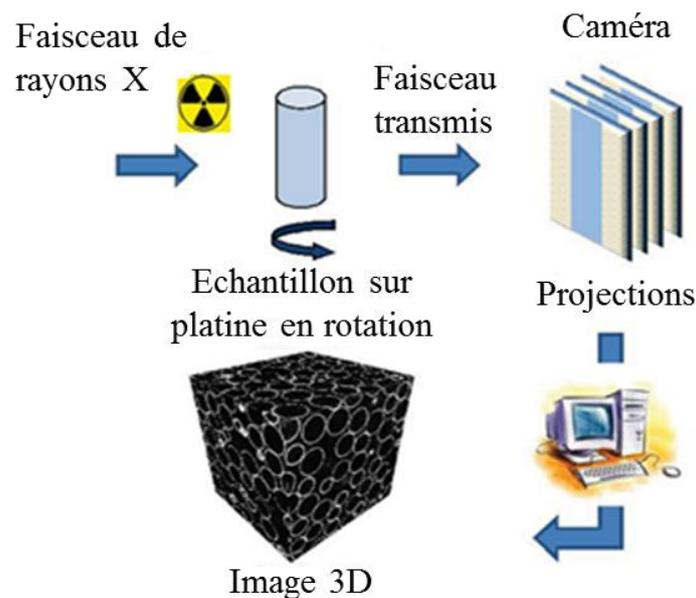


Figure II-9. Principe de la tomographie aux rayons X (Salvo et al., 2010)

Plusieurs travaux ont été basés sur la micro-tomographie à rayons X pour la caractérisation des porosités dans les matériaux composites (Little et al., 2012 ; Yang et Elhajjar, 2014). (Kastner et al., 2012) ont ainsi utilisé la micro-tomographie pour une évaluation quantitative de la longueur des fibres et des porosités dans les échantillons de carbone/époxy. D'autres utilisations ont été dédiées à l'étude de l'effet de la reprise en eau sur la forme et la répartition des porosités dans un stratifié (De Parscau du Plessix, 2016). Cette technique a également été mise à profit pour suivre in situ les endommagements dans des échantillons composites soumis à des sollicitations mécaniques, comme le montrent les travaux de (Tan et al., 2011 ; Scott et al., 2011 ; Scott et al., 2012)

II.2.4 Résultats de tomographie

Suite aux essais de calcination et aux observations MEB, les tubes composites carbone/époxy semblent présenter un taux de porosité élevé. Pour mieux comprendre la répartition des porosités au sein du matériau et afin de déterminer des distributions statistiques de porosités ainsi que leurs dimensions, un échantillon de chaque angle d'enroulement du composite carbone/époxy a été analysé par micro-tomographie à rayons X. Afin d'avoir une résolution suffisante pour l'observation des porosités, cette technique est limitée à l'étude d'échantillons de petites dimensions (Bossi et al., 1993, Little et al., 2012). Les échantillons dédiés à cette étude possèdent les dimensions suivantes : $18 \times 12,5 \times 2,5 \text{ mm}^3$. Ces échantillons ont été découpés dans les tubes composites pour procéder à cette analyse (Figure II-10).

Les essais de tomographie ont été réalisés en utilisant le micro-tomographe (MicroXCT-400) du GeM situé à l'Ecole Centrale de Nantes. Les échantillons carbone/époxy ayant l'angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$ et $\pm 56^\circ$ ont été scannés en utilisant une taille de pixel de $12,25 \mu\text{m}$, alors que l'échantillon ayant un angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$ a été analysé avec une taille de pixel de $13,79 \mu\text{m}$. La durée totale d'une analyse est de 3 heures et 30 minutes (par échantillon). Les images 2D obtenues suite aux essais de tomographie doivent ensuite encore

être assemblées au moyen d'un logiciel dédié pour obtenir une observation en 3D des échantillons comme le montre la Figure II-10-c.

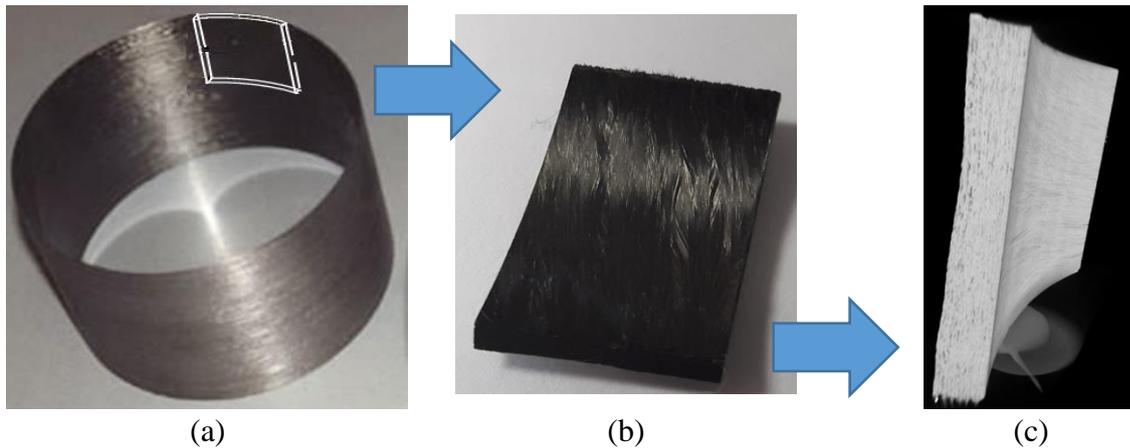


Figure II-10. (a, b) Echantillons pour la tomographie, (c) Reconstitution 3D de l'échantillon carbone/époxy $\pm 78^\circ$

A la fin des essais de tomographie, nous avons récupéré un fichier de 3 Go par essai, contenant environ 1500 images 2D. Parmi ces images, on compte 1000 images exploitables. Les autres images correspondent à l'environnement de l'échantillon. Ce sont des images noires. Chaque image 2D correspond à une épaisseur connue (de $12,5 \mu\text{m}$), ce qui permet d'empiler virtuellement les images pour créer un modèle 3D (Figure II-11). Les images en 3D des échantillons composites carbone/époxy mettent en évidence une épaisseur non uniforme.

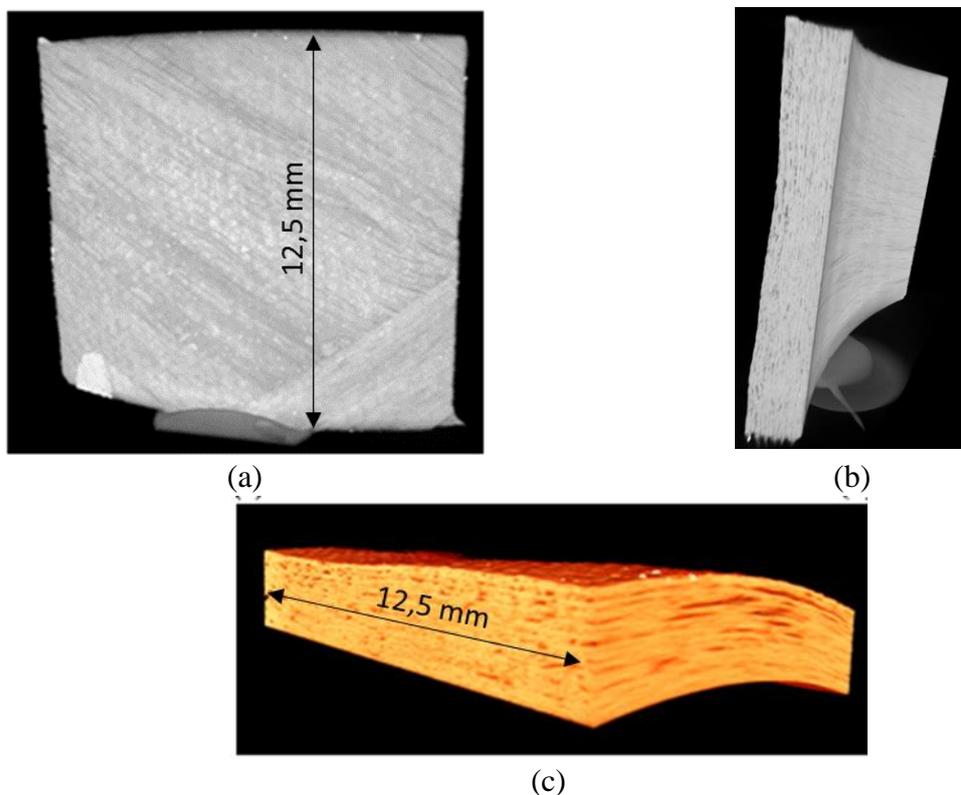


Figure II-11. Reconstruction 3D des échantillons carbone/époxy : (a) $\pm 56^\circ$, (b) $\pm 78^\circ$, (c) $\pm 42^\circ$.

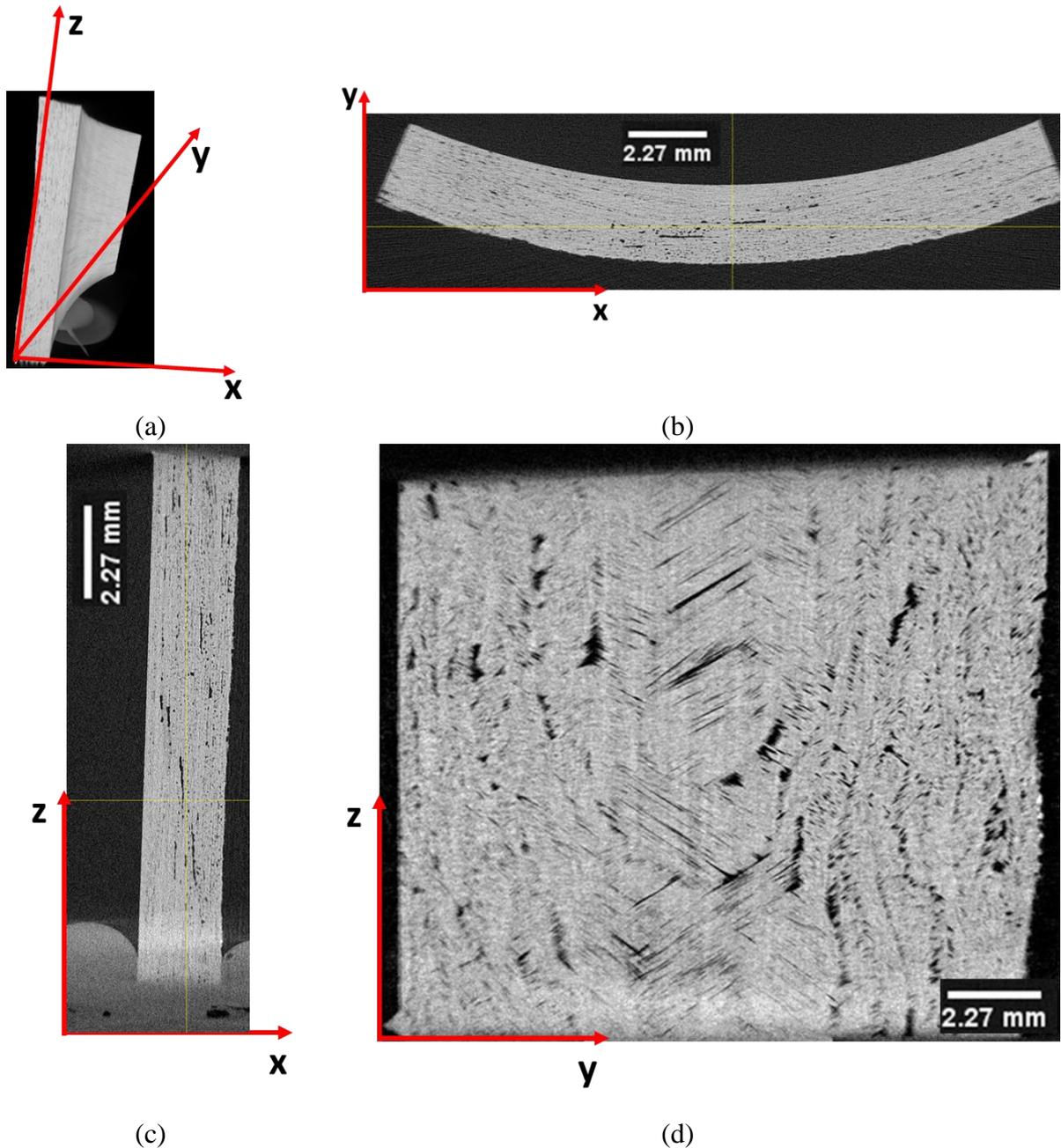


Figure II-12. (a) Image de l'échantillon analysé en 3D avec les différents axes, image 2D de l'échantillon dans : (a) le plan (x, y) ; (b) le plan (x, z) et (c) le plan (y,z)

L'image de la Figure II-12-b, représente un exemple d'une image 2D typique de celles reçues suite aux essais de tomographie. Les deux autres images de la Figure II-12-c et II-12-d, sont des images 2D reconstruites via le logiciel imageJ®, respectivement dans les plans (x, z) et (y, z). Ces images sont obtenues en utilisant la fonction *Orthogonal Views*. La Figure II-12-d montre, dans la partie centrale de l'image, le motif de l'échantillon étudié (empilement de différentes mèches). D'après cette image, on peut noter, que les porosités se trouvent localisées non seulement dans les mèches mais aussi au niveau des zones de superposition des mèches. Les observations microscopiques des tubes composites dans les travaux de (Scott et al., 2014 ; Uhry et al., 2015), suite aux essais de microtopographie, montrent que les porosités sont localisées non seulement dans les mèches mais aussi dans les zones de croisement des mèches.

Les images 2D, obtenues suite aux essais de tomographie, sont exploitées numériquement afin de déterminer les dimensions, l'emplacement et le taux surfacique des porosités. L'analyse numérique est faite en utilisant le logiciel imageJ®.

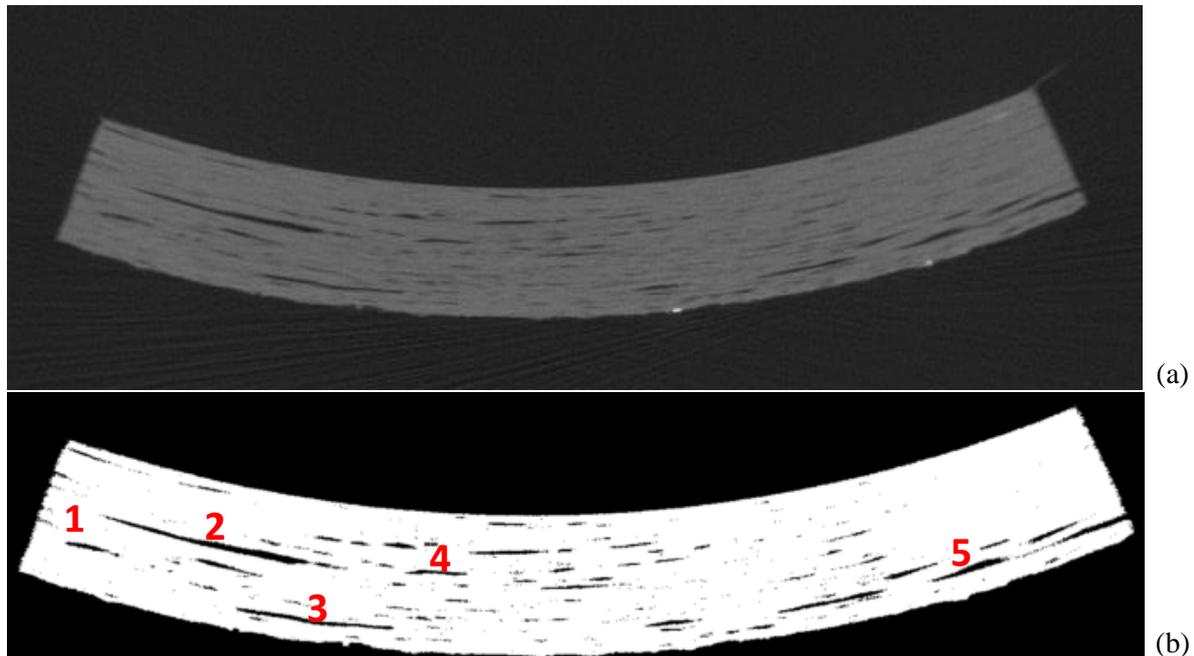


Figure II-13. (a) Exemple d'une image 2D obtenue durant analyse tomographique à rayons X d'un échantillon de composite carbone/époxy $\pm 78^\circ$, (b) exemple de traitement de l'image par le logiciel imageJ®

La Figure II-13-a représente une image 2D d'un échantillon de carbone/époxy $\pm 78^\circ$. Sur cette image, on distingue les porosités, représentées par une couleur noire, des autres constituants du composite (fibres et résine). Vu la taille des échantillons carbone/époxy, la résolution de la tomographie ne permet pas de distinguer les fibres de la résine. La résine époxy est un matériau organique à base de carbone, elle contient 76 % en masse de carbone. La résine époxy et les fibres de carbone présentent des densités proches ($1,2 \text{ g/cm}^3$ pour la résine époxy et $1,8 \text{ g/cm}^3$ pour la fibre de carbone (Tableau II-1). Pour cette raison, la résine époxy présente donc une absorption des rayons X très proche de celle des fibres de carbone. Cela rend la distinction entre les fibres de carbone et la résine époxy du composite difficile à effectuer. Au contraire, les porosités, qui sont en fait des cavités contenant de l'air, sont à l'origine d'une interaction onde/matière très différente vis-à-vis des rayons X. Il s'ensuit, que l'absorption des photons X est très différente dans les régions poreuses par comparaison avec les zones denses du matériau, ce qui explique le fort contraste entre ces deux domaines, que l'on observe sur les vues micro-tomographiques. Le principe de l'analyse, ainsi que la nature des matériaux étudiés, facilite ici la détection des porosités.

Il n'est pas évident de déterminer l'emplacement des porosités et leur architecture au sein du matériau à partir de la seule étude d'image 2D, qui correspond à des coupes prises dans la hauteur de l'échantillon. Cependant, on constate, que les porosités se présentent le plus souvent sous la forme d'ellipses de différentes tailles. Afin de déterminer la fraction surfacique des porosités et d'avoir une idée des différentes dimensions de ces porosités, on a recours à un logiciel de traitement d'image tel que imageJ®. En utilisant ce logiciel, on traite numériquement et individuellement les images 2D obtenues par l'essai de tomographie. Ces

images sont transformées en des images de 8 bits. Sur ces nouvelles images, le niveau de gris de chaque pixel varie entre 0, qui correspond à la couleur noire et 255 pour la couleur blanche. Ensuite, on cherche à isoler les porosités, qui sont les objets d'intérêt, du reste de l'image. Pour cela, on se sert de la fonction *threshold* du logiciel. Tous les pixels de l'image dont les valeurs se situent sous une valeur seuil choisie subjectivement par l'opérateur, qui réalise le traitement, sont convertis en noir. Ces pixels sont donc assimilés à des porosités. Le reste des pixels sera converti en blanc (Figure II-13-b) : les régions blanches seront donc les zones denses du matériau, composées des fibres de renfort et de la matrice, sans discrimination des deux constituants. En utilisant ensuite la fonction *Analyze Particules*, nous pouvons réaliser une analyse statistique sur les porosités. Le logiciel nous renvoie, par exemple, le nombre total de porosités, l'aire totale occupée par les porosités. En plus, pour chaque porosité, le logiciel permet de sortir les coordonnées de leur centre de gravité, leurs dimensions (la longueur et la largeur des axes principaux d'une ellipse approximant chaque sous domaine de la zone sombre est ainsi obtenue en utilisant l'option *fit ellipse*).

Le Tableau II-4 présente l'aire et la taille d'un certain nombre de porosités, choisies d'une façon à avoir une vision globale des différentes familles de porosités qu'on peut rencontrer dans le composite étudié (Figure II-13-b). Les dimensions des grandes porosités, que nous observons sur nos matériaux composites dépassent l'ordre de grandeur celles décrites dans les travaux de (Bai et al., 1997 ; Rousseau et al., 1999). Ces derniers, ont trouvé des porosités faisant 1 mm de long. Les porosités présentes dans le matériau que nous étudions ici sont des porosités plutôt allongées. Le rapport entre le grand axe et le petit axe des ellipsoïdes représentant les porosités peut varier entre 2 et 30, comme le montre la Figure II-14. D'après cette figure, on constate, que la majorité des porosités présente un rapport entre leur grand axe et leur petit axe compris entre 2 et 6. Le rapport maximal trouvé pour le traitement de cette image ne peut cependant pas être généralisé à d'autres images 2D du même composite. La valeur maximale de ce rapport pourrait, en effet, être plus grande ou plus petite sur une autre image.

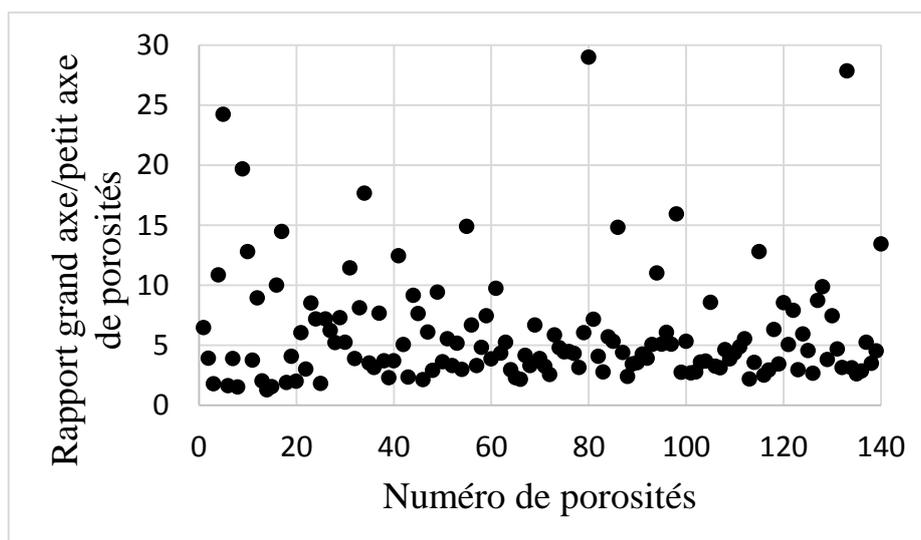


Figure II-14. Rapport grand axe/petit axe des porosités

Le pourcentage surfacique de porosités est obtenu selon l'équation (II.8) :

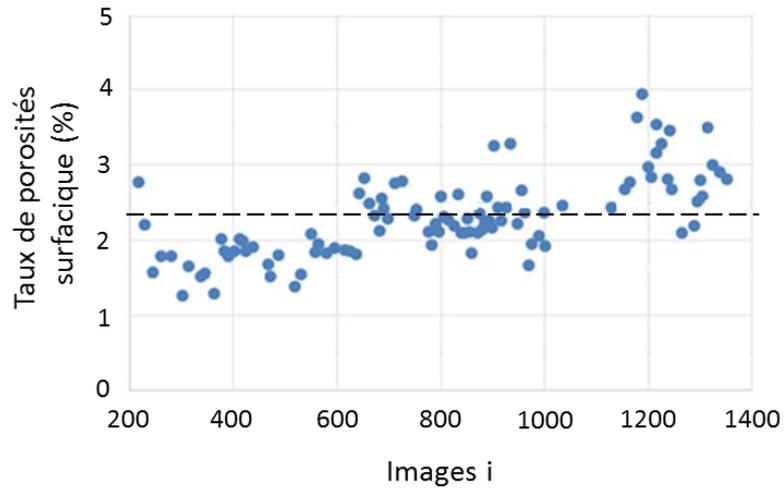
$$V_{ps} = \frac{S_{porosité}}{S_{totale}} \times 100 = \frac{Nb_{pixel}^{porosité}}{Nb_{pixel}^{image}} \times 100 \quad (II.8)$$

Avec $S_{porosité}$ la surface des porosités, S_{totale} la surface totale de l'anneau, $Nb_{pixel}^{porosité}$ le nombre de pixels de l'image correspondant aux porosités et Nb_{pixel}^{image} le nombre de pixels contenus dans la section entière de l'anneau. Le pourcentage surfacique de porosités dans l'image 2D de la Figure II-13-b, déterminé à partir de la relation (II.8), est ainsi estimé à 7,4 %.

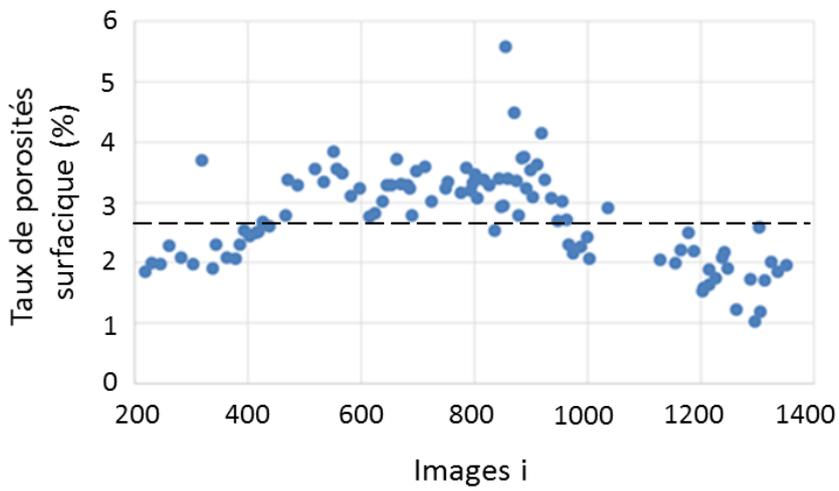
Numéro porosité	Aire (mm^2)	Grand axe de l'ellipse (mm)	Petit axe de l'ellipse (mm)
1	0,005	0,13	0,04
2	0,292	3,21	0,11
3	0,158	2,36	0,08
4	0,032	0,53	0,07
5	0,108	1,26	0,11

Tableau II-4. Dimensions et aire des porosités sélectionnées sur la Figure II-13.

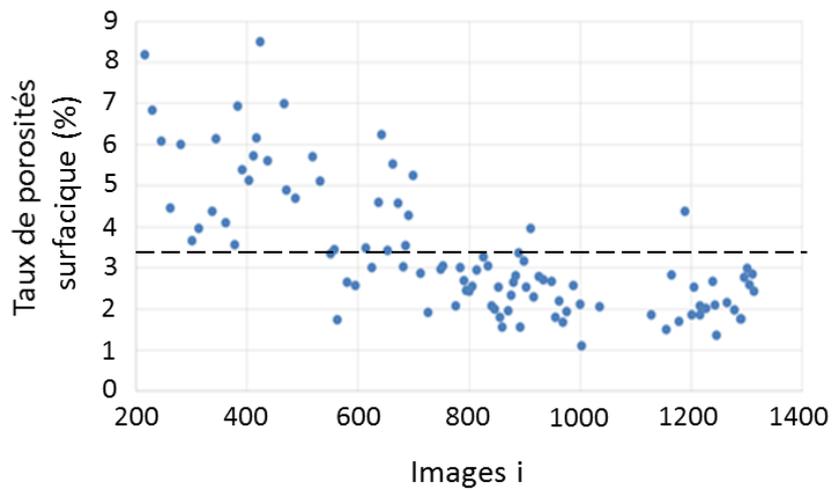
En raison des différents contrastes de couleurs entre les images 2D successives, il est difficile d'automatiser le seuillage des porosités. Il s'ensuit, qu'il n'a pas non plus été possible d'automatiser le calcul du taux de porosités sur l'ensemble des images obtenues. Sur un ensemble de 100 images choisies d'une façon aléatoire dans la hauteur de l'échantillon, le calcul de taux de porosité a été réalisé. La Figure II-15 présente la répartition du taux surfacique de porosités réparties dans la hauteur des échantillons de composite carbone/époxy. Le Tableau II-5 récapitule la moyenne du taux de porosité dans ces échantillons.



(a)



(b)



(c)

Figure II-15. Taux surfacique des porosités réparties dans la hateur des échantillons carbone/époxy : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$

Angle d'enroulement	Taux surfacique de porosités (%)
$\pm 42^\circ$	$2,3 \pm 0,8$
$\pm 56^\circ$	$2,8 \pm 0,9$
$\pm 78^\circ$	$3,3 \pm 1,6$

Tableau II-5. Moyenne des taux de porosités.

Les résultats présentés dans le Tableau II-5, sont inférieurs à ceux obtenus à partir des essais de calcination réalisés sur les composites carbone/époxy.

Les résultats de tomographie montrent différents types de porosités. Considérons une séquence de trois images 2D, prises à trois positions différentes dans la hauteur de l'échantillon, comme illustré schématiquement sur la Figure II-16. On distingue les porosités ouvertes, représentées par la couleur rouge sur les images, et les porosités fermées, représentées par la couleur verte.

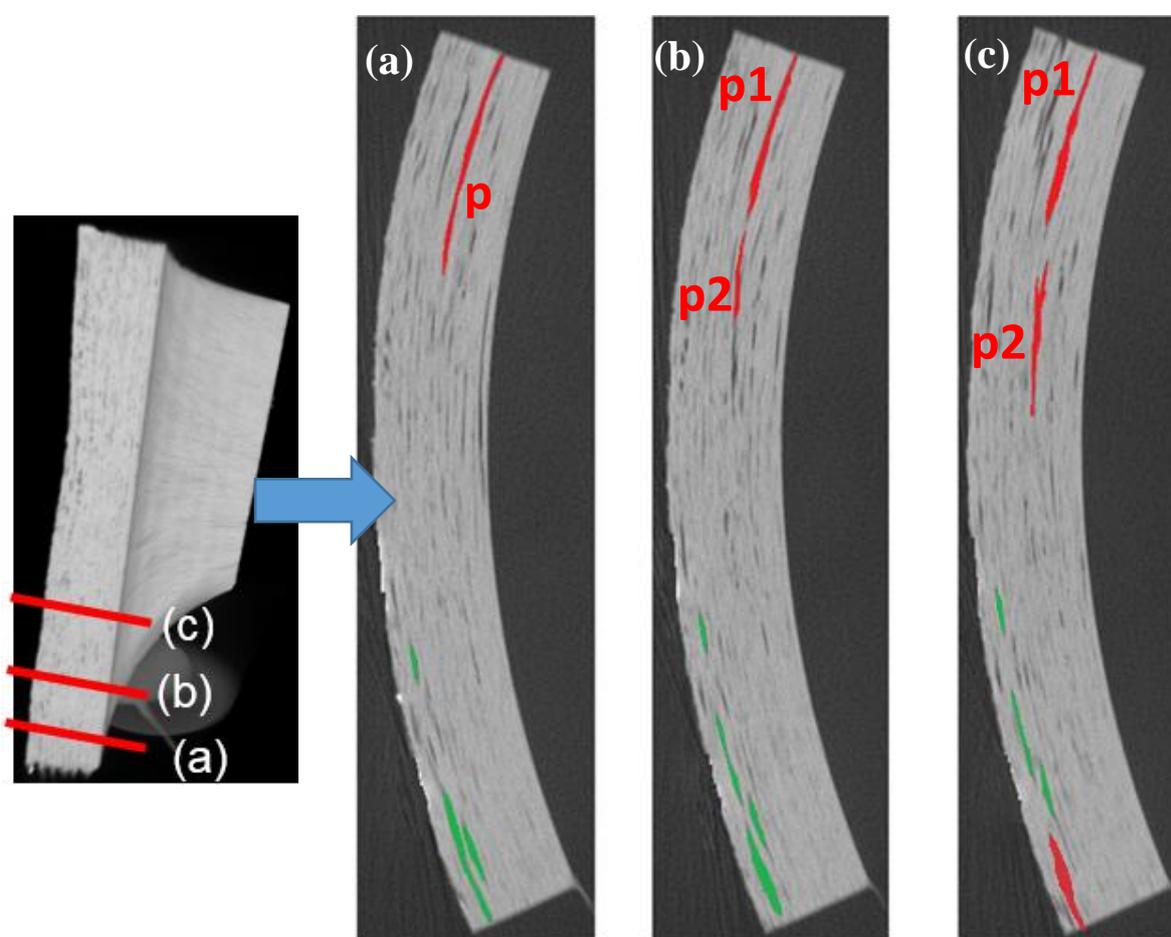


Figure II-16. Images 2D prises à différentes positions dans la hauteur de l'échantillon carbone/époxy $\pm 78^\circ$

Les porosités ouvertes sont celles en contact direct avec le milieu de vieillissement. La présence de porosités, surtout celles qui présentent des aires relativement importantes, peut augmenter la surface de diffusion, en formant des réservoirs d'eau interne, surtout si les porosités sont interconnectées à l'intérieur du matériau composite. Les porosités interconnectées sont illustrées sur les images 2D (a, b et c) de la Figure II-16, où une porosité

notée p sur l'image 2D (a) se divise en deux porosités notées p1 et p2 sur les images 2D (b et c).

II.3 Analyse chimique des composites par spectroscopie infrarouge

II.3.1 Principe de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une technique utilisée pour identifier les liaisons chimiques d'un matériau. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Ensuite, cette méthode nous permet d'identifier les fonctions et liaisons chimiques du matériau par la détection des vibrations caractéristiques de chaque liaison chimique.

L'appareil de spectroscopie est constitué d'une source de rayonnement infrarouge, d'un interféromètre de Michelson et peut comporter un ou plusieurs détecteurs. Enfin, l'appareil contient aussi un convertisseur analogique numérique qui transforme le signal analogique provenant du détecteur en signal numérique par l'opérateur mathématique de transformée de Fourier.

Le faisceau du rayonnement infrarouge est dirigé vers l'interféromètre qui permet de moduler les longueurs d'ondes du faisceau. L'interféromètre de Michelson est formé d'une lame séparatrice semi-transparente, qui divise le faisceau issu de la source en deux : (i) une partie du faisceau sera réfléchi vers un miroir fixe et (ii) l'autre partie sera transmise vers un miroir mobile. Le faisceau modulé après passage dans l'interféromètre est ensuite envoyé vers l'échantillon, qui va absorber certaines radiations. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est une signature de l'intensité en fonction du déplacement du miroir. Cet interférogramme, qui est donc la somme de toutes les fréquences du faisceau, est par la suite converti en un spectre infrarouge par l'opération mathématique de transformée de Fourier. Le principe de la spectroscopie tel que décrit ci-dessus est représenté sur la Figure II-17.

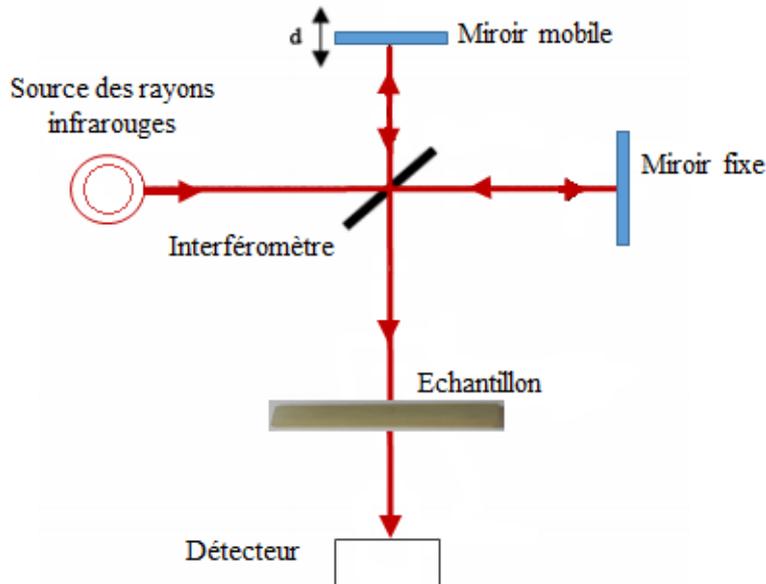


Figure II-17. Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Essendoubi, 2007)

Parmi les méthodes de spectroscopie IRTF les plus utilisées, on cite la méthode de transmission/absorption et la méthode de réflexion totale atténuée (ATR). La première méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon infrarouge qui traversera le matériau. La deuxième méthode consiste à placer l'échantillon sur un cristal transparent aux infrarouge mais d'indice de réfraction élevé (diamant, germanium). Contrairement à la méthode précédente, le rayon infrarouge ne traverse pas l'échantillon. Par la méthode ATR, le faisceau entre dans l'échantillon à une profondeur de pénétration (dp). La Figure II-18 montre les deux méthodes de spectroscopie infrarouge.

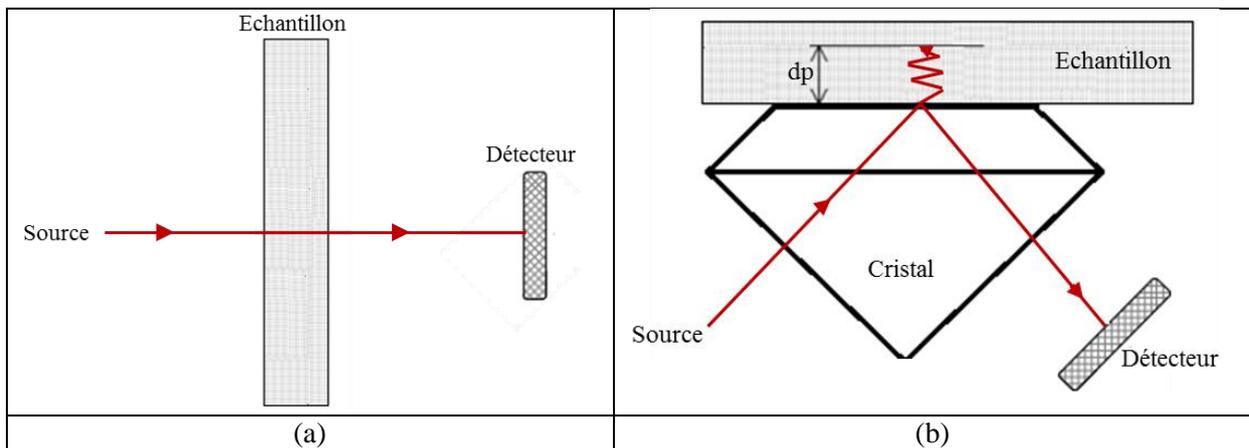


Figure II-18. Principe de (a) transmission/absorption et (b) réflexion totale atténuée (Essendoubi, 2007)

La méthode utilisée dépend de la nature du matériau à étudier. Afin d'étudier la nature chimique de la résine des composites, on choisit de travailler avec la méthode de réflexion totale atténuée. Le principal avantage de cette technique est qu'elle nécessite peu de préparation d'échantillon.

La spectroscopie infrarouge est largement utilisée pour identifier la composition chimique des différents constituants de la résine époxy : (i) la résine elle-même, (ii) le durcisseur et (iii) l'accélérateur, ce qui permet ainsi d'étudier la nature chimique du mélange de ces trois composants en suivant l'évolution des liaisons chimiques (Le-Magda, 2011). Ainsi, cette technique est utilisée dans le vieillissement des composites afin de déterminer les sites spécifiques d'absorption d'humidité (Ghorbel et Valentin, 1993, De'Nève et Shanahan, 1993 ; Fernandez-Garcia et Chiang, 2002 ; Li et al., 2009). Dans les travaux de (Célino, 2013) par exemple, la spectroscopie infrarouge est utilisée pour caractériser l'absorption d'eau par les fibres végétales.

Dans mon travail de thèse, la spectroscopie infrarouge est utilisée afin d'étudier la nature chimique des composites faisant l'objet de notre étude.

II.3.2 Résultats

Pour ces essais, c'est la surface située du côté du diamètre extérieur des tubes composites verre/époxy et carbone/époxy qui sera exposée au faisceau incident d'infrarouge. Ce choix de la surface externe n'est pas arbitraire : il permettra l'analyse directe de la résine époxy. Les observations MEB de la Figure II-4 montrent, qu'une couche de résine est présente sur la surface extérieure des tubes composites. L'épaisseur de cette couche étant plus importante sur les tubes de verre/époxy alors que sur les carbone/époxy cette couche est de très faible épaisseur et irrégulièrement répartie sur cette surface. Les essais de spectroscopie sont réalisés de préférence sur le rayon extérieur afin d'éviter la saturation du spectre, qui pourrait se produire si le rayonnement infrarouge était absorbé par les fibres de verre ou de carbone.

Pour l'analyse de la surface extérieure, et afin d'assurer un meilleur contact entre l'échantillon analysé et le cristal, les échantillons massifs initiaux ont été découpés à une épaisseur inférieure ou égale à 2 mm.

Les mesures ont été faites sur un spectromètre Bruker tensor 27 équipé d'une platine ATR (Réflexion Totale Atténuée) avec un détecteur de sulfate de triglycine deutéré RT-DLa TGS et piloté par le logiciel OpusLabv7.0.122. Les spectres infrarouges ont été enregistrés en mode de réflexion unique directement sur un cristal de germanium en effectuant 32 balayages entre 4000 et 600 cm^{-1} , avec une résolution de 1 cm^{-1} . Les spectres de l'air ambiant, utilisé comme référence, ont été recueillis en utilisant les mêmes réglages d'instrument que ceux utilisés pour les échantillons. La mesure de référence a été effectuée pour chaque spectre. Une correction de ligne de base a donc été systématiquement effectuée pour chaque spectre.

Les spectres obtenus pour le verre/époxy et carbone/époxy sont présentés sur la Figure II-19. Ces résultats ont été normalisés par rapport à l'absorbance du pic situé au nombre d'onde

1500 cm^{-1} . Les principaux pics identifiés en se basant sur les travaux de (Mailhot et al., 2005 ; Delor-Jestin et al., 2006 ; Le-Magda, 2011 ; Nguyen, 2013) sont regroupés dans le Tableau II-6. Les échantillons de composites verre/époxy et carbone/époxy présentent une composition chimique similaire d'après les spectres infrarouges. Les pics observés sur ces spectres caractérisent plusieurs fonctions chimiques. On distingue, par exemple, nettement les liaisons chimiques correspondant au groupement aromatique de la résine époxy, telles que les liaisons C=C (1609, 1580 et 1508 cm^{-1}) et le cycle aromatique (830 cm^{-1}). La présence de la fonction éther est détectée par les bandes d'absorption : 1245 cm^{-1} correspondant à la liaison C-O-C, et 1036 cm^{-1} correspondant au groupe aromatique éther. La bande large située entre 3600 et 3000 cm^{-1} est associée à des vibrations d'étirement O-H. Cette bande pourrait être affectée par la sorption d'humidité (Cotugno et al., 2001). L'absence d'un pic à 915 cm^{-1} caractéristique du cycle oxirane, et du monomère époxy, montre que la réaction de polymérisation est complète (la résine serait donc complètement réticulée dans le volume analysé) (Nguyen, 2007).

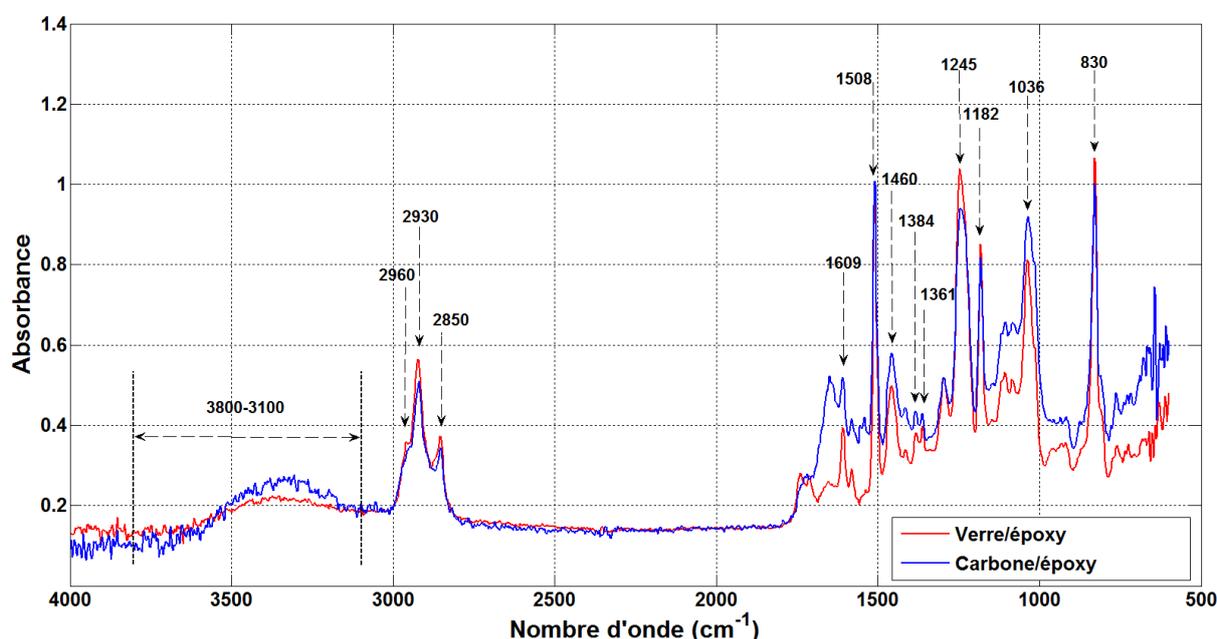


Figure II-19. Spectre infra-rouge du top coat du verre/époxy et carbone/époxy

Nombre d'onde (cm^{-1})	Nature de la liaison chimique
3800-3100	O-H et N-H
2960, 2930, 2850	C-H de CH_2 et CH aromatique (vibration d'allongement)
1609, 1580, 1508	C=C aromatique
1460	C-H de $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-$
1384, 1361	CH_3 -C groupe isopropyl
1245	C-O-C éther
1182	C-O aromatique
1036	Aromatique éthers
830	Aromatique, phenyl-H

Tableau II-6. Identification des pics d'absorption du spectre infra-rouge de la résine époxy (Mailhot et al., 2005 ; Delor-Jestin et al., 2006 ; Le-Magda, 2011 ; Nguyen, 2013).

Des essais de spectroscopie sont aussi faits sur les autres tranches de l'échantillon afin de vérifier que la nature chimique du top coat est la même que celle de la résine qui forme le tube du composite. Un exemple de comparaison fait sur un échantillon de verre/époxy est présenté sur la Figure II-20.

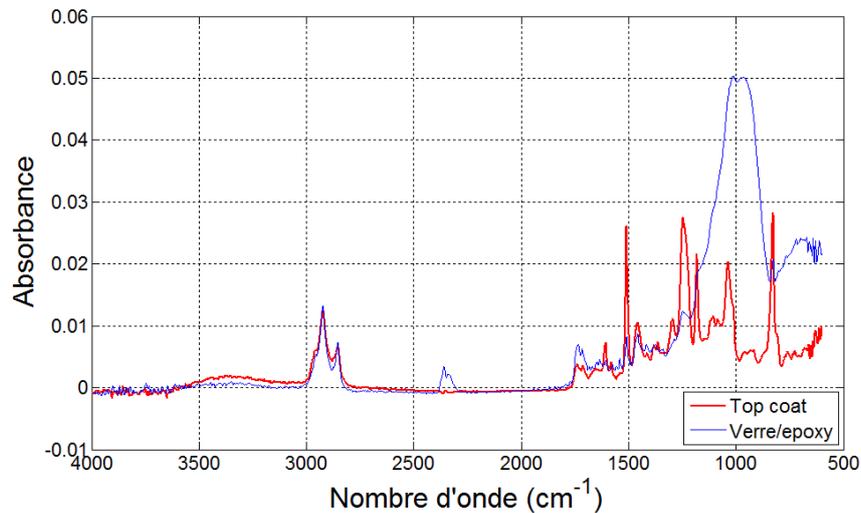


Figure II-20. Spectre infrarouge du top coat présent sur la surface extérieure du composite et de l'intérieur de l'échantillon composite

Le spectre du composite verre/époxy présente une absorbance intense sur la bande comprise entre 1200 cm^{-1} et 850 cm^{-1} . La bande intense à 1100 cm^{-1} est la bande caractéristique des siloxanes Si-O-Si, qui forment la surface polaire de la silice. Cela a été vérifié par un essai de spectroscopie infrarouge réalisé directement sur des fibres de verre comme le montre la Figure II-21.

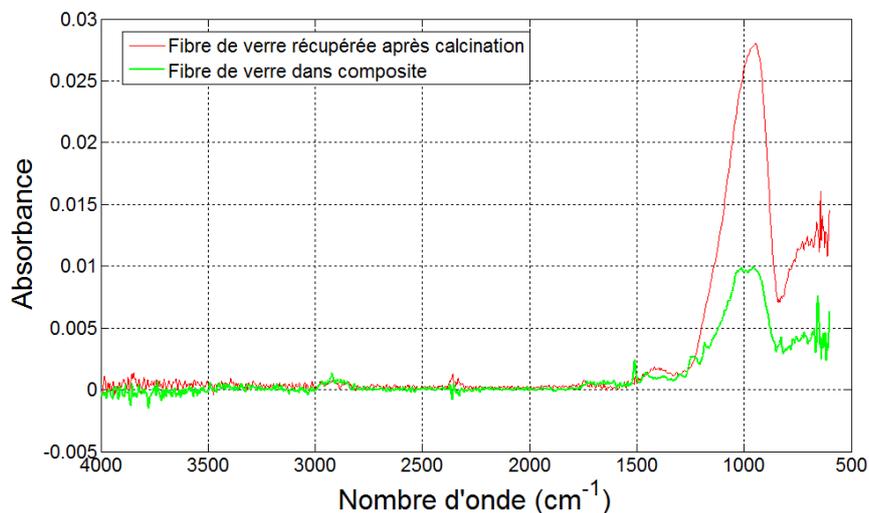


Figure II-21. Comparaison des spectres des fibres de verre pris à l'intérieur du composite verre/époxy et des spectres des fibres de verre

A partir de la Figure II-21, on peut constater que la bande d'absorption large située à 1000 cm^{-1} observée sur les Figures II-20 et II-21, est bien due à la fibre de verre.

II.4 Conclusion

Ce chapitre visait à présenter les tubes composites faisant l'objet de notre étude. On distingue donc les tubes verre/époxy et carbone/époxy. Pour chaque type du composite on distingue trois angles d'enroulement $\pm 42^\circ$, $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$. Ce chapitre est également consacré à l'étude de la microstructure des tubes composites. La microstructure est visualisée par des observations MEB, qui a mis en évidence une microstructure complexe et hétérogène des matériaux de l'étude :

- Présence d'un Top coat sur le diamètre extérieur des tubes composites (il est plus important pour les verre/époxy)
- Présence de régions de croisement des plis
- Présence de porosités dans les plis mais aussi dans les zones de croisement des plis. En outre, les composites carbone/époxy présentent un taux de porosités plus important que les verre/époxy.

Dans ce chapitre, la détermination du taux massique et volumique des différents constituants des composites a été réalisé à partir de deux techniques de caractérisation différentes : la calcination, d'une part, et la tomographie aux rayons X, d'autre part. Les essais de calcination montrent que les tubes verre/époxy comportent une fraction volumique de porosités inférieure à 1 %, alors que celui des composites carbone/époxy est plus élevé, de l'ordre de 6 %. Les essais de tomographie à rayon X ont été réalisés uniquement sur les échantillons de carbone/époxy. Cela nous a permis une caractérisation plus riche de la morphologie des porosités, de leurs emplacements, de l'ordre de grandeurs de leurs tailles et d'identifier différents types de porosités (connectées et isolées). De plus, dans ce chapitre, nous avons étudié la nature chimique des composites par des essais de spectroscopie. Cette étude mène à vérifier que les deux composites présentent la même nature chimique. Ce résultat sera utilisé dans la partie consacré à la discussion du modèle le mieux adapter à reproduire le comportement diffusif des deux types de composites.

II.5 Références

ADAMS D. F., CARLSSON L. A. et PIPES R. B., *Experimental Characterization of advanced composite materials*, 3rd Edition, CRC Press LLC, 2003

BAI J., SEELEUTHNER P. et BOMPARD P., Mechanical behaviour of $\pm 56^\circ$ filament-wound glass-fibre/epoxy-resin tubes: I. Microstructural analyses, mechanical behaviour and damage mechanisms of composite tubes under pure tensile loading, pure internal pressure, and combined loading, *Composites Science and Technology*, (1997), 57 : 141-153

BOSSI R. H., GEORGESON G. E. et REMPT R. D., X-Ray computed tomography for emerging aerospace materials and processes development, *Boeing defense and space group*, (1993)

CELINO A., Contribution à l'étude du comportement hygro-mécanique de fibres végétales. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 25 Octobre 2015

COTUGNO S, LAROBINA D, MENSITIERI G, MUSTO P. et RAGOSTA G., A novel spectroscopic approach to investigate transport processes in polymers: the case of water-epoxy system, *Polymer*, (2001), 42 : 6431-6438

DAL MASO F., Canalisations en composites – Etude de perlage, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites*, (1999), AM 5 551 : 1-9

DE NEVE B. et SHANAHAN M. E. R., Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra, *Polymer*, (1993), 34 : 5099-5105

DE PARSCAU DU PLESSIX B., Analyses et modélisation du développement de porosités lors de la cuisson de pièces composites therm durcissables hautes performances. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 11/01/2016

DELOR-JESTIN F., DROUIN D., CHEVAL P-Y. et LACOSTE J., Thermal and photochemical ageing of epoxy resin-Influence of curing agents. *Polymer Degradation Stability*, (2006), 91: 1247-1255

Dow D.E.R. 330 Liquid Epoxy Resin :

http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0419/0901b80380419d23.pdf

ESSENDOUBI M., Identification et typage par (micro)spectroscopie IRTF des levures du genre *Candida* d'origine clinique. Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne, soutenue le 12 Novembre 2007

FERNANDEZ-GARCIA M. et CHIANG M. Y. M., Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particule-filled epoxy-based adhesive, *Journal of Applied Polymer Science*, (2002), 84 : 1581-1591

GAY D., Matériaux composites. Hermès-3eme édition, Paris (1991)

GENTILLEAU B., Modélisation et validation expérimentale du comportement thermomécanique de multicouches polymère-composite bobine. Application au stockage d'hydrogène hyperbare. Thèse, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, soutenue le 2-juillet-2012

- GEMI L., TARAKCIOGLU N., AKDEMIR A. et SAHIN O. S.**, Progressive fatigue failure behavior of glass/epoxy (± 75)₂ filament-wound pipes under pure internal pressure, *Materials & Design*, (2009), 30 : 4293-4298
- GHORBEL I. et VALENTIN D.**, Hygrothermal effects on physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins, *Polymer Composites*, (1993), 14 : 324-334
- HAPPER B. D., STAAB G. H. et CHEN R. S.**, A Note on the Effects of Voids Upon the Hygral and Mechanical Properties of AS4/3502 Graphite/Epoxy, *Journal of Composite Materials*, (1987), 21 : 280-289
- KASTNER J., PLANK B., REH A., SALABERGER D. et HEINZL C.**, Advanced X-Ray tomographic methods for quantitative characterization of carbon fibre reinforced polymers, 4th *International Symposium on NDT in Aerospace 2012-We.3.A.1*, 1-9
- KRAWCZAK P.**, Essais des plastiques renforcés, *Techniques de l'Ingénieur*, (1997), AM 5 405 : 1-10
- LEALI COSTA M., CERQUERIA REZENDE M. et FRASCINO M. DE ALMEIDA S.**, Effect of Void Content on the Moisture Absorption in Polymeric Composites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, (2006), 45 : 691-698
- LE-MAGDA M.**, Influence du vieillissement sur le comportement des matériaux et des interfaces des systèmes mécatroniques. Thèse de doctorat, Université de Rouen, soutenue le 20 Octobre 2011
- LEDRU Y.**, Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, soutenue le 14 décembre 2009
- LI L., YU Y., WU Q., ZHAN G. et LI S.**, Effect of chemical structure on the water sorption of amine-cured epoxy resins, *Corrosion Science*, (2009), 51 : 3000-3006
- LITTLE J. E., YUAN X. et JONES M. I.**, Characterization of voids in fibre reinforced composite materials, *NDT&E International*, (2012) 46: 122-127
- MAILHOT B., MORLAT-THÉRIAS S., OUAHIOUNE M. et GARDETTE J-L.**, Study of the degradation of an epoxy/amine resin, Part1: Photo- and thermo-chemical mechanisms, *Macromolecular Chemistry Physics*, (2005), 206 : 575-584
- NGUYEN T. H.**, Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre. Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon Var, soutenue le 6 février 2013
- NGUYEN T. M. H.**, Systèmes époxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique : cinétique de réticulation-vieillissement hydrolytique. Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon Var, soutenue le 2 février 2007
- NJIONHOU KEPNANG A.**, Contribution à l'étude des variabilités des propriétés des stratifiés fabriqués par infusion de résine liquide. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, soutenue le 8 avril 2011

PERET T., Etude du comportement des matériaux composites soumis à des chargements mécaniques en milieu humide. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 04/11/2015

ROUSSEAU J., PERREUX D. et VERDIERE N., The influence of winding patterns on the damage behaviour of filament-wound pipes, *Composites Science and Technology*, (1999), 59 : 1439-1449

SALVO L., SUERY M., MARMOTTANT A., LIMODIN N. et BERNARD D., 3D imaging in materials science: Application of X-ray tomography, *Comptes Rendus Physique*, (2010), 11 : 641-649

SCOTT A. E., MAVROGORDATO M., WRIGHT P., SINCLAIR I. et SPEARING S. M., In situ fibre fracture measurement in carbon-epoxy laminates using high resolution computed tomography, *Composite Science and Technology*, (2011), 71 : 1471-1477

SCOTT A. E., SINCLAIR I., SPEARING S. M., THIONNET A. et BUNSELL A. R., Damage accumulation in a carbon/epoxy composite: comparison between a multiscale model and computed tomography experimental results, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2012), 43 : 1514-1522

SCOTT A. E., SINCLAIR I., SPEARING S. M., MAVROGORDATO M. N. et HEPPLER W., Influence of voids on damage mechanisms in carbon/epoxy composites determined via high resolution computed tomography, *Composites Science and Technology*, (2014), 90 : 147-153

TAN K. T., WATANABE N. et IWAHORI Y., X-Ray radiography and micro-computed tomography examination of damage characteristics in stitched composites subjected to impact loading, *Composites Part B: Engineering*, (2011), 42 : 874-884

THIERY C., Tomographie à rayons X, *Techniques de l'Ingénieur*, (2013), P 950 v3: 1-30

THOMAS C., Etude des mécanismes d'endommagement des composites fibres de carbone/matrice polyamide : application à la réalisation de réservoirs de stockage de gaz sous haute pression de type IV. Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, soutenue le 11 octobre 2011

THOMASON J.L., The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 2. Water absorption, voids and the interface, *Composites*, (1995), 26 : 477-485

TORAYCA® T700S data sheet :

<http://www.torayca.com/pdfs/T700SDataSheet.pdf>

UHRY C., GUILLET F., DUVAUCHELLE P. et KAFTANDJIAN V., Optimisation of the process of X-ray tomography applied to the detection of defects in composites materials, *Digital Industrial Radiology and Computed Tomography*, (2015), 22-25 June 2015, Belgium, Ghent

YANG P. et ELHAJJAR R., Porosity content evaluation in carbon-fiber/epoxy composites using X-ray computed tomography, *Polymer-Plastic Technology and Engineering*, (2014), 53 : 217-222

ZHANG A., LI D., LU H. et ZHANG D., Qualitative separation of the effect of voids on the bending fatigue performance of hygrothermal conditioned carbon/epoxy composites, *Material and Design*, (2011), 32 : 4803-4809

Chapitre III – Caractérisation mécanique des matériaux étudiés

Table des matières

III.1	Caractérisation des propriétés élastiques des tubes composites.....	85
III.1.1	Description du montage et méthode de mesure	86
III.1.2	Méthodes extensométriques utilisées et résultats	88
III.1.2.1	Jauges extensométriques.....	88
III.1.2.2	Stéréo-corrélation d'images digitales	90
III.1.3	Stratégie de détermination des propriétés du matériau composite.....	94
III.1.3.1	La géométrie	94
III.1.3.2	Les conditions aux limites et de chargement.....	94
III.1.3.3	Les hypothèses de modélisation	94
III.1.4	Résultats et discussion	95
III.1.4.1	Sur la géométrie.....	95
III.1.4.2	Identification des propriétés élastiques du pli	95
III.1.4.3	Discussion.....	98
III.1.5	Bilan.....	98
III.2	Analyse Mécanique Dynamique (DMA)	98
III.2.1	Evolution des propriétés en fonction de la température à différents états de reprise en eau	99
III.2.1.1	Caractérisation de l'état initial.....	100
III.2.1.2	Caractérisation de l'état intermédiaire et état de saturation	103
III.2.2	Etude de l'évolution des propriétés mécaniques - essai cyclique en température DMA	106
III.2.2.1	Etude préliminaire	106
III.2.2.2	Essais cycliques en immersion	111
III.3	Conclusion.....	115
III.4	Référence.....	116

Ce chapitre présente la caractérisation des propriétés mécaniques des tubes composites à l'état initial, avant exposition à un environnement hygro-thermique. Des essais sur tubes, sous chargement de pression interne, avec et sans effet de fond, sont utilisés pour atteindre cet objectif. Deux méthodes extensométriques seront utilisées : la première consiste à utiliser les jauges extensométriques résistives classiques, la deuxième méthode est la stéréo-corrélation d'images digitales avec le logiciel VIC 3D. Les résultats obtenus seront présentés et discutés. En complément, on présente l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température et de la reprise en eau du matériau étudié. Ces essais sont réalisés par la DMA pour trois états différents du matériau : (i) l'état sec, (ii) un état intermédiaire et (iii) l'état saturé. Pour les essais de DMA, deux types d'échantillons sont étudiés en fonctions des objectifs visés des essais.

III.1 Caractérisation des propriétés élastiques des tubes composites

Nous avons choisi des essais sous pression avec et sans effet de fond pour identifier les propriétés principales des tubes. Les déformations mesurées sont axiales et circonférentielles. Par ce moyen, on aura accès à plusieurs caractéristiques élastiques des plis.

La démarche de caractérisation porte uniquement sur les tubes en verre-époxy car les tubes en carbone-époxy ont présenté des défauts d'étanchéité sous pression à cause de leur porosité trop importante comme on le verra plus loin.

La Figure III-1 présente l'ensemble des essais mécaniques appliqués sur les tubes composites afin d'identifier les propriétés macroscopiques homogènes de la structure des tubes.

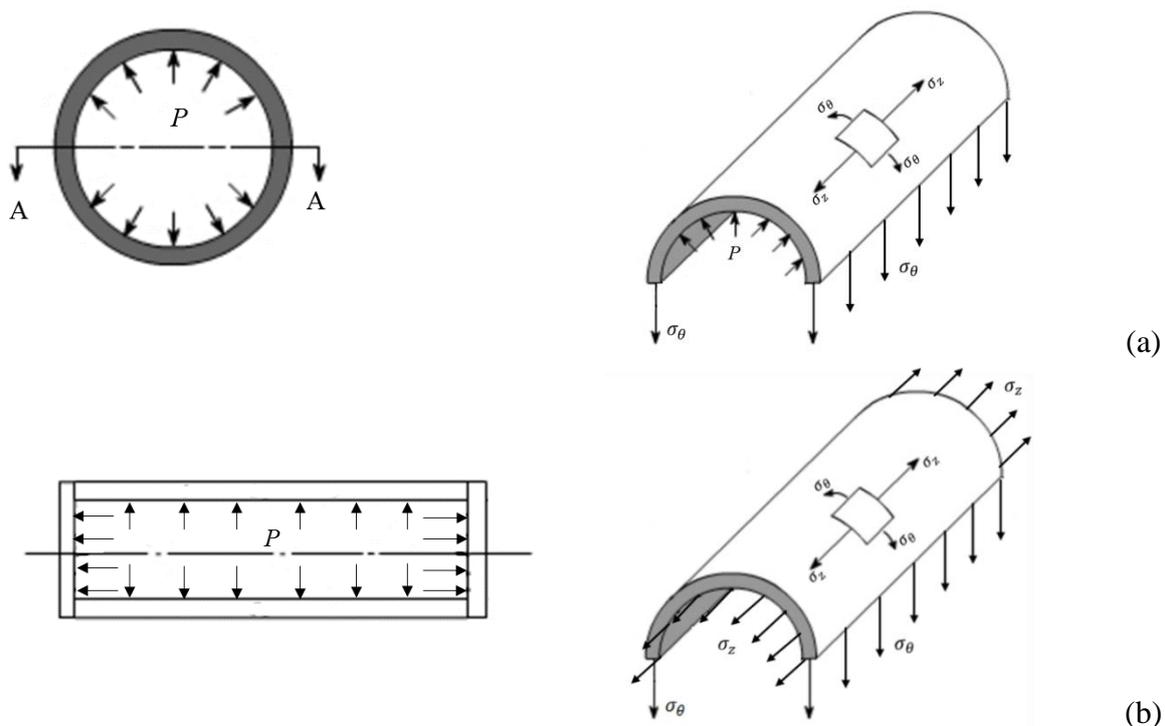


Figure III-1. Etat de contraintes dans les tubes selon la sollicitation appliquée : (a) pression interne sans effet de fond et (b) pression interne avec effet de fond

Dans la littérature, on trouve des propriétés plus ou moins justifiées par les auteurs et associées à un taux de fibres donné ou non (Tableau III-1).

	(Casari et al., 2006)	(Abdul Majid, 2012)	(Ha et Jeong, 2005)	(Boukhoulda et al., 2006)
E_1 (GPa)	49,5	44,5	38,6	48,7
E_2 (GPa)	16	12,2	8,89	15,41
ν_{12}	0,26	0,28	0,26	0,25
G_{12} (GPa)	5,6	4,33	4,14	3,58
Fraction volumique des fibres (%)	---	59	---	52

Tableau III-1. Propriétés des plis unidirectionnels dans la littérature pour un tube de verre/époxy.

Ces valeurs seront comparées aux résultats de notre campagne de caractérisation.

III.1.1 Description du montage et méthode de mesure

Les éprouvettes sont des tubes de verre/époxy de 300 mm de longueur équipés de bouchons en PVC.

Le montage des tubes pour les essais de pression interne avec et sans effet de fond, ainsi que la connexion des différentes pièces utilisées sont présentés sur la Figure III-2. Le chargement est appliqué à l'aide d'une pompe manuelle, qui permet de produire une pression d'eau maximale de 60 bars. La pression est mesurée par un capteur de pression *AEP TP16 100 bar*. Une vanne permet de stabiliser la pression en paliers pour effectuer les relevés de déformations.

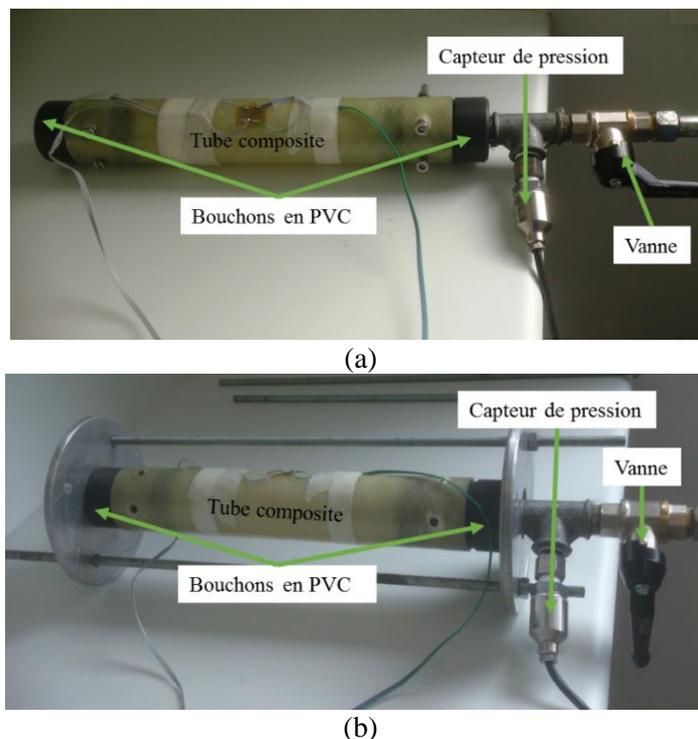


Figure III-2. Montage du tube composite pour les essais de pression interne : (a) avec effet de fond et (b) sans effet de fond

Le tube composite est percé en quatre endroits à chaque extrémité afin d'introduire des vis et donc de solidariser les bouchons et le tube pour les essais avec effet de fond (Figure III-2-a). Pour les essais de pression interne sans effet de fond, on utilise le montage présenté sur la Figure III-2-b. Les bouchons sont alors libres de glisser à l'intérieur des tubes et deux plaques métalliques reliées par deux tirants filetés permettent de reprendre la composante axiale de l'effort liée à la pression, qui s'applique sur les deux bouchons.

Lors d'essais préliminaires, des fuites ont été observées sur les échantillons de carbone/époxy (Figure III-3). Dans les travaux de (Jones et Hull, 1979 ; Barrère-Tricca et al., 2002), de telles fuites ont été expliquées par l'apparition de microfissures dans les interfaces fibre-matrice ou dans la matrice elle-même. L'apparition de ces microfissures a été confirmée par des observations réalisées en microscopie électronique à balayage. Ces défauts permettent au fluide de traverser la paroi du tube et donc rendent les tubes non étanches (Figure III-4). Dans notre cas, les fuites sont essentiellement dues à la présence de porosités de grandes dimensions, qui communiquent entre elles, car la pression de perlage des tubes carbone est très faible (de l'ordre de 2 à 3 bars) (Figure II-13).

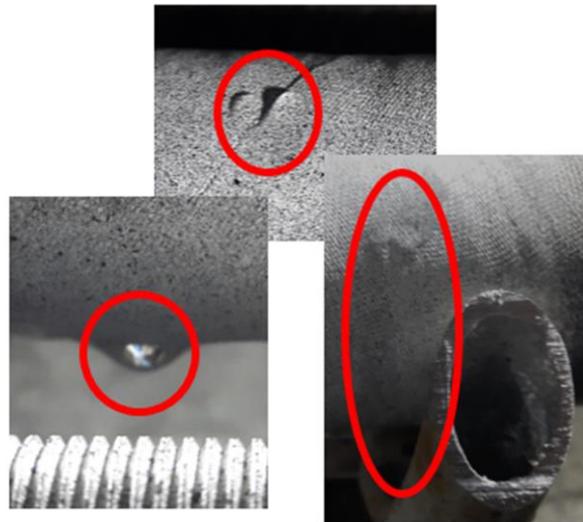


Figure III-3. Fuite du tube carbone/époxy en différents endroits

Ce défaut, présent uniquement sur les tubes de carbone/époxy nous a contraint à restreindre cette étude aux seuls tubes de verre/époxy, qui eux sont étanches.

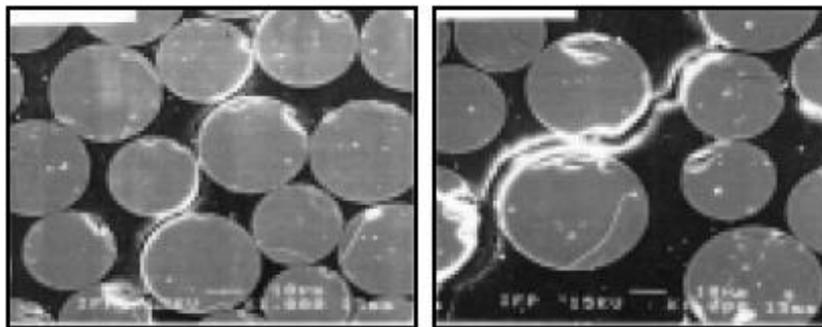


Figure III-4. Observation d'une microfissure par microscopie électronique à balayage le long des interfaces fibre-matrice, associée au phénomène de perlage d'un tube composite verre/époxy (Barrère-Tricca et al., 2002)

III.1.2 Méthodes extensométriques utilisées et résultats

On utilise deux techniques de mesure, qui présentent chacune des avantages et des inconvénients pour nos besoins spécifiques.

III.1.2.1 Jauges extensométriques

La méthode standard de mesure de déformation est la jauge extensométrique. Cette technique de mesure est éprouvée et utilisée depuis des décennies. Afin de déterminer leurs propriétés mécaniques, les tubes ont été instrumentés par une rosette de deux jauges extensométriques placée au milieu de la longueur du tube. Elle permet de mesurer les déformations dans la direction de l'axe du tube (dans la direction z), et dans la direction circonférentielle (selon la direction θ). La Figure III-5 illustre l'emplacement de la rosette.

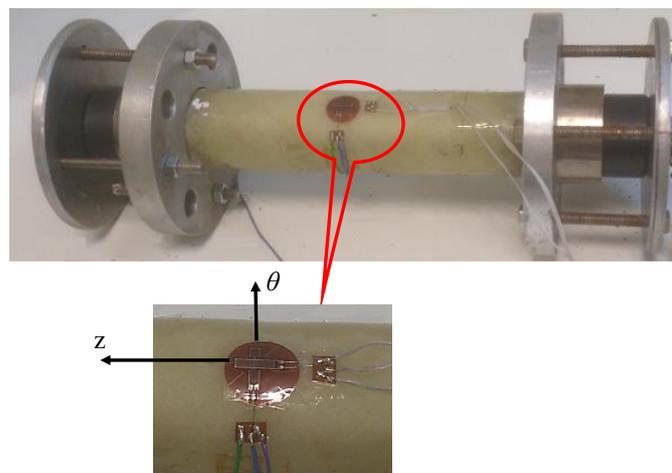


Figure III-5. Emplacement de la rosette sur le tube de verre/époxy

On qualifie cette méthode de mesure de « ponctuelle », dans la mesure où la déformation n'est moyennée que sur une très petite surface. L'intérêt des jauges extensométriques est de pouvoir suivre la déformation en fonction de la pression en temps réel.

Les essais de pression sont réalisés en appliquant plusieurs niveaux de chargement de pression interne. Les niveaux de pression sont de 10, 20, 30 et 40 bars. Entre chaque palier de mise en charge, la pression est relâchée jusqu'à zéro. La Figure III-6 présente le chargement appliqué en fonction du temps. Un palier est effectué afin de mettre en évidence un éventuel fluage du matériau.

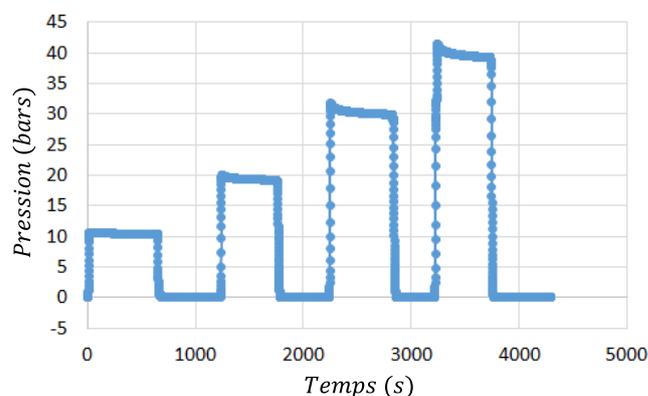
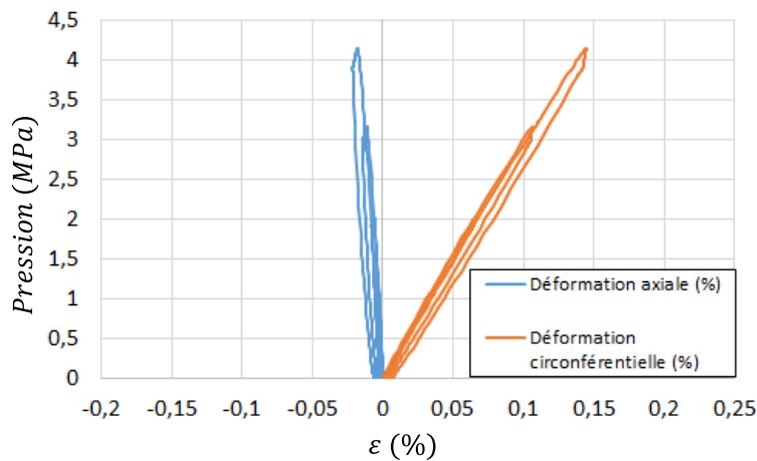


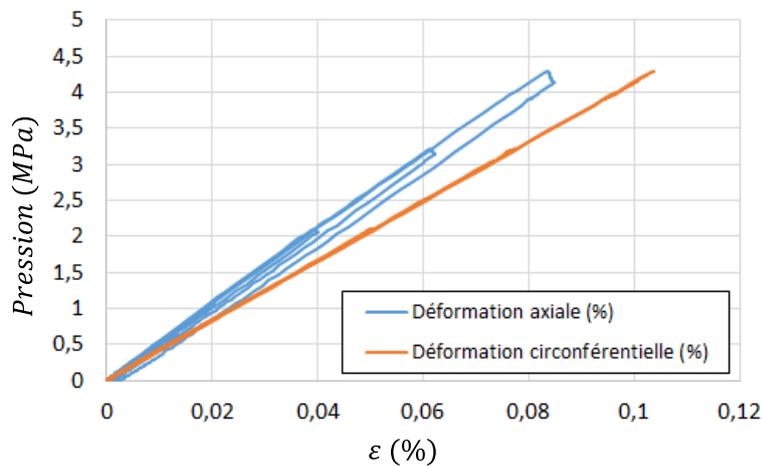
Figure III-6. Chargement de pression interne appliqué

Avec ce chargement, on sollicite l'ensemble des tubes verre-époxy. Pour les essais avec effet de fond, la réponse mécanique des tubes est relativement linéaire (Figure III-7). On retrouve l'effet des cycles de charge-décharge, mais les hystérésis sont faibles.



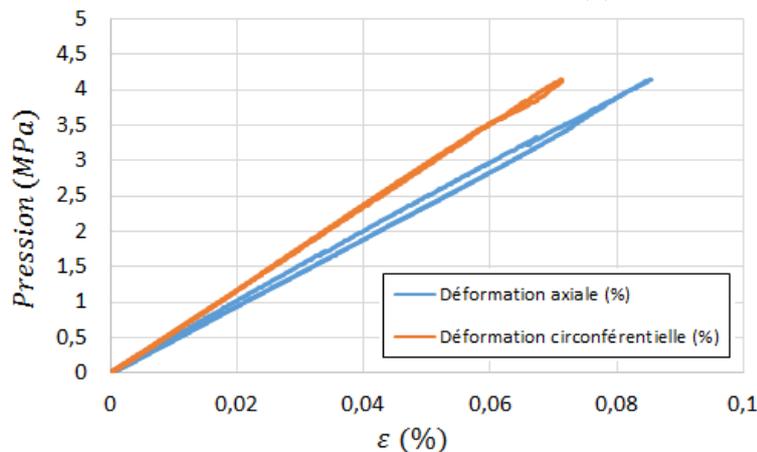
Déformations à 40 bar
 Axiale : -0,0164 %
 Circonférentielle : 0,1358 %
 Hystérésis faible

(a)



Déformations à 40 bar
 Axiale : 0,0775 %
 Circonférentielle : 0,0968 %
 Hystérésis faible
 Les deux déformations sont positives

(b)



Déformations à 40 bar
 Axiale : 0,0840 %
 Circonférentielle : 0,0698 %
 Hystérésis faible
 Les deux déformations sont positives

(c)

Figure III-7. Evolution des déformations axiale et circonférentielle suite aux essais de pression interne avec effet de fond pour les composites verre/époxy : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$

Dans le cas des essais de pression interne sans effet de fond, on remarque sur la Figure III-8 des hystérésis plus importantes. Cela s'explique par le frottement important des tubes sur les

jointes des bouchons. Ce frottement ne peut pas être éliminé dans notre configuration, et sa contribution n'est pas mesurable.

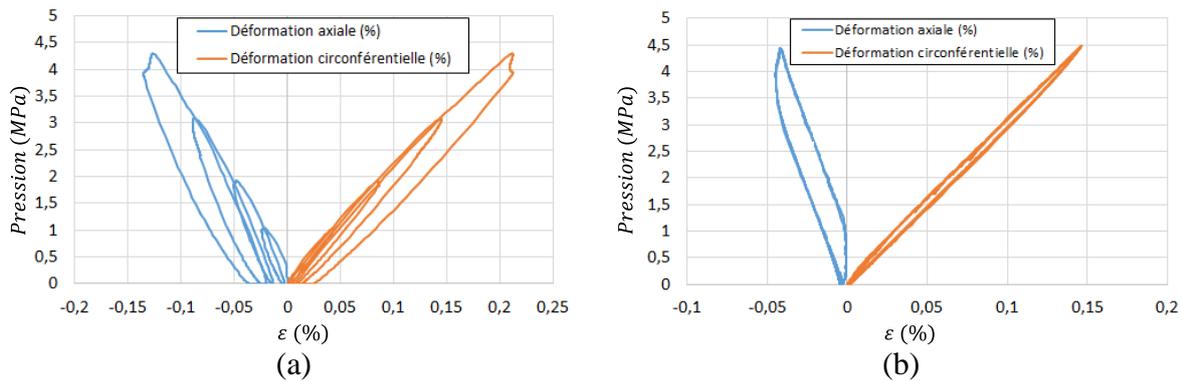


Figure III-8. Evolution des déformations axiale et circonférentielle suite aux essais de pression interne sans effet de fond pour les composites verre/époxy : (a) $\pm 42^\circ$ et (b) $\pm 56^\circ$

Ces essais sous pression sans effet de fond ne seront pas exploités dans la suite dans le calcul des propriétés élastiques du stratifié.

III.1.2.2 Stéréo-corrélation d'images digitales

La stéréo-corrélation d'images digitales permet de mesurer le champ de déplacements d'un objet déformable entre deux ou plusieurs images numériques obtenues dans des états mécaniques différents. La première image constitue l'image de référence correspondant pour nous à un état non sollicité tandis que les autres images correspondent à l'état déformé de l'échantillon soumis à un chargement imposé. Cette technique est rapportée dans la littérature dès le début des années 1980 (Peters et Ranson, 1982 ; Sutton et al., 1983). Dans ces travaux, la corrélation est faite en utilisant une seule caméra. Depuis, cette technique s'est largement développée et trouve des applications dans divers domaines. L'une des premières utilisations de la méthode a été consacrée au domaine de la mécanique des fluides afin de déterminer la vitesse du fluide (Barker et Fourny, 1977). Ensuite cette méthode a été très utilisée pour déterminer le déplacement et les déformations d'échantillons solides soumis à un chargement (Makeev et al., 2012 ; Rohmer, 2014 ; Saleh et al., 2016).

Dans le présent travail, on utilise le système VIC 3D avec deux caméras. La Figure III-9 illustre le dispositif expérimental de la corrélation d'image VIC 3D. Le principe de la stéréo-corrélation d'images digitales est présenté en Annexe 1.

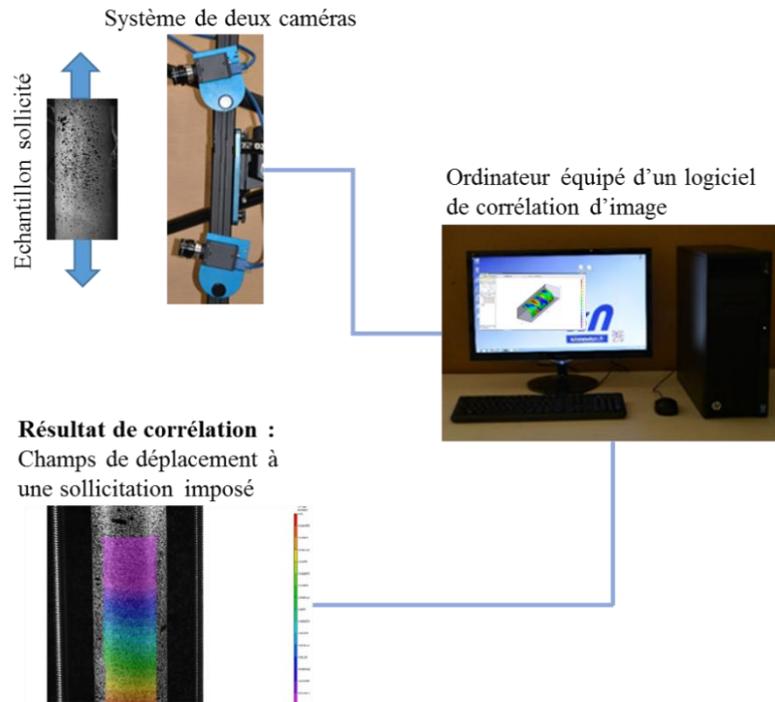


Figure III-9. Dispositif expérimental du système de corrélation d'image 3D (Sutton et al., 1999)

Cette technique, appliquée aux tubes, permet d'abord de relever leur géométrie extérieure. Les variations de rayon de la surface extérieure d'un tube composite sont présentées à la Figure III-10.

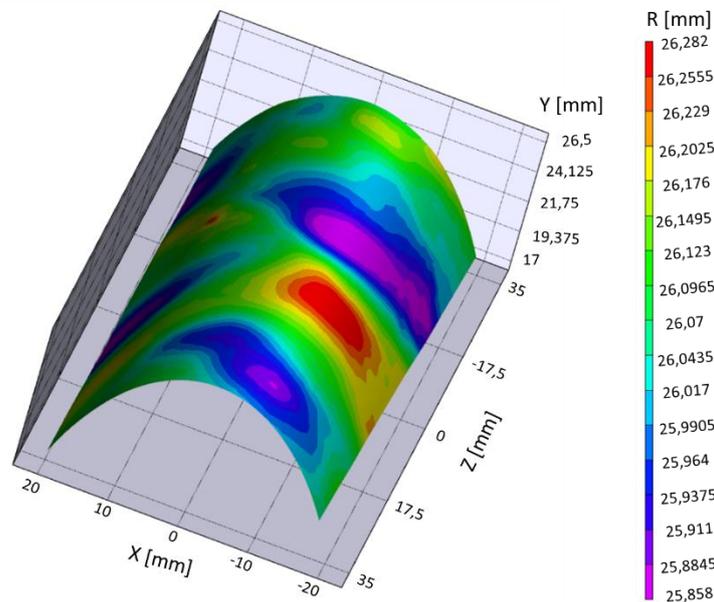


Figure III-10. Surface externe du tube verre/époxy $\pm 42^\circ$ obtenue par corrélation d'images

On constate que le rayon externe du composite verre/époxy n'est pas uniforme sur la section du tube étudié. L'écart entre les valeurs maximale et minimale du rayon externe, respectivement de 26,28 mm et 25,86 mm, observé sur cette partie du tube est équivalent à deux fois l'épaisseur d'un pli (0,19 mm). Le logiciel estime la valeur du rayon externe à 26,05

$\pm 0,09$ mm. En outre, la corrélation d'images permet de mettre en évidence le motif d'enroulement filamentaire des tubes composites testés.

Pour les essais par corrélation d'images, on réalise une prise de vue dans l'état initial, à zéro bars, puis tous les 5 bars jusqu'à 25 bars, et enfin on descend par paliers de 5 bars jusqu'à zéro.

A chaque palier, la pression est maintenue jusqu'à la fin des prises de vue.

Le cycle de pression interne, avec ou sans effet de fond, a été appliqué aux tubes composites étudiés. Dans la suite, nous présenterons les résultats des essais réalisés sur le verre/époxy $\pm 42^\circ$. La Figure III-10 montre une géométrie non uniforme, ce qui conduit aussi à une variation du champ de déformations, qui suit la morphologie du tube, comme on peut le voir sur l'évolution de la déformation axiale à la Figure III-11.

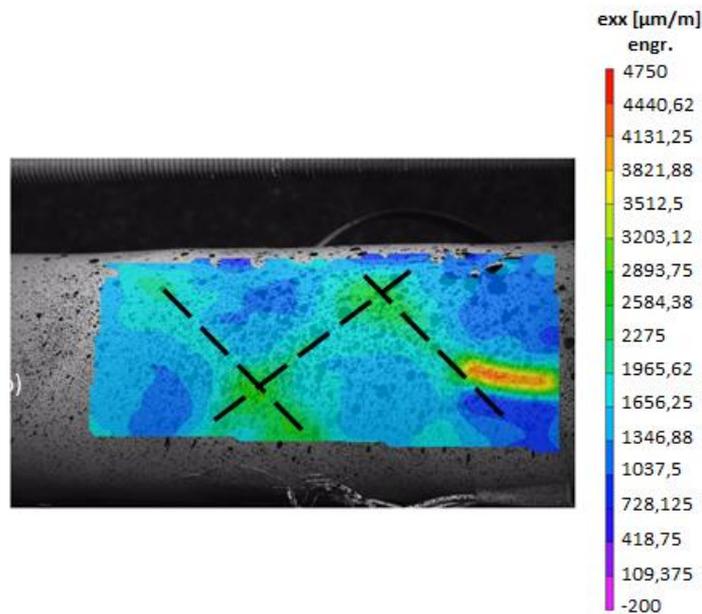


Figure III-11. Déformation circconférentielle du tube verre/époxy $\pm 42^\circ$ à 50 bars, en relation avec le motif de bobinage

Pour approfondir la caractérisation de cette variabilité de la réponse des échantillons étudiés, nous avons analysé les variations des déformations axiales et circconférentielles tout au long d'une génératrice du tube composite. Cette génératrice sera nommée L0 (Figure III-12).

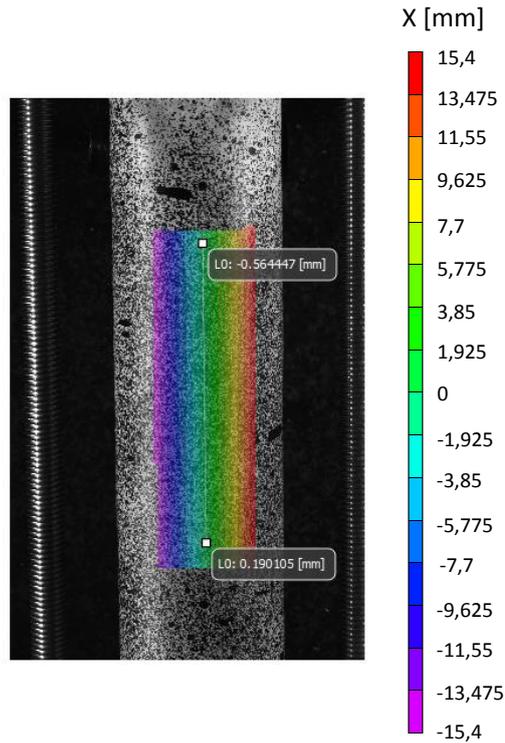


Figure III-12. Placement de la jauge sur la génératrice du tube composite verre/époxy $\pm 42^\circ$

Les résultats des déformations axiales et circonférentielles obtenues, suite au chargement de pression interne pour le verre/époxy $\pm 42^\circ$, au long de la génératrice L0, sont présentés sur les Figure III-13-a et III-13-b pour la réponse avec effet de fond, et sur les Figure III-13-c et III-13-d pour la réponse sans effet de fond.

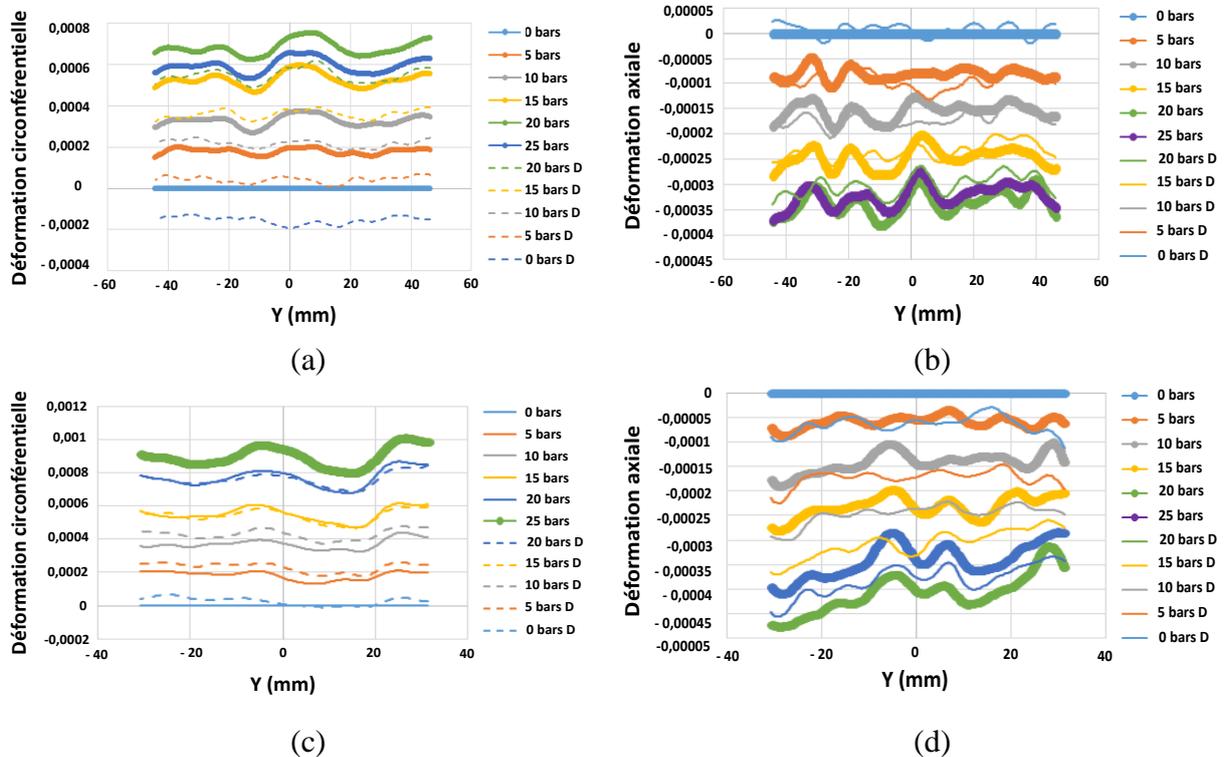


Figure III-13. Déformations axiales et circonférentielles sous l'effet d'un chargement de pression avec (a et b) et sans effet de fond (c et d) pour le composite verre/époxy $\pm 42^\circ$

La géométrie du tube composite testé (motif de bobinage) influe sur la réponse du tube sollicité en pression interne. L'état de déformation résultant d'une certaine pression interne appliquée varie avec la position tout au long de la génératrice L0, comme le montre la Figure III-13. Ainsi, on peut admettre que les variations d'épaisseur initialement dues à la présence d'une sur-épaisseur de résine époxy semblent induire des déformations de flexion, d'une part, et des fluctuations de déformations de l'ordre de 20 %, d'autre part.

III.1.3 Stratégie de détermination des propriétés du matériau composite

L'identification des propriétés mécaniques des tubes doit faire correspondre un modèle basé sur des hypothèses simplificatrices aux résultats des campagnes expérimentales. L'ensemble des essais constitue une base à partir de laquelle on veut produire les caractéristiques du matériau composite. Plusieurs éléments sont discutés ici afin de bien préciser la correspondance modèle-mesures.

III.1.3.1 La géométrie

L'épaisseur moyenne des tubes est de $2,43 \pm 0,07$ mm. Le rapport entre l'épaisseur et le rayon interne vaut environ 10, ce qui nous autorise à opter pour un modèle de paroi mince faisant l'hypothèse des contraintes planes.

Les couches de composites sont réalisées à partir d'un bobinage et de croisements. On opte cependant pour une description de l'empilement des couches de fibres par des plis orthotropes unidirectionnels que l'on supposera idéalement superposés. Le pli élémentaire présente alors une épaisseur de 0,20 mm. Les plis sont au nombre de 12 pour tous les tubes.

III.1.3.2 Les conditions aux limites et de chargement

Pour les essais avec effet de fond, la pression interne s'applique sur la surface interne des tubes et sur les bouchons. On devra alors prendre en compte uniquement ces surfaces dans l'équilibre statique.

Pour les essais sans effet de fond, les efforts axiaux sur les bouchons ne sont plus repris par le tube, mais par des tirants extérieurs. Cependant, on a constaté que le frottement important des joints influait de manière significative sur la réponse axiale des tubes. On n'utilisera pas ces essais pour identifier les propriétés élastiques du matériau composite.

III.1.3.3 Les hypothèses de modélisation

Même si l'épaisseur des tubes n'est pas tout-à-fait négligeable devant le rayon (ratio de l'ordre de 10), on décide d'utiliser la théorie classique linéaire des stratifiés en hypothèse de contraintes planes. Cette modélisation donnera un jeu de propriétés qui permettront de décrire le comportement élastique des tubes. Le comportement du tube est supposé orthotrope. L'ensemble des équations est présenté en Annexe 2.

III.1.4 Résultats et discussion

III.1.4.1 Sur la géométrie

On rappelle que la surface interne a un diamètre de 47,07 mm et des mesures au pied à coulisse sur l'ensemble des anneaux testés ont permis d'estimer un écart type de 0,013 mm ainsi qu'un écart maximal de 0,07 mm.

La surface externe présente une géométrie illustrée sur la Figure III-10, ce qui correspond à des variations relatives des déformations relevées en surface par la corrélation d'images de l'ordre de 20 %. Les relevés effectués sur l'ensemble des anneaux découpés permettent de déterminer des valeurs moyennes et des écarts d'épaisseur pour tous les tubes (Tableau III-2).

Angle d'enroulement	Épaisseur moyenne (mm)	Épaisseur moyenne (mm)
$\pm 42^\circ$	$2,53 \pm 0,06$	$2,43 \pm 0,06$
$\pm 56^\circ$	$2,29 \pm 0,05$	
$\pm 78^\circ$	$2,47 \pm 0,09$	

Tableau III-2. Épaisseur moyenne des tubes composites verre/époxy.

III.1.4.2 Identification des propriétés élastiques du pli

En premier lieu, on estime les propriétés élastiques du pli équivalent pour chaque angle d'enroulement. En effet, le taux de fibres n'est pas le même pour tous les tubes. On rappelle les équations de la loi des mélanges :

Module d'élasticité longitudinal	$E_{11} = (E_f V_f) + (E_m V_m)$
Module d'élasticité transversal	$\frac{1}{E_{22}} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f}$
Coefficient de Poisson	$\nu_{12} = (\nu_f V_f) + (\nu_m V_m)$
Module de cisaillement	$\frac{1}{G_{12}} = \frac{V_m}{G_m} + \frac{V_f}{G_f}$

V_m et V_f sont respectivement la fraction volumique de la résine et de la fibre. Le Tableau III-3 rappelle les fractions volumiques de fibres des tubes verre/époxy pour les différents angles d'enroulement.

Angle d'enroulement	$\pm 42^\circ$	$\pm 56^\circ$	$\pm 78^\circ$
V_f	0,561	0,595	0,592

Tableau III-3. Fraction volumique de fibres mesurée (Tableau II-3).

Le Tableau III-4 suivant présente les propriétés mécaniques des constituants du composite verre/époxy.

	Module d'Young (GPa)	Coefficient de poisson	Module de cisaillement (GPa)
Résine époxy	4,5	0,45	1,5
Verre E	74	0,25	29,6

Tableau III-4. Propriétés élastiques de la résine époxy et de la fibre de verre type E (Gay, 1991).

Les propriétés élastiques du pli unidirectionnel, obtenues par la loi des mélanges, pour chaque angle d'enroulement du composite verre/époxy, sont alors calculées dans le Tableau III-5.

Angle d'enroulement	$\pm 42^\circ$	$\pm 56^\circ$	$\pm 78^\circ$	Moyenne
E_{11} (GPa)	43,4	45,8	45,6	44,9
E_{22} (GPa)	9,9	10,4	10,4	10,2
ν_{12}	0,33	0,33	0,33	0,33
G_{12} (GPa)	3,4	3,6	3,6	3,5

Tableau III-5. Propriétés élastiques du pli unidirectionnel, obtenues par la loi des mélanges, pour les tubes verre/époxy.

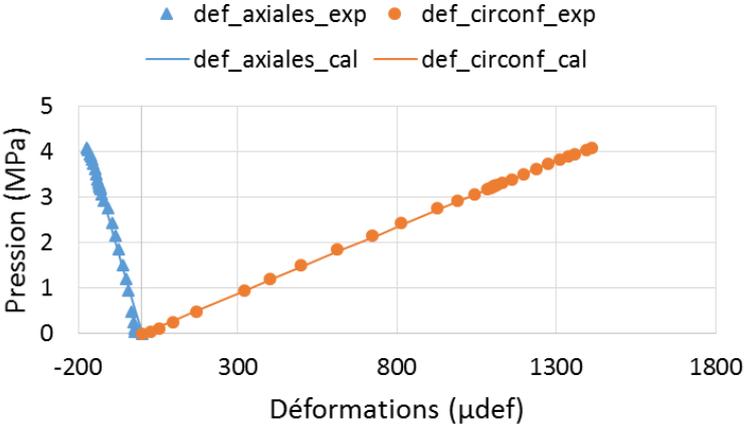
On note un écart inférieur à 5 % sur tous les modules par rapport à leur moyenne.

Pour identifier la valeur de ces quatre coefficients élastiques, qui font correspondre la réponse du modèle aux courbes expérimentales, on optimise l'écart quadratique pour une pression comprise entre 0 et 40 bars. Pour cela, on a choisi de fixer la valeur du module élastique longitudinal E_{11} , et du coefficient de poisson ν_{12} . Il est en effet admis que la rigidité dans la direction des fibres est très bien estimée par la loi des mélanges. Concernant le coefficient de Poisson, il est fixé à la valeur moyenne des résultats de la littérature qui correspond également à l'estimation par la loi des mélanges. Sans cela, l'optimisation procure des valeurs de coefficient de Poisson incohérentes car une infinité de solutions permet d'ajuster le modèle aux courbes expérimentales. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III-6.

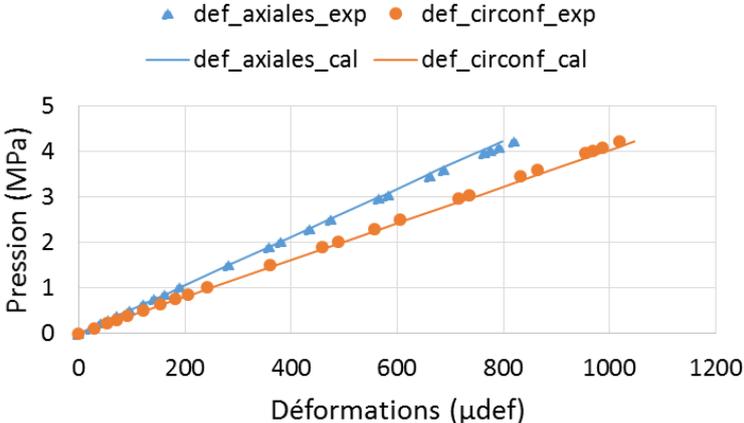
Angle d'enroulement	Résultats			Moyenne
	$\pm 42^\circ$	$\pm 56^\circ$	$\pm 78^\circ$	
E_1 (GPa)	43,4	45,8	45,6	45,7
E_2 (GPa)	26,0	8,7	15,4	16,7
ν_{12}	0,33	0,33	0,33	0,33
G_{12} (GPa)	6,8	16,0	3,75	8,85

Tableau III-6. Propriétés élastiques du pli unidirectionnel obtenues par optimisation.

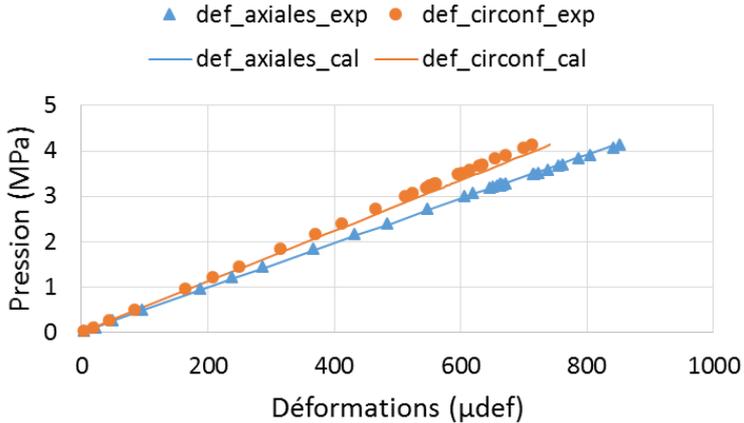
L'application du modèle sur les courbes expérimentales est effectuée à la Figure III-14. Les courbes expérimentales utilisées sont celles obtenues par les jauges extensométriques. On constate un très bon accord sur l'ensemble des tubes.



(a) : ± 42



(b) : ± 56



(c) : ± 78

Figure III-14. Corrélation essais (jauges extensométriques)-calcul de la réponse mécanique des tube sous pression

On trouve un écart précisé dans le Tableau III-7.

Angle de bobinage	$\pm 42^\circ$	$\pm 56^\circ$	$\pm 78^\circ$
Déformation axiale	9,19	0,96	-1,69
Déformation circonférentielle	3,52	-2,70	-4,59

Tableau III-7. Ecart relatif du modèle par rapport aux essais.

III.1.4.3 Discussion

En premier lieu, on compare les valeurs des propriétés élastiques des plis obtenues avec notre méthode d'identification avec les données publiées dans la littérature. Certaines sont évidemment proches comme le module d'élasticité dans la direction des fibres ou le coefficient de Poisson. Les autres sont parfois très différents et posent question.

Le module de rigidité transverse fluctue entre 8,7 et 26 GPa. Dans le Tableau III-1 elles fluctuent entre 8,92 et 16 GPa. Cela souligne d'une part qu'il est difficile de trouver une valeur commune et d'autre part que l'identification de ce module est masquée par la prépondérance des autres propriétés, et surtout le module d'élasticité dans la direction des fibres. Cela révélerait également la limite des hypothèses sur la microstructure du matériau qui ne correspondrait pas à un empilement idéal de plis d'épaisseur constante. En effet, les spécificités de l'arrangement des fibres produit par le procédé d'enroulement filamentaire, qui ne sont pas prises en compte dans notre méthode d'identification, sont probablement à l'origine d'une partie des écarts observés.

Pour le coefficient de Poisson, l'ensemble des auteurs trouvent une valeur comprise entre 0,26 et 0,28. Nous avons choisi la valeur issue de la loi des mélanges de 0,33. Pour justifier cela, il serait nécessaire de compléter la campagne expérimentale avec de nouveaux essais.

III.1.5 Bilan

Sur l'ensemble des essais sous pression, on a mesuré des niveaux de déformation élevés et aisément mesurables par les techniques d'extensométrie par jauges et par corrélation d'images. Grâce à la mesure de champs avec le système VIC 3D, nous avons évalué les variations de rayon extérieur des tubes et des variations importantes des déformations axiales et circonférentielles liées justement aux variations de l'épaisseur locale.

La réponse des essais sous pression sans effet de fond a révélé des hystérésis importantes, que l'on attribue au frottement des joints d'étanchéité.

La réponse des essais sous pression avec effet de fond est linéaire et a permis d'identifier des propriétés élastiques pour le pli équivalent grâce aux mesures avec jauges extensométriques. On constate, que le jeu de propriétés élastiques trouvé fournit une bonne correspondance modèle-mesures, malgré une variabilité possible des mesures par jauges extensométriques liée aux variations d'épaisseur.

III.2 Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique (DMA), est une technique permettant d'étudier le comportement viscoélastique des matériaux. Plus spécifiquement, cette technique permet d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux en fonction de la température

et de la fréquence imposée du chargement mécanique dynamique. Une description de la DMA est présentée dans l'Annexe 4.

La DMA permet d'obtenir à la fin de l'essai la variation du module de stockage en fonction de la température. En plus de l'évolution du module de stockage en fonction de la température, la DMA permet également d'accéder aux évolutions du module de perte, caractérisant la partie visqueuse du matériau, et du facteur de perte en fonction de la température et de la fréquence. L'exploitation de ces courbes permet de déterminer la température de transition vitreuse.

Dans la suite, nous présenterons les différents essais réalisés en DMA, qui visent dans un premier temps à caractériser l'évolution des propriétés mécaniques E' et T_g , en fonction de la température, pour différents états de reprise en eau (état initial sec, état intermédiaire et état saturé). Un deuxième essai consiste à suivre l'évolution du module de stockage, E' , en fonction de la reprise en eau et de la température, en appliquant deux cycles de température de 25°C à 70°C et en utilisant une cuve d'immersion. L'emploi de cette cuve permet de garantir que la teneur en eau absorbée par l'échantillon ne varie pas au cours de l'essai. Pour ces essais, nous cherchons à étudier une possible réversibilité des modules durant les cycles. Selon l'essai réalisé par la DMA, nous avons changé les types d'échantillon en fonction des résultats que nous voulons caractériser à la fin de chaque essai de DMA.

III.2.1 Evolution des propriétés en fonction de la température à différents états de reprise en eau

La machine DMA 1 METTLER TOLEDO®, est utilisée en mode de sollicitation flexion 3 points (Figure III-15) pour tester le composite faisant l'objet de l'étude. Le mode de flexion est adapté aux échantillons rigides, tels que les composites ou les polymères thermodurcissables. Les essais sont limités au composite verre/époxy, puisque le carbone/époxy présente des défauts, notamment des porosités, qui peuvent biaiser la réponse du matériau. A partir du tube composite verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$, maintenu en permanence dans une salle climatisée à 23°C et 50 % HR, on a découpé des échantillons rectangulaires respectant la géométrie imposée par le mode de sollicitation.

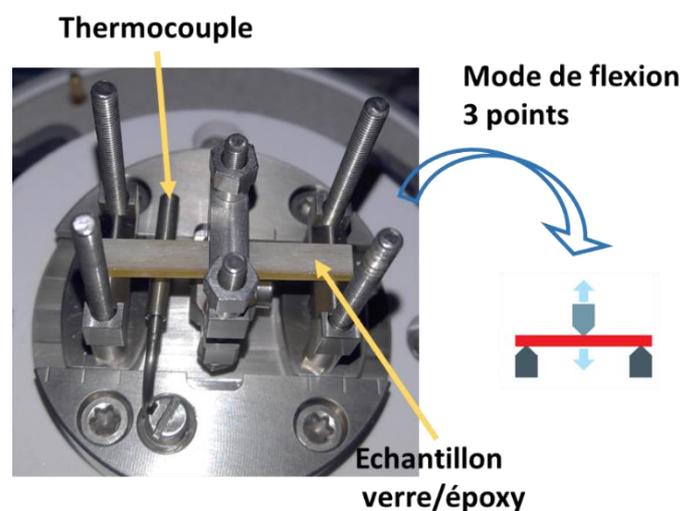


Figure III-15. Fixation de l'échantillon de composite verre/époxy dans la DMA en mode de sollicitation flexion 3 points

Les dimensions des échantillons rectangulaires ont été choisies de façon à ce que la raideur de l'éprouvette testée vérifie deux conditions : (i) qu'elle soit au moins cinq fois inférieure à la raideur des mors du dispositif de flexion utilisé, mais aussi (ii) supérieure à la raideur de la membrane.

Pour les essais en mode de flexion 3 points, la longueur clampée choisie est de 30 mm. Par un fichier Excel, on fait varier les valeurs de l'épaisseur et de la largeur de l'échantillon afin de vérifier que la raideur de l'échantillon vérifie les deux conditions. Une épaisseur de 2 mm et une largeur de 4,7 mm permettent de satisfaire les conditions requises.

A partir du tube composite verre/époxy $\pm 42^\circ$ d'épaisseur 5 mm, des anneaux de 35 mm sont découpés. En utilisant la tronçonneuse, les échantillons rectangulaires sont découpés au sein des anneaux, de telle sorte que l'épaisseur de l'anneau corresponde à la largeur de l'échantillon et que la longueur de l'anneau corresponde à la longueur de l'échantillon, comme le montre la Figure III-16. Après découpe, les échantillons ont été polis par différents papiers de polissage afin de rectifier la planéité de différentes sections des échantillons. Après découpe, les échantillons sont placés dans la salle climatisée à 23°C et 50 % HR.

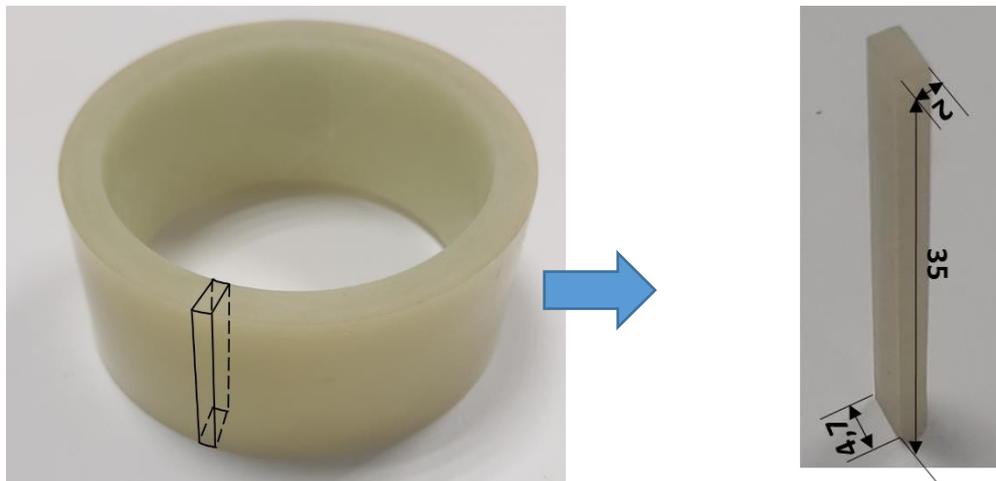


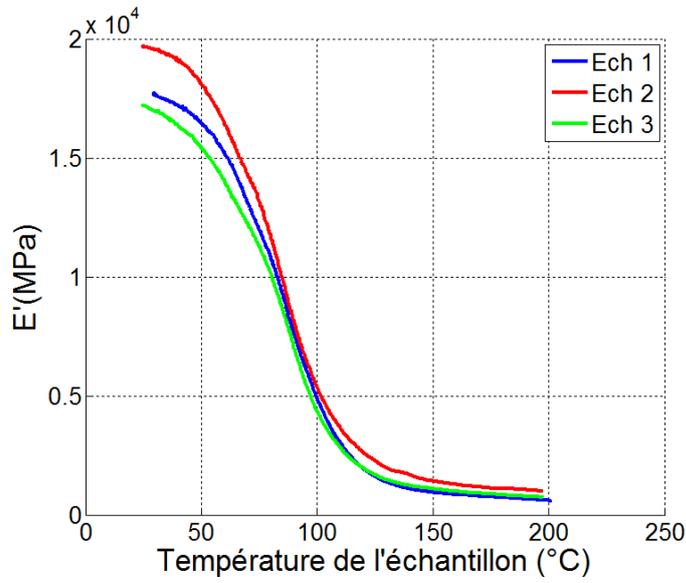
Figure III-16. Découpe des échantillons pour les essais DMA

Trois échantillons ont été utilisés afin de caractériser l'état initial des propriétés mécanique du composite verre/époxy. En se basant sur la cinétique de diffusion des anneaux, les échantillons sont mis à vieillir dans de l'eau déminéralisée à 70°C . Ces conditions sont utilisées, afin d'accélérer le processus de reprise en eau dans le composite.

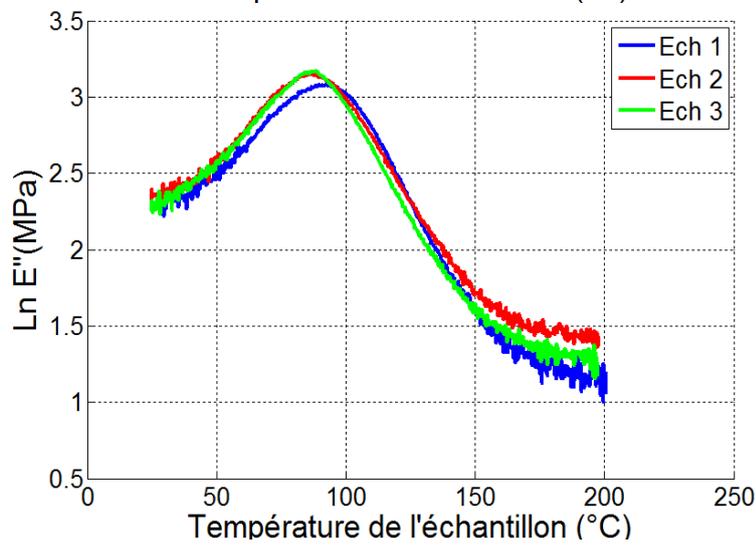
L'essai consiste à chauffer l'échantillon de 25°C jusqu'à 200°C avec une rampe de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, afin d'assurer une homogénéisation de la température de l'échantillon, qui est généralement massif. La température de l'échantillon est mesurée au cours de l'essai par un thermocouple placé à proximité de l'échantillon (Figure III-15). Les essais sont réalisés à une seule fréquence de 1 Hz, généralement considérée comme fréquence standard. Pour ces essais, on impose un déplacement de $5\ \mu\text{m}$. Ce déplacement est choisi suite à des tests préliminaires, pour se situer dans le domaine linéaire élastique du composite verre/époxy étudié.

III.2.1.1 Caractérisation de l'état initial

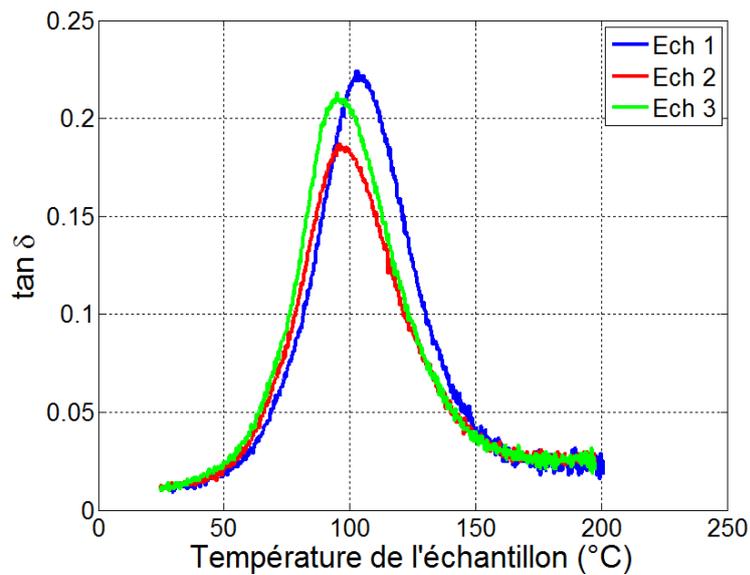
La Figure III-17 représente l'évolution des modules de stockage, de perte ainsi que l'évolution du facteur de perte en fonction de la température, pour trois échantillons de verre/époxy $\pm 42^\circ$ caractérisant l'état initial, considéré comme sec.



(a)



(b)



(c)

Figure III-17. Résultats de DMA, obtenus par le dispositif de flexion 3 points, pour la caractérisation initiale des échantillons composites verre/époxy $\pm 42^\circ$: (a) évolution du module de perte, (b) évolution de $\tan \delta$ et (c) évolution du module de stockage

La Figure III-17 montre que les courbes de variation du module de stockage E' , de perte E'' et de facteur de perte $\tan \delta$, en fonction de la température, pour les trois échantillons étudiés, présentent une légère variabilité, qui peut être reliée à l'hétérogénéité du matériau. A partir de ces courbes, il est possible de déterminer la température de transition vitreuse du matériau. La température de transition vitreuse est considérée prise au voisinage de la température de transition de phase. Cette dernière est caractérisée par un changement dans la réponse de l'échantillon suite aux sollicitations mécaniques et thermiques appliqués, provenant du changement dans la mobilité des molécules. Le changement de mobilité des molécules entre la zone vitreuse et la zone caoutchoutique est illustré par : (i) le changement de pente de la courbe du module de stockage (Figure A4-2), (ii) le pic du module de perte et (ii) le pic de $\tan \delta$ (Figure III-18).

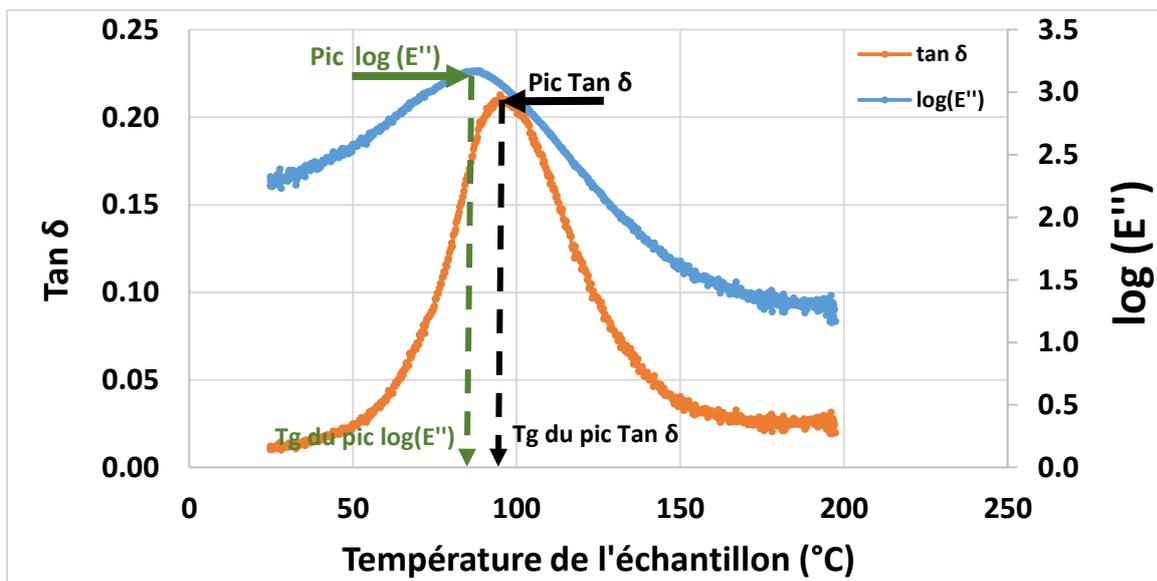


Figure III-18. Représentation schématique de la température de transition vitreuse (T_g) obtenue suite à un essai de DMA du verre/époxy à partir du pic de $\tan \delta$ et du pic du $\log(E'')$

Sur une courbe de DMA, la température de transition vitreuse (T_g) est déterminée, soit à partir du pic du module de perte, caractérisant l'état visqueux de l'échantillon, soit par le pic de $\tan \delta$ soit par le point d'inflexion de la courbe du module de stockage (Akay, 1993 ; Li et al., 2000 ; ASTM D 7028-07 ; ASTM E 1640-13). En raison des différences de méthodologie, la température de transition vitreuse déterminée à partir d'essais de DMA, sur un matériau donné, peut varier jusqu'à 25°C (Menard, 1999). En outre, la T_g déduite à partir d'une courbe DMA est le plus souvent légèrement supérieure à une T_g déterminée en utilisant la DSC. En raison de ces écarts, la température d'utilisation maximale estimée pour un matériau polymère destiné à une application structurale est souvent inférieure à la T_g du matériau.

Le Tableau III-8 présente une étude statistique de la valeur du module de stockage à 25°C, ainsi que la température de transition vitreuse estimée à partir du pic du module de perte ou bien du pic de $\tan \delta$, pour l'état initial sec des échantillons. Les résultats montrent que la T_g est de $88,8 \pm 1,6^\circ\text{C}$ (obtenue à partir du pic du module de perte) et de $97,7 \pm 1,9^\circ\text{C}$ (selon le pic du $\tan \delta$). Au cours d'un essai en température, on peut observer une diminution de 10 % de la valeur maximale de ce module à partir de 55°C. A la fin de l'essai DMA, les

échantillons présentent un changement de couleur qui pourrait être dû à l'oxydation de l'échantillon (Figure III-19).

	E' (GPa)	Tg (E'') (°C)	Tg (tan δ) (°C)
ech_1	17,6	92,5	102,0
ech_2	19,7	85,6	96,0
ech_3	17,2	88,3	94,9
Moyenne	18,2	88,8	97,7
Ecart-type	1,1	2,8	3,3
Incertitude	0,6	1,6	1,9

Tableau III-8. Caractérisation de l'état initial du module de stockage à 25°C et de la température de transition vitreuse estimée à partir du pic du module de perte ou bien à partir du pic de tan δ.

Dans la suite nous présenterons les résultats de DMA pour deux autres états de reprise en eau du composite : (i) un essai dans un état intermédiaire entre l'état sec et l'état saturé, correspondant à une teneur macroscopique en eau de 0,4 %, non uniforme, et (ii) un essai réalisé lorsque la saturation est atteinte, pour une teneur en eau de 1,2 %. Ces essais permettent également de suivre l'évolution de la température de transition vitreuse et du module de stockage avec la reprise en eau.

III.2.1.2 Caractérisation de l'état intermédiaire et état de saturation

Trois échantillons sont utilisés pour réaliser les essais dans le but d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la reprise en eau. Les essais DMA, pour ces deux états de teneur en eau différentes sont faits dans les mêmes conditions que celles décrites pour caractériser l'état initial.

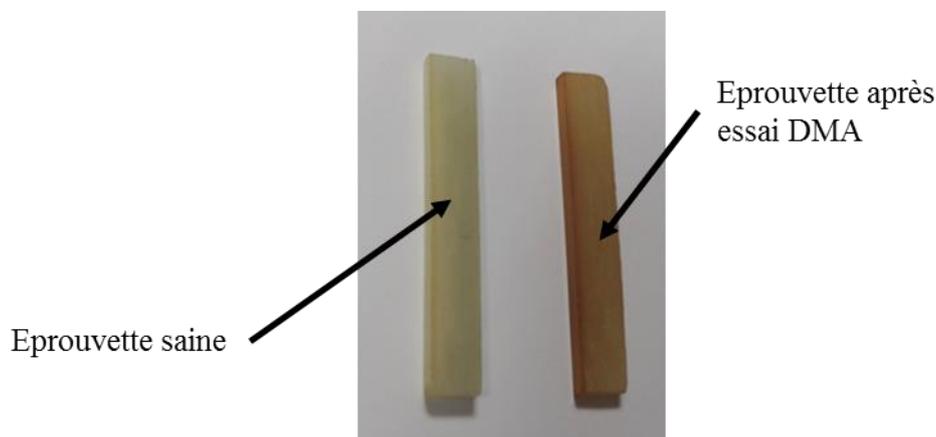


Figure III-19. Mise en évidence du changement de couleur de l'échantillon après essai de DMA

Avant de lancer les essais de DMA, les échantillons, vieillis dans de l'eau déminéralisée à 70°C, sont retirés de la condition de vieillissement et sont refroidis à la température ambiante en les immergeant dans de l'eau déminéralisée à la température de la salle d'essai, climatisée à 23°C. Les résultats de les évolutions du module de stockage, du module de perte et de tan δ sont ensuite représentées en fonction de la reprise en eau et de la température pour l'état initial (—), l'état intermédiaire (- - -) et à saturation (■ ■ ■) (Figure III-20).

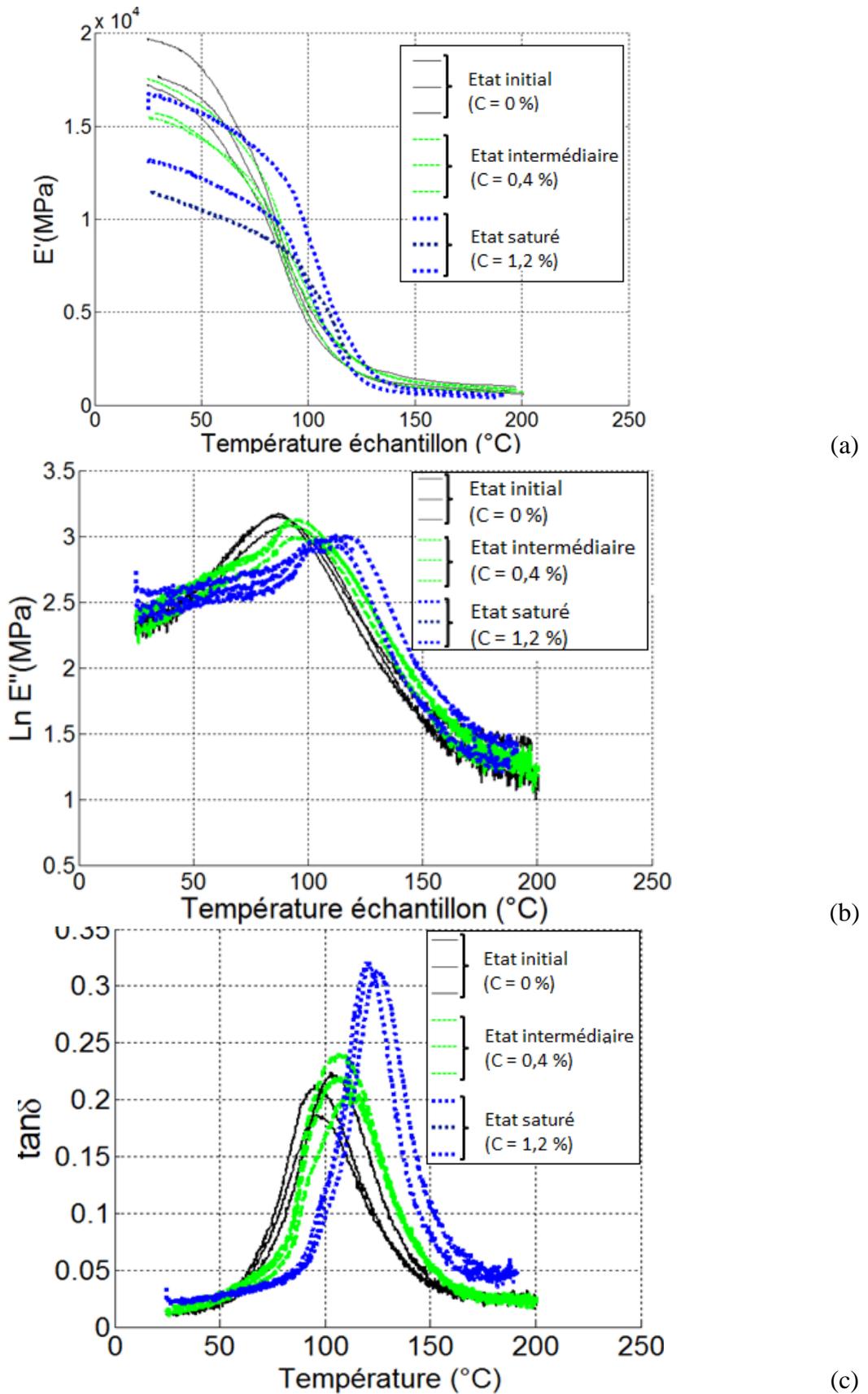


Figure III-20. Evolution : (a) du module de stockage, (b) du module de perte et (c) de $\tan \delta$, en fonction de la reprise en eau entre l'état initial, l'état intermédiaire et la saturation

Le Tableau III-9 présente une comparaison de la moyenne du module de stockage à 25°C et de la moyenne de la température de transition vitreuse obtenue d'après le pic du module de perte ou bien du pic de $\tan \delta$, pour les trois états de reprise en eau du composite verre/époxy $\pm 42^\circ$.

	E' (GPa)	Tg (E'') (°C)	Tg (tan δ) (°C)
Etat initial sec (c = 0 %)	18,2 \pm 0,6	88,8 \pm 1,6	97,7 \pm 1,9
Etat intermédiaire (c = 0,4 %)	16,2 \pm 0,6	93,7 \pm 0,73	105,0 \pm 2,24
Etat saturation (c = 1,2 %)	13,5 \pm 1,3	113,7 \pm 3,5	120,0 \pm 1,79

Tableau III-9. Caractérisation de l'état intermédiaire et de la saturation pour le module de stockage à 25°C et température de transition vitreuse obtenue d'après le pic du module de perte ou bien le pic de $\tan \delta$.

L'exploitation des courbes de DMA, à la température ambiante de 25°C, permet de déterminer une chute du module de stockage E' du composite avec la reprise en eau. En considérant les valeurs du module de stockage E', entre l'état sec et la saturation, on trouve une perte de 26 %. La température de transition vitreuse montre une augmentation au cours de la reprise en eau. Contrairement aux différentes études sur les résines époxy (Zhou et Lucas, 1999 ; Xian et Karbhari, 2007-a ; Xian et Karbhari, 2007-b ; Zafar et al., 2012), qui montrent un effet de plastification durant le vieillissement, se traduisant par une diminution de la température de transition vitreuse. Dans les travaux de (Berketis et Tzetzis, 2009) et (Fredj et al., 2010), réalisés sur des résines époxy, une augmentation de la température de transition vitreuse a été observée par DMA au cours du vieillissement. Cela peut être attribué principalement aux effets post-durcissement, ou bien à un lessivage de plastifiants, entraînant à long terme une moindre mobilité des chaînes principales.

On pourrait également attribuer ces résultats à un possible effet de structure, car la physique mise en jeu peut également inclure des endommagements et du frottement sec par exemple. En effet, notre échantillon présente une architecture très différente de celles généralement adoptées dans la littérature.

Suite à ces résultats, une perte d'environ 27 % et de 14 % du module de stockage E' est observée entre 25°C et 70°C respectivement à l'état sec et à l'état de saturation. En outre, à la fin de ces essais, où on atteint la température de 200°C, une désorption complète est observée pour les échantillons correspondant aux états « intermédiaire » ou « saturé ». Cette désorption pourrait ajouter des effets, qui perturbent les réponses obtenues, ou bien causent un endommagement dans le composite du fait de l'évaporation de l'eau absorbée, suites à ces premières essais de DMA. Pour ces raisons, nous avons prévus d'autres essais de DMA en immersion sur une plage de température réduite.

La température de 70°C correspond à la température la plus élevée utilisée dans nos essais d'immersion. Des essais cycliques de température de DMA sont réalisés, en mode de sollicitation flexion 3 points, afin d'étudier l'évolution de la raideur de l'échantillon entre 25°C et 70°C sous l'effet de la fréquence et du milieu environnant, pour différents états de reprise en humidité.

III.2.2 Etude de l'évolution des propriétés mécaniques - essai cyclique en température DMA

Les essais cycliques en température de 25°C à 70°C (avec deux cycles chauffe/refroidissement), seront effectués sur des échantillons de verre/époxy ayant les angles d'enroulement de $\pm 42^\circ$, $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$. Dans les parties qui suivent, nous présenterons, dans un premier temps, un essai préliminaire, qui vise à étudier l'effet du milieu environnant sur un échantillon de verre/époxy $\pm 56^\circ$. Dans un deuxième temps, nous présenterons les essais cycliques en température et en immersion (bain intégré au dispositif DMA) des composites verre/époxy pour les différents angles d'enroulement. Ces essais visent à suivre la possible réversibilité de l'évolution du module de stockage des composites étudiés en fonction de la température et pour différents états de reprise en eau.

III.2.2.1 Etude préliminaire

Dans le but d'étudier l'effet du milieu environnant au cours de l'essai DMA sur les propriétés mécaniques des composites, des essais cycliques sont faits dans deux milieux. Certains d'entre eux seront réalisés en conditions d'immersion, en utilisant la cuve thermostatique, tandis que les autres essais auront lieu dans le four traditionnel : on les qualifiera d'essais « à l'air ». Ces essais seront réalisés pour un seul échantillon de verre/époxy $\pm 56^\circ$. Les essais cycliques seront effectués pour seulement deux états différents du matériau : (i) l'état initial sec et (ii) la saturation (après vieillissement en immersion à 70°C). Donc le même échantillon subira, dans un premier temps, un essai cyclique à l'air suivi, dans un second temps, d'un essai cyclique en immersion. Il sera ensuite mis à vieillir en immersion dans de l'eau déminéralisée à 70°C, jusqu'à atteindre la saturation. Lorsque la saturation est atteinte, l'échantillon subira à nouveau un essai cyclique à l'air et un essai cyclique par immersion. Cela nous permettra de suivre l'évolution des propriétés mécaniques entre l'état initial et la saturation, mais aussi d'étudier la nature viscoélastique du composite, en reproduisant les essais cycliques en température à différentes fréquences (0,1 Hz, 1 Hz et 10 Hz).

a. Description du dispositif permettant de réaliser des essais cycliques

Pour les essais cycliques en immersion, on va utiliser le dispositif de flexion 3 points avec une cuve thermostatée remplie d'eau distillée, comme le montre la Figure III-21. Pour les essais cycliques en air sec, le dispositif est illustré par la Figure III-15.

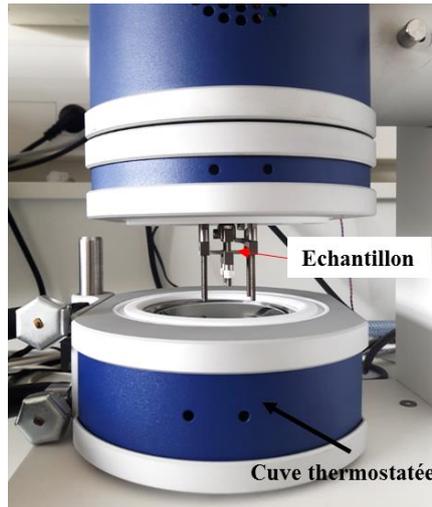


Figure III-21. Utilisation de la DMA en mode flexion 3 points avec une cuve d'immersion thermostatée

La cuve thermostatée sera remplie par un volume d'eau déminéralisée de 150 mL. Le mors et l'échantillon seront immergés complètement dans l'eau. Ce grand volume nécessite un temps de chauffage important pour assurer une température homogène. Pour cette raison, les essais cycliques de chauffe et refroidissement seront réalisés par des paliers de 10°C entre 25°C et 65°C auxquels s'ajoute un dernier palier de 5°C pour atteindre les 70°C. Pour chaque essai, nous réalisons deux cycles de température. Le temps de chaque palier dépend de la phase de cycle : phase de chauffe ou phase de refroidissement. Suite à des essais préliminaires de chauffe et de refroidissement de la cuve au moyen d'un cryostat, nous avons défini des isothermes de 30 minutes et de 40 minutes, respectivement pour la chauffe et le refroidissement. Ces temps sont nécessaires pour atteindre la température de consigne et assurer une stabilisation de cette température pendant au moins 5 minutes, comme le montre la Figure III-22.

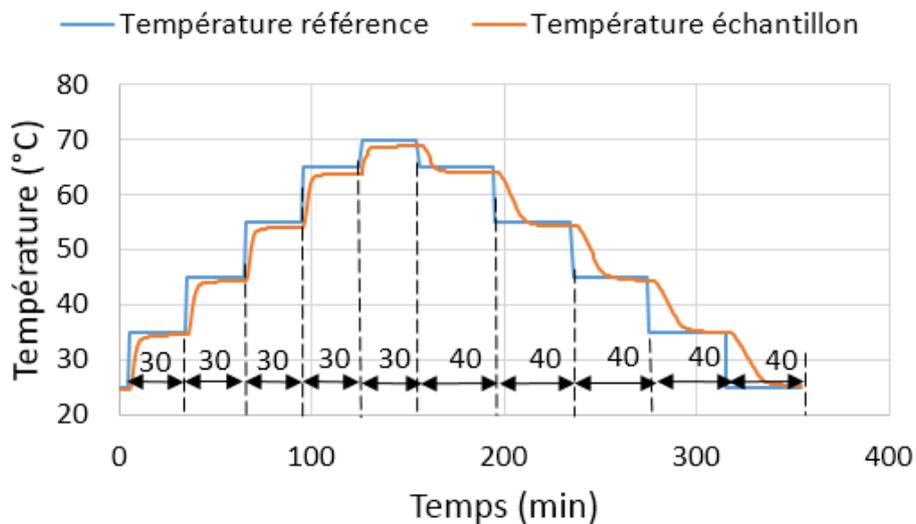


Figure III-22. Cycles de températures réalisés incluant le temps nécessaire pour une chauffe et un refroidissement de l'échantillon

La Figure III-22 montre un écart de température entre la température de consigne (température de référence) et la température de l'échantillon, mesurée par le thermocouple

(placé à proximité de l'échantillon). Cet écart est toujours positif, la température de consigne est toujours supérieure à la température atteinte par l'échantillon. Pendant la chauffe, l'échantillon n'atteint pas la température de consigne alors que pendant le refroidissement on est au-dessus de la température de consigne. Les écarts statiques restent faibles. Ils sont inférieurs à 2°C.

Pour l'essai cyclique à l'air, on va utiliser le même dispositif que celui décrit dans la partie (III.2.1). L'essai cyclique à l'air consiste à faire deux cycles : chaque cycle comporte une chauffe de 25°C à 70°C suivie par un refroidissement de 70°C à 25°C. Le deuxième cycle appliqué consiste à vérifier la reproductibilité du comportement du composite suite à la sollicitation appliquée. La chauffe et le refroidissement sont faits par l'intermédiaire d'une rampe à 2°C/min. Le refroidissement est assuré en utilisant de l'azote. Un palier de 5 min aux températures de 25°C et 70°C entre les deux cycles, a été prévu soit pour ouvrir, soit pour fermer le débit d'azote selon le cycle qui suit. D'après la Figure III-23, qui illustre la température de la consigne (Tr) et la température de l'échantillon (Ts) en fonction de la durée de l'essai, on constate que l'écart entre ces deux températures est faible.

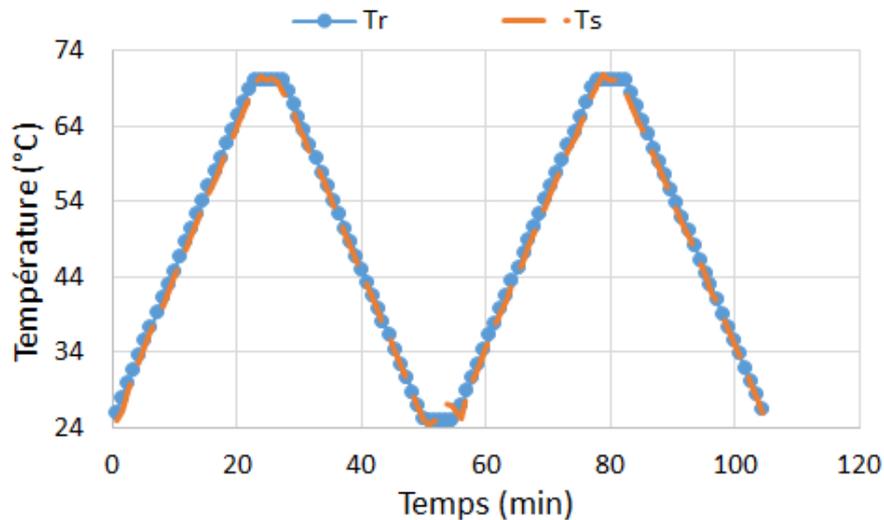


Figure III-23. Température de référence et température de l'échantillon pour l'essai DMA sec

b. Préparation des échantillons

Pour les essais cycliques, on découpe de nouveaux échantillons rectangulaires ayant les dimensions suivantes : 30 mm de longueur, 4 mm de largeur et 1,8 mm d'épaisseur. Ces dimensions ont été choisies de façon à ce que la raideur de l'éprouvette testée vérifie les mêmes conditions que pour l'essai de DMA réalisé antérieurement. Ces échantillons sont découpés à partir des échantillons parallélépipédiques provenant des tubes composites (Figure III-24).

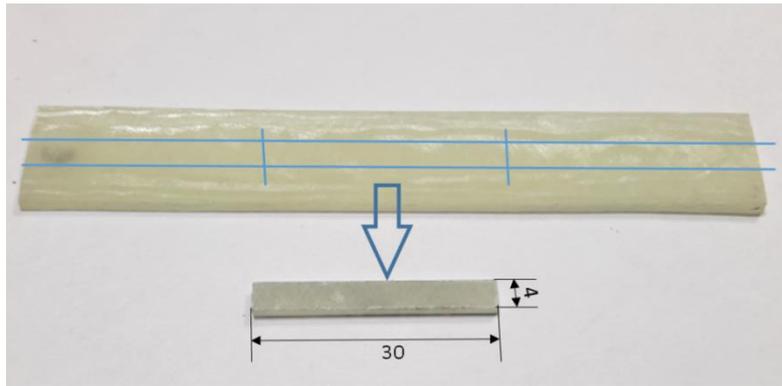


Figure III-24. Préparation des échantillons pour les essais cycliques de DMA

Dans la suite on présente les résultats obtenus lors d'un premier essai cyclique à sec suivi d'un autre essai humide sur un échantillon de verre/époxy $\pm 56^\circ$.

c. Résultats d'un premier essai cyclique à l'air suivi d'un autre essai cyclique en immersion pour un échantillon à l'état sec

La Figure III-25, présente un exemple de comparaison obtenue pour la variation du module de stockage (E') en fonction du milieu environnant : (i) à l'air et (ii) en immersion pour les deux cycles de température appliqués et pour la fréquence de 1 Hz (Figure III-25-a). Les résultats de l'évolution du module de stockage pour les autres fréquences sont similaires. Sur la Figure III-25-b, nous présentons la variation du module de stockage se produisant au cours du deuxième cycle d'immersion, pour les différentes fréquences appliquées. Les résultats sont identiques La variation du module de perte (E'') du composite verre/époxy $\pm 56^\circ$, initialement sec, en fonction du milieu environnant est présentée sur la Figure III-26. Nous choisissons de présenter cette variation uniquement pour la fréquence standard de 1 Hz. Les valeurs du module de stockage ou bien du module de perte correspond à la moyenne de ces modules sur la plage de température constante atteinte à la fin du palier de chauffe ou bien du palier de refroidissement. L'écart-type de ces valeurs, pour les différents échantillons testés, est inférieur à 100 MPa.

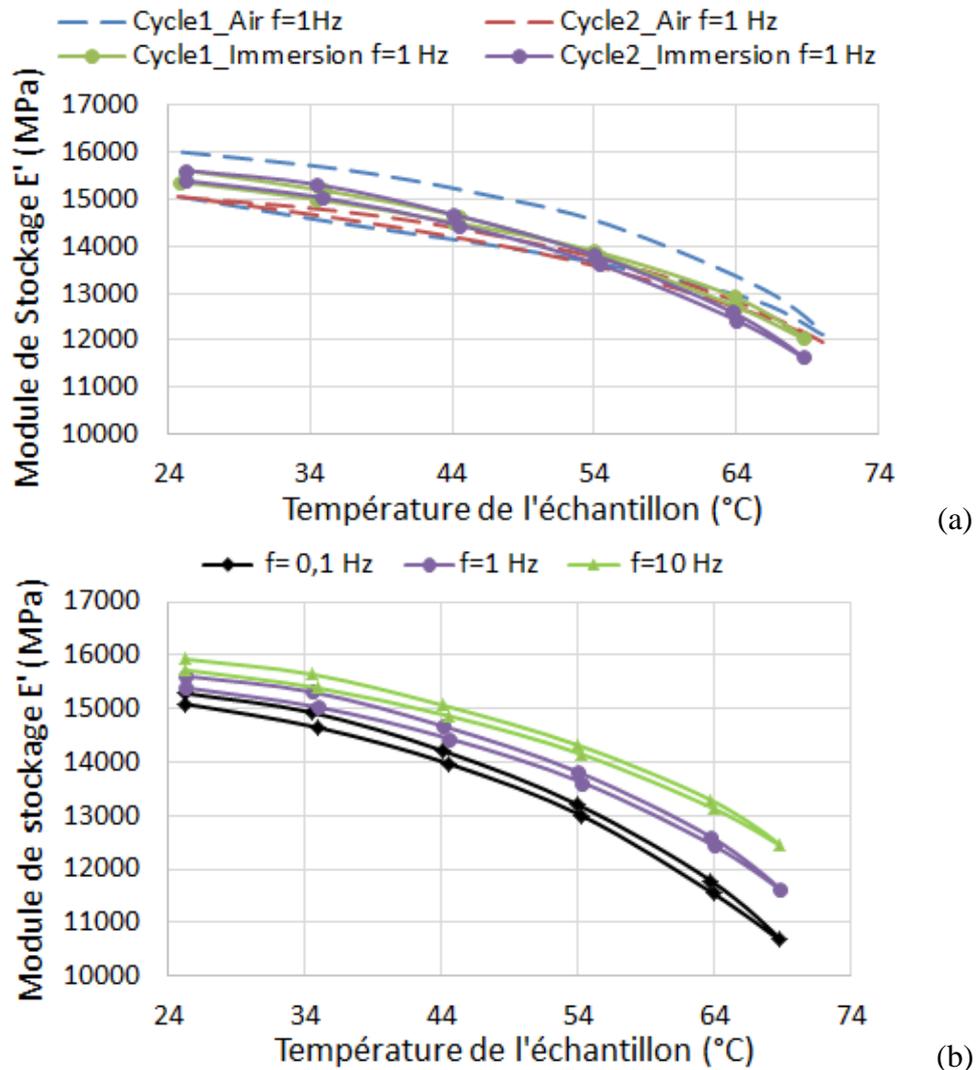


Figure III-25. (a) Variation du module de stockage E' dans un milieu à l'air et en milieu humide (immersion) pour la fréquence de 1 Hz et (b) Variation du module de stockage E' , pour le deuxième cycle en immersion, pour les trois fréquences de 0,1 Hz, 1 Hz et 10 Hz du composite verre/époxy $\pm 56^\circ$ sec

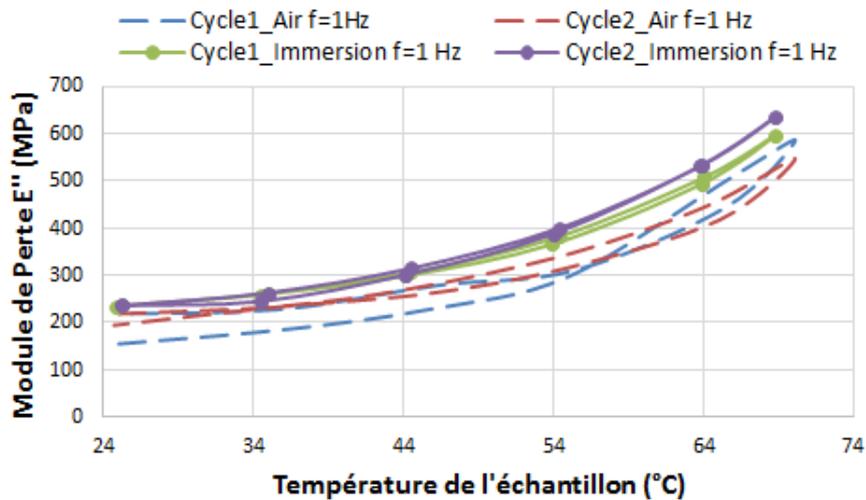


Figure III-26. Variation du module de perte E'' dans un milieu sec et en milieu humide (immersion) pour la fréquence de 1 Hz

Le Tableau III-10 présente les pertes relatives (en %), des modules de stockage pour les deux essais (air-immersion).

	Fréquences	Cycle 1			Cycle 2		
		E' à 25°C (GPa)	E' à 70°C (GPa)	Perte (%)	E' à 25°C (GPa)	E' à 70°C (GPa)	Perte (%)
Milieu sec	0,1 Hz	15,8	11,7	25,9	14,6	11,2	23,3
	1 Hz	16,0	12,1	24,4	15,0	11,9	20,6
	10 Hz	16,2	12,8	21,1	15,3	12,6	17,6
Immersion	0,1 Hz	15,0	11,2	25,3	15,3	10,7	30,1
	1 Hz	15,4	12,0	22,1	15,6	11,6	25,6
	10 Hz	15,7	12,8	18,5	15,9	12,5	21,4

Tableau III-10. Pertes du module de stockage E' en fonction des trois fréquences appliquées, en considérant pour ce calcul la phase de chauffe de chaque cycle.

D'après ces résultats, on remarque que pour les deux cycles les pertes du module de stockage sont du même ordre de grandeur. Une mesure de la masse de l'échantillon est faite à plusieurs moments durant les essais cycliques. Une première pesée est faite avant de lancer les essais cycliques de DMA, une autre après l'essai cyclique en milieu sec, afin de vérifier que l'échantillon n'a pas subi de désorption. Une dernière mesure de la masse est effectuée après l'essai cyclique en immersion pour déterminer si l'échantillon a repris de l'eau durant l'essai, qui dure 12 heures. Le Tableau III-11 présente les différents résultats de pesées.

Moment de mesure	Masse (g)
Etat initial	0,41413
Après les cycles en milieu sec	0,41403
Après les cycles en immersion	0,41432

Tableau III-11. La masse de l'échantillon à différents instants lors des essais DMA.

Les résultats du Tableau III-11 montrent, que la masse de l'échantillon ne varie pas durant les essais. D'après les résultats obtenus, la variation des modules de stockage et de perte observée sur les deux cycles présente une allure similaire et les pertes sont négligeables. On se limitera donc pour les essais suivants à l'essai cyclique en immersion, par manque d'azote.

III.2.2.2 Essais cycliques en immersion

Pour chaque angle d'enroulement ($\pm 42^\circ$, $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$) les essais en immersion sont réalisés sur deux échantillons de verre/époxy. Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus pour un échantillon de chaque angle d'enroulement.

Les résultats représentant l'évolution du module de stockage E' et du module de perte E'', pour le verre/époxy ayant l'angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$, en fonction des trois fréquences appliqués pour les essais de DMA en immersion sont présentés sur la Figure III-27. Ces courbes correspondent aux résultats obtenus pour le premier échantillon testé. Sur la Figure III-27, les résultats correspondant à la fréquence de 0,1 Hz pour les deux cycles sont représentés respectivement par les symboles (—●—, —●—). La fréquence de 1 Hz est représentée par les symboles : (— —) pour le cycle 1 et (— —) pour le cycle 2. Enfin les résultats

correspondant à 10 Hz sont représentés par : ($\text{---}\ast\text{---}$) pour le premier cycle et par ($\text{---}\ast\text{---}$) pour le deuxième cycle.

Les valeurs du module de stockage, ou bien du module de perte, correspondent à la moyenne de ces modules sur la plage de température constante atteinte à la fin du palier de chauffe ou bien du refroidissement. L'écart-type de ces valeurs, pour les différents échantillons testés, est inférieur à 100 MPa.

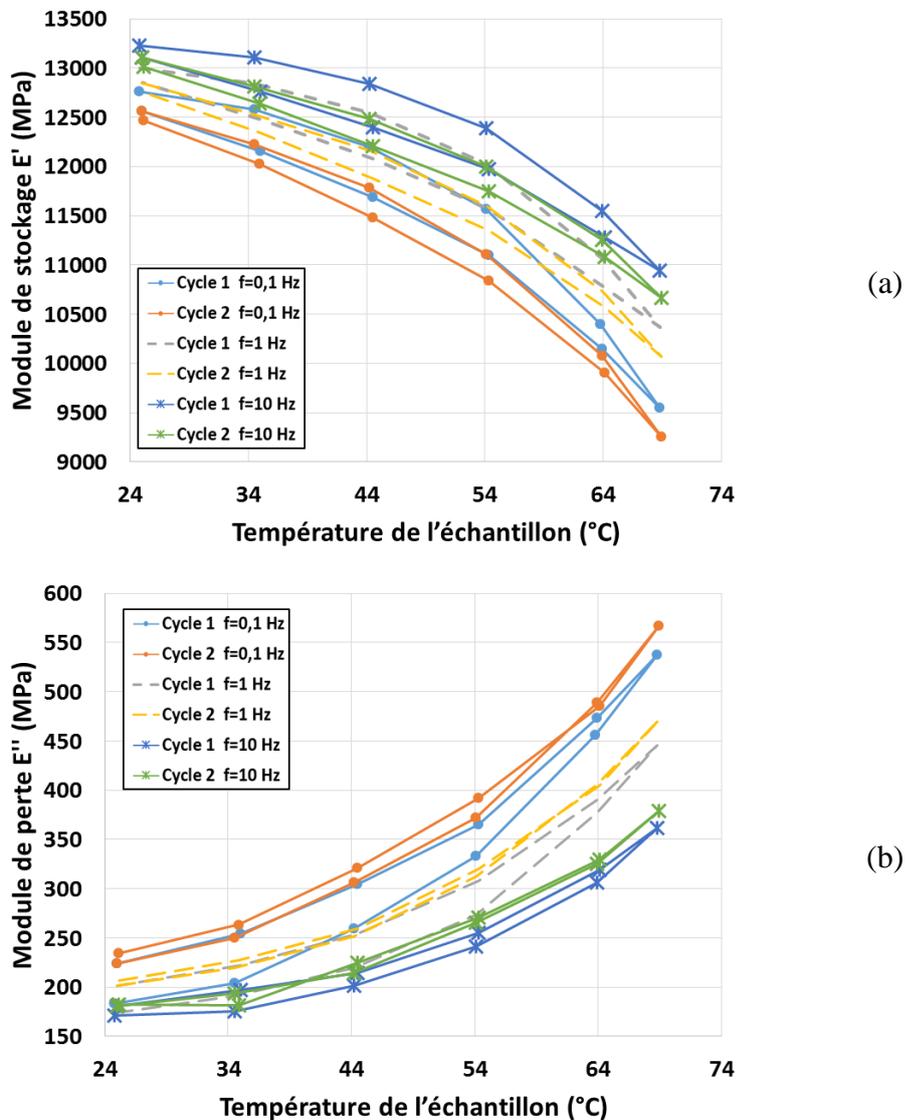


Figure III-27. Evolution : (a) du module de stockage E' et (b) du module de perte E'' en fonction de la température et des fréquences appliquées pour le composite verre/époxy $\pm 78^\circ$, suite aux essais de DMA en utilisant le bain d'immersion

Les résultats montrent, qu'à des fréquences élevées, l'évolution du module de stockage E' et du module de perte E'' gardent la même allure. A une température constante, plus la fréquence appliquée est élevée, plus la valeur du module de stockage E' est grande et plus la valeur du module de perte E'' est faible. Cela est dû au comportement viscoélastique du composite étudié et au principe d'équivalence temps-température (Ferry, 1980).

Le comportement des échantillons de verre/époxy $\pm 42^\circ$ et $\pm 56^\circ$ est semblable à celui obtenu pour le verre/époxy $\pm 78^\circ$. Pour des raisons de lisibilité des graphes, les résultats obtenus pour

les modules de perte et de stockage pour les composites verre/époxy $\pm 42^\circ$ et $\pm 56^\circ$ sont présentés seulement pour la fréquence de 1 Hz, comme illustré sur la Figure III-28.

Pour ces essais le même échantillon sera testé pour les différents états de reprise en eau.

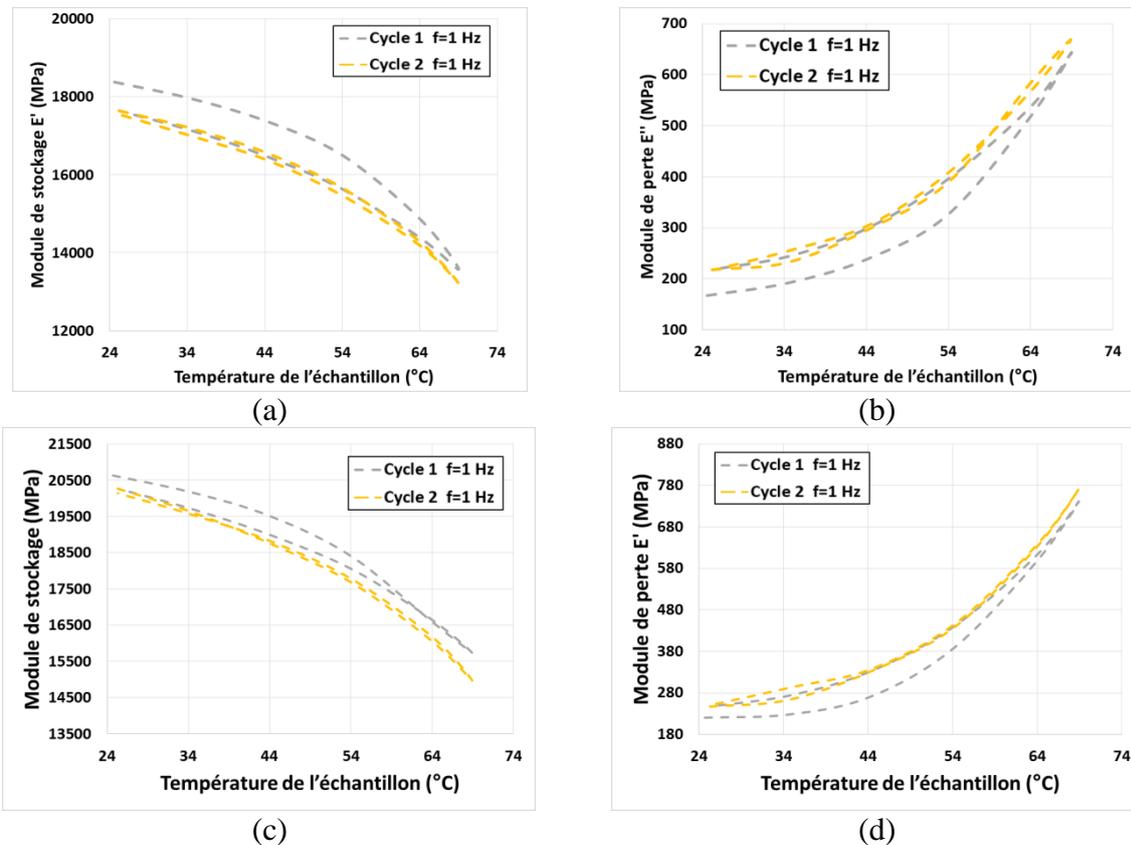


Figure III-28. Evolution du module de stockage E' et du module de perte E'' en fonction de la température et des fréquences appliquées respectivement aux composites verre/époxy $\pm 42^\circ$ (a, b) au verre/époxy $\pm 56^\circ$ (c, d) en utilisant le bain d'immersion

Le Tableau III-12 montre la moyenne des modules de stockage \bar{E}' pour deux échantillons ayant un angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$. Les modules de stockage sont déterminés pour les températures de 25°C et 70°C , aux différentes fréquences de sollicitation. Les valeurs de E' sont prises sur la phase de montée en température de chaque cycle, en raison des faibles écarts entre ces deux cycles : une perte d'environ 3 % de E' à 25°C pour le premier cycle et une perte plus faible de 1 % pour le deuxième cycle.

c	Fréquences	$\bar{E}'_{\text{Cycle 1}}$ (GPa)		$\bar{E}'_{\text{Cycle 2}}$ (GPa)		Perte de \bar{E}' (%)	
		25°C	70°C	25°C	70°C	Cycle 1	Cycle 2
$\pm 78^\circ$	0,1 Hz	14,7	11,2	14,2	11,0	23,8	22,5
	1 Hz	15,0	12,5	14,5	11,7	16,6	19,3
	10 Hz	15,2	12,6	14,8	12,3	17,1	16,9

Tableau III-12. Perte de module de stockage \bar{E}' entre 25°C et 70°C , pour les composites verre/époxy ayant les angles d'enroulement $\pm 78^\circ$.

Les pertes observées du module \bar{E}' sont du même ordre de grandeur entre les deux cycles, par contre ces pertes sont plus élevées pour la fréquence la plus faible de 0,1 Hz. En effet, les pertes observées des modules de stockage observés sur le premier et deuxième cycle de

température présentent une dépendance vis-à-vis de la fréquence de la sollicitation appliquée. Plus la fréquence est faible, plus les pertes sont importantes. Des résultats analogues sont aussi obtenus pour les échantillons de verre/époxy ayant les angles d'enroulement de $\pm 42^\circ$ et $\pm 56^\circ$ (Annexe 4).

Les résultats montrent, que le module de stockage des échantillons de verre/époxy $\pm 42^\circ$ est supérieur à celui de verre/époxy $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$: il est de l'ordre de 21 GPa, alors que pour les autres angles d'enroulement il est respectivement de 18 GPa et 15 GPa (Tableaux A4-1 et A4-2, Annexe 4). Ces valeurs sont celles obtenues à la fréquence de 1 Hz.

Les mêmes essais sont ensuite reproduits pour un état intermédiaire, correspondant à une teneur en eau macroscopique de 0,5 %, d'une part, et à l'état de saturation, d'autre part. Les échantillons ayant un angle d'enroulement de $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ ont atteint une saturation de 0,8 % alors que ceux à $\pm 42^\circ$ ont atteint une saturation de 1,2%. Nous choisissons de représenter les résultats de ces essais à la fréquence de 1 Hz, étant donné que les allures obtenues sont les mêmes pour les trois fréquences étudiées. La Figure III-29 présente l'évolution des modules de stockage obtenue lors du premier cycle à la température de 25°C. Cette température permet de visualiser l'effet de la reprise en eau sur le module de stockage. Nous rappelons que nous réalisons les essais sur les mêmes échantillons testés à l'état initial, et qu'avant la réalisation de l'essai les échantillons ont été refroidit à la température ambiante pendant 15 min.

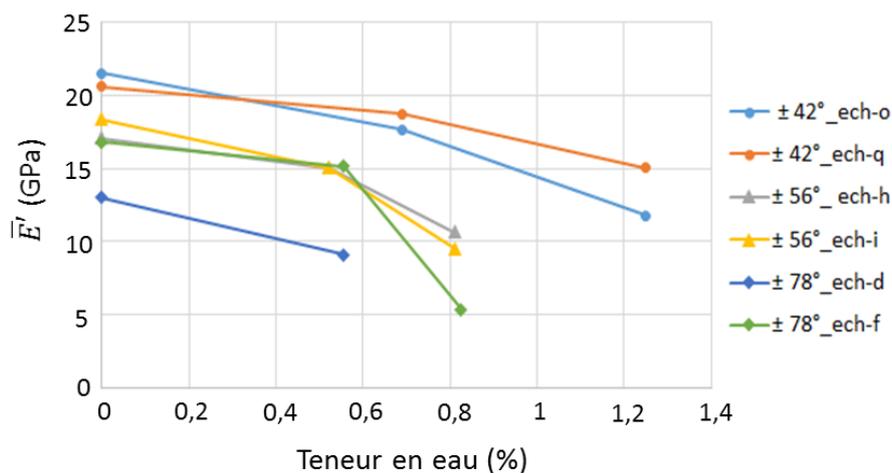


Figure III-29. Evolution de la moyenne du module de stockage en fonction de la reprise en eau pour les verre/époxy $\pm 42^\circ$, $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ à la température de 25°C au début du premier cycle

Les mêmes évolutions sont obtenues à 25°C à la fin du premier et du deuxième cycle, en raison de la réversibilité des propriétés à la fin de chaque cycle. Suite à ces résultats, un écart de 30 et 47 % est respectivement observé pour les échantillons de $\pm 42^\circ$ et $\pm 56^\circ$ entre l'état initial et l'état de saturation. Cette variation dépend de la microstructure des échantillons. Cet écart augmente pour les échantillons de $\pm 78^\circ$, il est de 68% respectivement.

Pour les échantillons ayant un angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$, une chute du module de stockage entre 24 % à 30 % est observée pour les différents états de reprise en eau, en fonction de la température. Alors que pour les autres échantillons la chute du module de stockage, en fonction de la température, augmente avec la reprise en eau. Un écart de 25 % à l'état initial sec de l'échantillon jusqu'à un écart de 45 % à l'état saturation pour l'échantillon à $\pm 56^\circ$ et une chute de 64 % du module de stockage pour l'échantillon saturé à $\pm 78^\circ$.

Le Tableau III-13 présente un exemple de variation de la moyenne du module de stockage sur les deux échantillons de verre/époxy $\pm 42^\circ$ en fonction de la reprise en eau entre l'état initial et l'état de saturation. En outre, le tableau présente la variation de la moyenne du module de stockage en fonction de la température de l'essai entre 25°C et 70°C pour la première partie du premier cycle.

Angle d'enroulement	Etats	\bar{E}' (GPa)		Ecart $25^\circ\text{-}70^\circ\text{C}$
		25°C	70°C	
$\pm 42^\circ$	Initial	21,1	16,0	24,3
	Intermédiaire	18,2	13,5	25,8
	Saturation	13,4	10,1	24,6
	Ecart-reprise en eau	36,5	36,9	

Tableau III-13. Variation de la moyenne du module de stockage pour le verre/époxy $\pm 42^\circ$ en fonction de la reprise en eau et en fonction de la température pour les différents états de reprise en eau.

Les résultats montrent que la chute du module de stockage dû à la reprise en eau, pour le verre/époxy, à saturation est supérieure à celle due à la variation de la température entre 25°C et 70°C , pour les différents états de reprise en eau. Les mêmes conclusions sont faites pour les verre/époxy $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$. Les résultats pour ces deux matériaux sont en Annexe 4.

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à caractériser les propriétés mécaniques des tubes composites verre/époxy. Des essais de chargement de pression interne avec et sans effet de fond sont utilisés pour atteindre cet objectif. Des jauges extensométriques et la corrélation d'images digitale (VIC 3D) sont utilisés pour enregistrer les déformations des tubes composites. Les résultats montrent que la réponse par jauge reste très locale, la méthode optique (VIC 3D) a révélé un état de déformation axiale et circonférentielle non homogène sur la partie étudiée en raison d'une géométrie non uniforme (variation du diamètre externe). Les essais sous pression sans effet de fond présentent des anomalies liées à la friction des joints d'étanchéité et n'ont pas été exploités pour identifier les propriétés des matériaux.

Une partie de ce chapitre a été dédiée à l'évolution des propriétés mécanique en fonction de la reprise en eau et de la température en réalisant des essais de DMA. Les résultats montrent une diminution du module de stockage accompagnée d'une augmentation de la température de transition vitreuse. Dans ce premier essai, la conservation de la teneur en eau au cours de l'essai est impossible vu les températures élevées, ce qui rend les résultats discutables. Pour cette raison, des essais cycliques, sont réalisés en DMA, en utilisant un bain d'immersion. Les résultats obtenus ont permis de caractériser la chute du module de stockage en fonction de la température et de la reprise en eau. Les propriétés mécaniques sont réversibles à la fin de chaque cycle pour les états initial et intermédiaire, alors qu'à la saturation cette réversibilité n'est pas conservée surtout pour les empilements verre/époxy $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$. Cela est dû à la chute importante des propriétés avec la reprise en eau.

III.4 Référence

ABDUL MAJID M. S., Behaviour of composite pipes under multi-axial stress. PHD thesis of Newcastle University, January 2012

AKAY M., Aspect of dynamic mechanical analysis in polymeric composites, *Composites Science and Technology*, (1993), 47 : 419-423

BARKER D.B. et FOURNEY M. E., Measuring fluid velocity with speckle patterns, *Optics Letters*, (1977), 1 : 135-137

BARRERE-TRICCA C., HALARY J.-L. et DAL MASSO F., Relationship between epoxy resin properties and weepage of glass-reinforced filament-wound pipes, *Oil & Gas Science and Technology_Rev. IFR*, (2002), 57 : 169-175

BERKETIS K. et TZETZIS D., Long-term water immersion aging characteristics of GFRP composites, *Journal of materials science*, (2009), 44 : 3578-3588

BOUKHOULDA B.F., ADDA-BEDIA E. et MADANI K., The effect of fiber orientation angle in composite materials on moisture absorption and material degradation after ageing, *Composite structures*, (2006), 27 : 406-418

FERRY J. D., Viscoelastic properties of polymers, John Wiley & Sons, 3ème édition, New York, 1980

FREDJ N., COHENDOZ S., FEAUGAS X. et TOUZAIN S., Some consequences of saline solution immersion on mechanical behavior of two marine epoxy-based coatings, *Progress in Organic Coatings*, (2010), 69 : 82-91

HA S. K. et JEONG J. Y., Effects of winding angles on through-thickness properties and residual strains of thick filament wound composite rings, *Composites Science and Technology*, (2005), 65 : 27-35

JONES M. L. C. et HULL D., Microscopy of failure mechanisms in filament-wound pipe, *Journal of Materials Science*, (1979), 14 : 165-174

LI G., LEE-SULLIVAN P., THRING R. W., Determination of activation energy for glass transition of an epoxy adhesive using dynamic mechanical analysis, *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*, (2000), 60 : 377-390

MAKEEV A., HE Y., CARPENTIER P. et SHONKWILER B., A method for measurement of multiple constitutive properties for composite materials, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (2012), 43 : 2199-2210

MENARD K., Dynamic mechanical analysis: a practical introduction. Boca Raton, FL, USA: CRC Press; 1999

ROHMER E., Caractérisation et modélisation mécanique de tubes composites sicf/sic. Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, soutenue 2013

PETERS W. H. et RANSON W. F., Digital imaging techniques in experimental stress analysis, *Optical Engineering*, (192), 21 : 427-431

- SALEH M. N., YUDHANTO A., POTLURI P., LUBINEAU G. et SOUTIS C.**, Characterising the loading direction sensitivity of 3D woven composites: Effect of z-binder architecture, *Composites: Part A*, (2016), 90 : 577-588
- SUTTON M. A., McNEILL S. R., HELM J. D. et CHAO Y. J.**, Advances in two-dimensional and three dimensional computer vision, *Photomechanics*, (1999), Rastogi P. K. (eds.), Springer-Verlag, Berlin
- SUTTON M. A., WOLTERS W. J., PETERS W. H., RANSON W. F. et MCNEILL S. R.**, Determination of displacements using an improved digital correlation method, *Image and Vision Computing*, (1983), 1 : 133-139
- XIAN G. et KARBHARI V. M.**, Segmental relaxation of water-aged ambient cured epoxy, *Polymer Degradation and Stability*, (2007-a), 92 : 1650-1659
- XIAN G. et KARBHARI V. M.**, DMTA based investigation of hygrothermal ageing of an epoxy system used in rehabilitation, *Journal of Applied Polymer Science*, (2007-b), 104 : 1084-1094
- ZAFAR A., BERTOCCO F., SCHJODT-THOMSEN J. et RAUHE J.C.**, Investigation of long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites, *Composites Science and Technology*, (2012), 72 : 656-66
- ZHOU J. et LUCAS J. P.**, Hygrothermal effects of resin. Part II: variations of glass transition temperature, *Polymer*, (1999), 40 : 5513-5522

Chapitre IV – Expériences sur anneaux, éprouvettes droites et tubes

Table des matières

IV.1	Essais de vieillissement sur anneaux.....	121
IV.1.1	Préparation et conditionnement des échantillons.....	122
IV.1.2	Conditions de vieillissement.....	126
IV.1.3	Suivi gravimétrique.....	128
IV.1.4	Résultats.....	128
IV.1.4.1	Effet des contraintes résiduelles (échantillons verre/époxy).....	128
IV.1.4.2	Effet de la microstructure (échantillon carbone/époxy).....	133
IV.2	Essais sur éprouvettes droites.....	135
IV.2.1	Objectifs.....	135
IV.2.2	Echantillons testés et conditions de vieillissement.....	136
IV.2.3	Résultats du suivi gravimétrique.....	136
IV.2.4	Discussion.....	137
IV.3	Essai de vieillissement sur tubes sous pression.....	139
IV.3.1	Suivi de la désorption des anneaux issus des tubes neufs.....	140
IV.3.2	Suivi indirect de la reprise en eau des tubes.....	141
IV.3.3	Discussion.....	144
IV.4	Conclusion.....	144
IV.5	Références.....	146

On présente ici trois campagnes expérimentales qui visent à caractériser le comportement diffusif du matériau composite en immersion. La première série d'essais porte sur des anneaux L'effet de la température est étudié en immersion et l'ensemble des résultats sera exploité dans le chapitre V pour identifier les lois de diffusion et évaluer la pertinence de la loi d'Arrhenius. La deuxième série d'essais concerne des éprouvettes plates et minces destinées à caractériser les coefficients de dilatation hygroscopiques du matériau. Un suivi de la diffusion est présenté ici. La troisième série d'essais concerne des tubes sollicités à différentes pression et placés en immersion à une seule température. On cherche à identifier un éventuel couplage chargement-diffusion.

Pour chaque série d'essais, les échantillons et les conditions de vieillissement, puis les résultats du suivi gravimétrique sont rapportés.

IV.1 Essais de vieillissement sur anneaux

Les anneaux ont été choisis pour plusieurs raisons : Ils sont simples à découper dans les tubes, présentent une masse et un encombrement compatibles avec les moyens de pesage et d'immersion disponibles au laboratoire et ils offrent l'opportunité de révéler une partie des contraintes internes de fabrication puis un gonflement hygroscopique. La Figure IV-1 résume la méthodologie appliquée pour cette partie expérimentale.



Figure IV-1. Méthodologie de la partie expérimentale

Le vieillissement a été effectué par immersion dans de l'eau déminéralisée. Dans la littérature, des essais de vieillissement, réalisés avec de l'eau déminéralisée, montrent que cette eau constitue un milieu parfois plus agressif que l'eau de mer pour les polymères et leurs composites (Loos et Springer, 1979 ; Zafar et al., 2012 ; Deroiné et al., 2014).

Nous décrirons, dans la suite, la préparation des échantillons pour les essais de vieillissement. On présentera également les conditions de vieillissement, par immersion, des échantillons à température contrôlée. Les cinétiques d'absorption pour les deux types de composites à base de fibres de verre et de carbone étudiés seront caractérisées.

IV.1.1 Préparation et conditionnement des échantillons

Les matériaux de ce projet de recherche nous ont été livrés sous la forme de tubes de trois mètres de longueur. La géométrie choisie pour les éprouvettes est celle d'un anneau car il est ainsi facile de disposer d'un grand nombre d'échantillons issus des différents tubes composites. Des anneaux de 25 mm de longueur sont découpés dans les tubes composites verre/époxy et carbone/époxy avec une tronçonneuse. Après la découpe, les bords de l'anneau n'ont pas été protégés. Afin de rectifier les surfaces de découpe, les anneaux ont été polis avec des papiers de polissage en commençant par les feuilles abrasives à gros grains (P200) et en terminant par ceux à grains plus fins (P4000). Un polissage de finition a été effectué à la poudre d'alumine. Les anneaux obtenus ont une longueur L de 25 mm, une épaisseur e de 2,5 mm, un rayon interne a de 23,5 mm et un rayon externe b de 26 mm (Figure IV-2).

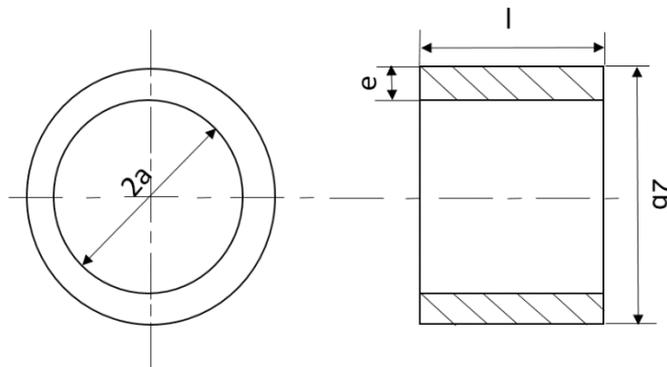


Figure IV-2. Dimensions de l'anneau

Un autre objectif de cette campagne expérimentale est d'étudier les effets des contraintes résiduelles de fabrication sur la réponse des échantillons à des conditions de vieillissement. Afin d'explorer l'incidence de ce paramètre, il a été décidé de reproduire les campagnes d'essais sur deux lots d'échantillons : (i) des échantillons bruts (avec contraintes résiduelles) et (ii) des échantillons libérés de ces contraintes. Parmi les méthodes de libération des contraintes résiduelles (Chapitre I), on choisit la méthode de découpe radiale. Cette méthode est simple à mettre en œuvre, puisque l'utilisation d'une tronçonneuse est suffisante (Figure IV-3). D'autre part, la découpe radiale est relativement rapide. A l'inverse, les autres méthodes possibles pour la libération des contraintes résiduelles, présentées dans le chapitre de bibliographie, sont souvent non seulement complexes, mais aussi longues à mettre en œuvre. De plus, elles requièrent la plupart du temps un équipement d'usinage important ainsi que le sacrifice d'un grand volume de matière.

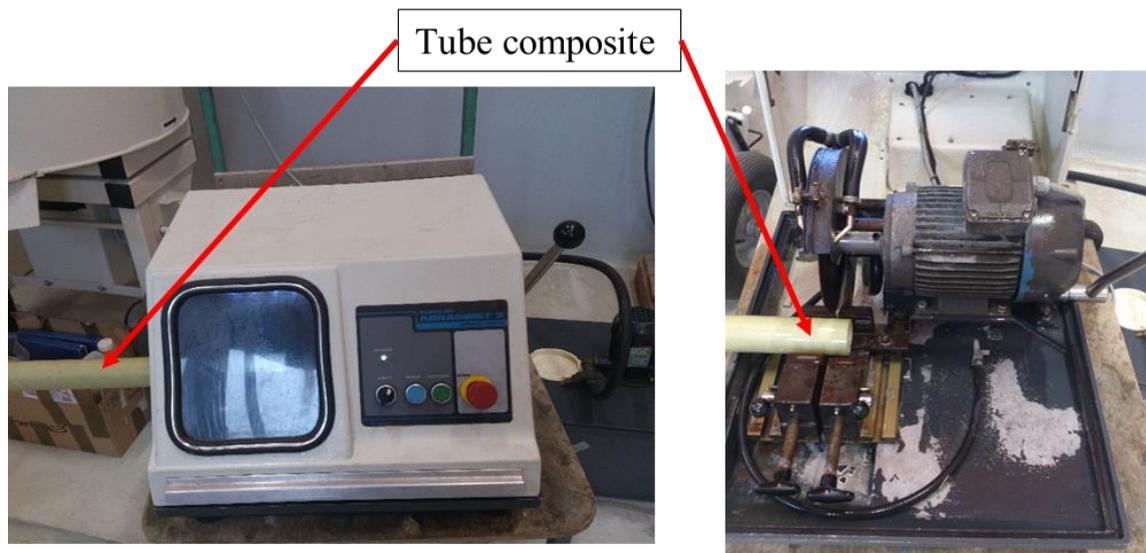


Figure IV-3. Tronçonneuse utilisée pour la découpe des échantillons

La moitié des anneaux sont ouverts radialement par sciage, dans le but de libérer les contraintes résiduelles de fabrication (Figure IV-4). Après découpe, les anneaux ont tendance à se refermer. En effet, la découpe libère le moment de flexion interne, qui équilibre les contraintes circonférentielles dans les plis (Casari et al., 2006 ; Kim et Lee, 2007). Il faut veiller à usiner une quantité suffisante de matière pour éviter un contact entre les deux bords découpés.

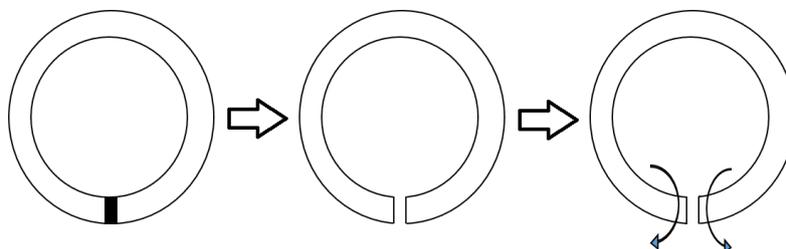


Figure IV-4. Principe de découpe des anneaux pour libérer les contraintes résiduelles

A la fin de la préparation des échantillons, on dispose donc de deux séries d'anneaux. Des anneaux fermés, avec contraintes résiduelles, et des anneaux ouverts, libérés des contraintes résiduelles. L'ensemble de ces anneaux est ensuite conditionné dans une salle climatisée à 23°C et 50 % HR avant de lancer les essais de vieillissement. Durant cette période de conditionnement, deux suivis ont été réalisés : (i) le suivi de la masse des échantillons et (ii) le suivi de l'évolution du diamètre intérieur des anneaux. Le suivi de masse est nécessaire afin de garantir un état initial des échantillons caractérisé par un champ de teneur en eau dans l'épaisseur uniforme. La Figure IV-5 présente un exemple de suivi de la masse des six échantillons (anneaux fermés, AF et anneaux ouverts, AO) de verre/époxy ayant l'angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$. Le Tableau IV-1 récapitule la moyenne des teneurs en eau absorbées par les douze anneaux (six ouverts et six fermés) des deux types de composites étudiés pour les différents angles d'enroulement. Pour les échantillons de carbone/époxy cette teneur

correspond à la différence entre la masse au début des essais de conditionnement et la masse relevée avant de mettre les échantillons en conditions de vieillissement.

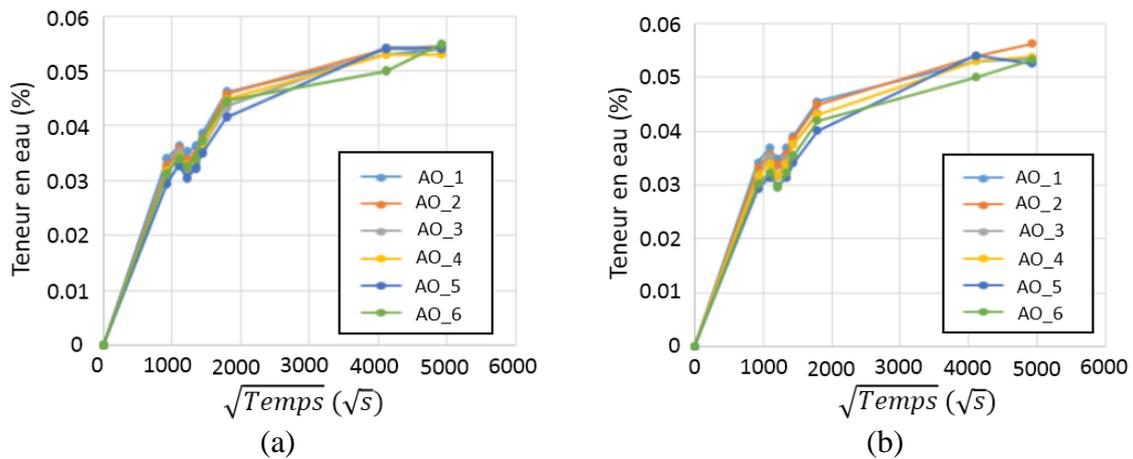


Figure IV-5. Suivi de masse des anneaux (a) ouverts et (b) fermés de verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$ durant la phase de conditionnement

	Angle d'enroulement	Teneur moyenne en eau (%)
Verre/époxy	$\pm 42^\circ$	0,060
	$\pm 56^\circ$	0,054
	$\pm 78^\circ$	0,054
Carbone/époxy	$\pm 42^\circ$	0,059
	$\pm 56^\circ$	0,053
	$\pm 78^\circ$	0,054

Tableau IV-1. Teneur moyenne en eau absorbée par les lots d'anneaux des deux types de composites et pour les différents angles d'enroulement.

Les résultats montrent, que durant toute cette durée de conditionnement la reprise en eau des échantillons est très faible : elle est inférieure à 0,1 %, ce qui nous autorise à considérer que les échantillons présentent déjà un champ de teneur en eau presque uniforme dans l'épaisseur, à l'instant initial. Après libération des contraintes résiduelles, un suivi sur une durée d'un mois de l'évolution du diamètre intérieur des anneaux en verre/époxy et carbone/époxy a été réalisé (Figure IV-7). La mesure était effectuée toujours sur les mêmes trois positions différentes, par un pied à coulisse (Figure IV-6).



Figure IV-6. Mesures du diamètre intérieur au pied à coulisse

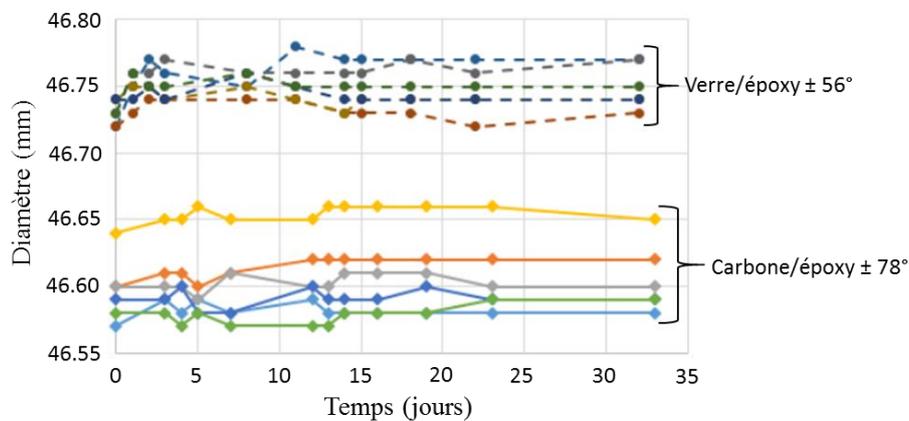


Figure IV-7. Evolution du diamètre interne des anneaux et mise en évidence du phénomène de relaxation des échantillons de verre/époxy, dans les premiers jours après la découpe

Sur la Figure IV-7, nous avons choisi de représenter les mesures effectuées sur six anneaux ouverts de verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 56^\circ$ et sur six anneaux de carbone/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$. L'évolution du diamètre interne est représentée respectivement par les symboles (\bullet ; \blacklozenge) pour les anneaux de verre/époxy et de carbone/époxy. L'évolution du diamètre intérieur des anneaux composites met en évidence, dans un premier temps, la libération des contraintes résiduelles d'élaboration. Celle-ci se produit en effet rapidement après découpe radiale (à $t = 0$). On constate que les anneaux de verre/époxy et de carbone/époxy se referment. Ensuite les anneaux présentent une faible variation du diamètre interne qui se termine par se stabiliser avec le temps lors des essais de conditionnement.

IV.1.2 Conditions de vieillissement

La température joue un rôle prépondérant sur la vitesse de diffusion de l'eau dans le polymère. Dans les applications sous-marines, elle est d'environ 4°C (Choqueuse et al., 2013) pour une profondeur d'eau supérieur à 3 Km. Cependant, pour des raisons liées à la durée de l'étude, limitée dans le contexte de la thèse, nous avons choisi de recourir à du vieillissement accéléré.

Des mesures préliminaires en DSC (Differential Scanning Calorimetry) réalisés sur des prélèvements de résine époxy à la surface des tubes ont fourni une température de transition vitreuse d'environ 120°C. Ainsi on a choisi des températures de vieillissement de 23°C, 45°C et 70°C. La température la plus élevée est inférieure de 50°C à la température de transition vitreuse. Le vieillissement à 45°C et 70°C est réalisé dans des bains thermostatés. Les anneaux subissant un vieillissement par immersion à 23°C sont, quant à eux, placés dans une salle climatisée, maintenue à 23°C. La Figure IV-8, montre les différents dispositifs de vieillissement mis en œuvre dans le cadre de cette étude. L'eau contenue dans ces bacs est renouvelée chaque semaine, afin d'éviter la variation du *pH* du milieu de vieillissement et la prolifération d'organismes vivants dans l'eau stagnante.



(a)

(b)

(c)

Figure IV-8. Différents dispositifs pour le vieillissement des anneaux composites à (a) 23°C, (b) 45°C et (c) 70°C

Chaque condition expérimentale est appliquée à deux types d'anneaux (fermés et ouverts) pour les différents angles d'enroulement des composites de verre/époxy et de carbone/époxy (Tableau IV-2).

Température de vieillissement	Nombre d'anneaux	
	Ouverts	Fermés
23°C	2	2
45°C	2	2
70°C	2	2

Tableau IV-2. Conditions d'essais pour les échantillons ouverts et les échantillons fermés découpés au sein des tubes composites verre/époxy et carbone/époxy.

L'emploi des bains thermostatiques, ainsi que la mise en place d'un bac dans une salle climatisée, permettent de considérer l'hypothèse d'un vieillissement isotherme. Cette

hypothèse est vérifiée par un suivi de la température d'immersion durant toute l'étude, à l'aide d'un capteur de température avec une précision à 0,1°C (Figure IV-9).

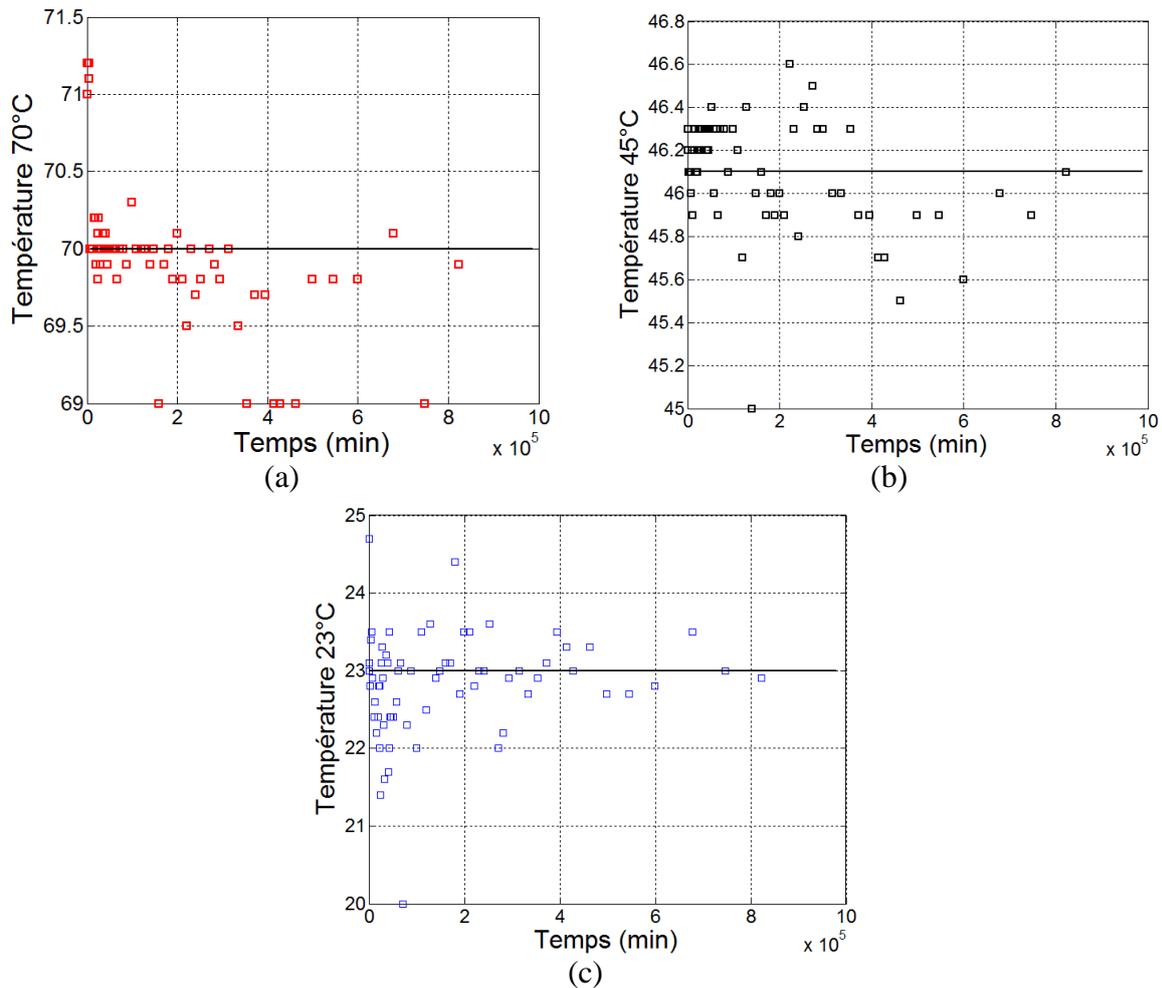


Figure IV-9. Suivi de la température des bacs régulés à (a) 70°C, (b) 45°C et (c) 23°C

On observe une faible variation des températures au cours des essais. La valeur moyenne de la température des bacs a été évaluée à 22,8°C, 46,1°C et 69,9°C, respectivement pour l'eau régulée à 23°C, 45°C et 70°C. Les écarts-types des séries de mesure des températures obtenues sur les bacs régulés à 23°C, 45°C et 70°C valent respectivement 0,68, 0,26 et 0,48°C. Les moyennes et les écart-types ainsi obtenus permettent de valider l'hypothèse d'un vieillissement isotherme. Une récapitulation de ces données statistiques est présentée dans le Tableau IV-3.

Température (°C)	23	45	70
Moyenne (°C)	22,8	46,1	69,9
Ecart-type (°C)	0,68	0,26	0,48
Etendue (°C)	4,7	1,6	2,2

Tableau IV-3. Etude statistique des températures de vieillissement.

IV.1.3 Suivi gravimétrique

Un suivi gravimétrique est effectué pour quantifier la cinétique de diffusion de l'eau par les anneaux composites. L'eau absorbée, et stockée, dans les anneaux composites, modifie la masse de ces derniers. Le suivi gravimétrique est une méthode non destructive, qui consiste à mesurer l'évolution de la masse des échantillons au cours de temps à des intervalles réguliers sur la période d'immersion. Ce suivi gravimétrique est assuré en utilisant une balance analytique Sartorius MC BA 100 de résolution 0,1 mg, suivant la norme NF EN ISO 62.

La teneur en eau globale C_{exp} , absorbée par le matériau composite est obtenue expérimentalement, en connaissant la masse initiale de l'échantillon, m_0 , et sa masse à un instant t , que l'on notera m_t , par l'expression classique (IV.1) :

$$C_{\text{exp}} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (\text{IV.1})$$

Au moment de la mesure de la masse, les anneaux de verre/époxy et de carbone/époxy, vieillis à 45°C et 70°C, sont retirés des conditions de vieillissement et sont refroidis dans un bac contenant de l'eau déminéralisée conditionnée à la température ambiante. Ce refroidissement est nécessaire, afin d'assurer que tous les échantillons se trouvent aux mêmes conditions de mesure, étant donnée la différence entre la température de vieillissement et la température de mesure (généralement la température ambiante). Le refroidissement est maintenu pendant 15 minutes (NF EN ISO 62).

Les anneaux refroidis et ceux vieillis à 23°C sont ensuite essuyés à l'aide d'un papier absorbant, afin d'éliminer l'excès d'eau présent à la surface, qui pourrait fausser la mesure. Les échantillons sont ensuite pesés et de nouveau replacés dans leurs conditions de vieillissement habituelles.

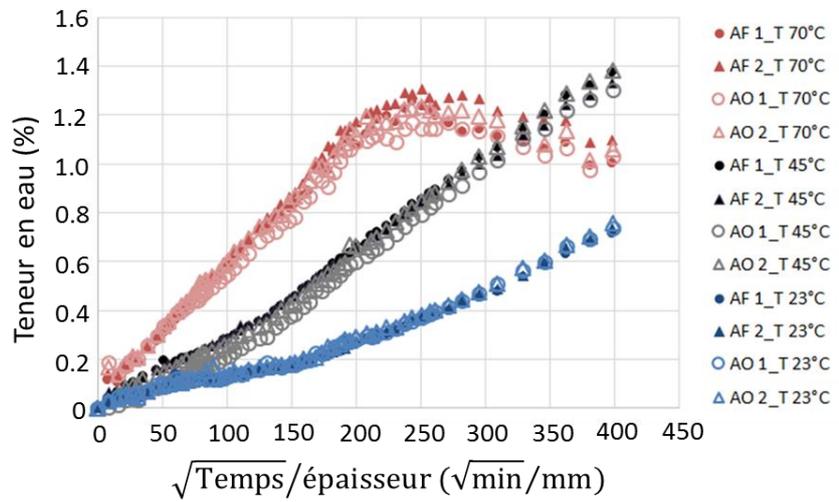
IV.1.4 Résultats

La représentation classique de la courbe de sorption consiste à tracer la teneur en eau macroscopique C , absorbée par le matériau, obtenue expérimentalement, en fonction de la racine carrée du temps (\sqrt{t}). Suivant l'allure de la courbe, on peut identifier la loi de diffusion modèle qui devrait reproduire au mieux les points de la cinétique expérimentale.

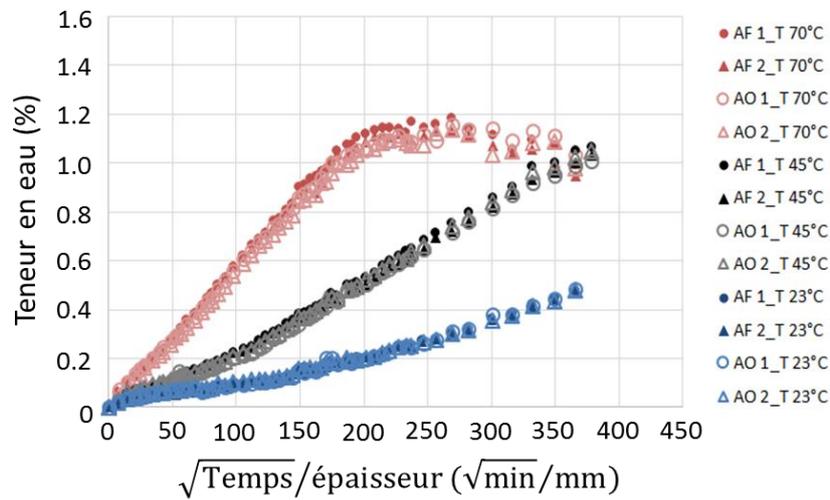
IV.1.4.1 Effet des contraintes résiduelles (échantillons verre/époxy)

La Figure IV-10 montre la reprise en eau des anneaux composites verre/époxy, ouverts et fermés, pour les différentes conditions de vieillissement, en fonction de la racine carrée du temps. Sur cette figure les anneaux fermés (AF) et les anneaux ouverts (AO) sont respectivement représentés par les symboles (● ; ▲ ; ○ ; ▲). La couleur des symboles donne la correspondance avec la température de vieillissement : (i) bleu foncé et bleu clair pour les anneaux vieillis à 23°C, (ii) noir et gris pour les anneaux vieillis à 45°C et (iii) rouge foncé et

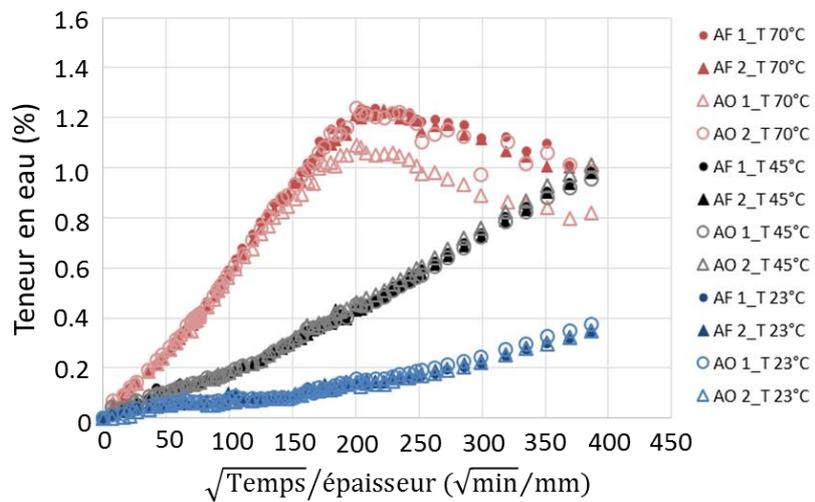
rouge clair pour les anneaux vieillis à 70°C. Les couleurs foncées correspondent aux AF et les couleurs claires pour les AO.



(a)



(b)



(c)

Figure IV-10. Evolution de la cinétique de diffusion des anneaux composites verre/époxy ouverts et fermés ayant les angles d'enroulement : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$

Les résultats expérimentaux du suivi gravimétrique périodique de ces anneaux composites montrent une influence très nette de la température sur la cinétique de diffusion de l'eau, conformément à de nombreux travaux publiés dans la littérature (Choqueuse et al., 1997 ; Mercier, 2006).

La reprise en eau des anneaux ouverts, libérés des contraintes résiduelles de fabrication, présentent la même allure que celle des anneaux fermés, avec contraintes résiduelles, pour les différentes conditions de vieillissement, surtout dans la partie transitoire (partie linéaire). Les anneaux vieillis à 45°C et 23°C, n'ont pas encore atteint la saturation. Les anneaux de verre/époxy ayant les angles d'enroulement de $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ ont une teneur en eau qui s'approche de celle atteinte par les anneaux vieillis à 70°C. Cependant, les anneaux ayant l'angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$ vieillis à 45°C ont pour le moment une teneur en eau qui dépasse la valeur maximale de teneur en eau absorbée par les anneaux vieillis à 70°C. La cinétique d'absorption des anneaux verre/époxy vieillis à 70°C pour les trois différents angles d'enroulement, présente la même allure. Cette reprise en eau, qui est linéaire au début du processus, est suivie d'un état de saturation atteint après 9 mois de vieillissement. Après cette plage de saturation, une diminution apparente de cette reprise en eau est observée. On remarque que celle-ci est plus prononcée pour les anneaux ayant l'angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$. Cela correspond à une perte de masse, qui est due à la dégradation de la surface interne des anneaux composites. Cette dégradation pourrait correspondre à un phénomène d'arrachement de fibre de verre de cette surface, qui a été observé pendant les essais de vieillissement (Figure IV-11).



Figure IV-11. Dégradation de la surface intérieure des anneaux verre/époxy : (a) fermés et (b) ouverts

A partir des cinétique de diffusion on remarque un changement de pente de la diffusion pour les anneaux vieillis à 45°C entre 100 et 150 $\sqrt{\text{min}} / \text{mm}$ et 23°C entre 150 et 200 $\sqrt{\text{min}} / \text{mm}$. Ce phénomène est plus prononcé pour les verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$. A partir de ce point de changement de pente la diffusion devient plus rapide. Pour une meilleure explication de ce phénomène, une observation MEB de cet échantillon est faite comme illustrée dans la Figure IV-12. A partir de cette figure les échantillons de verre/époxy

ayant un angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$ présente des porosités qui sont localisés plutôt du côté du rayon interne. La présence des fibres, qui forment des barrières devant la reprise en eau peut ralentir la diffusion de l'eau en premier temps et donc ensuite l'eau arrive aux porosités. La microstructure non uniforme peut vérifier cet effet de changement de pente pendant le phénomène de reprise en eau des composites.

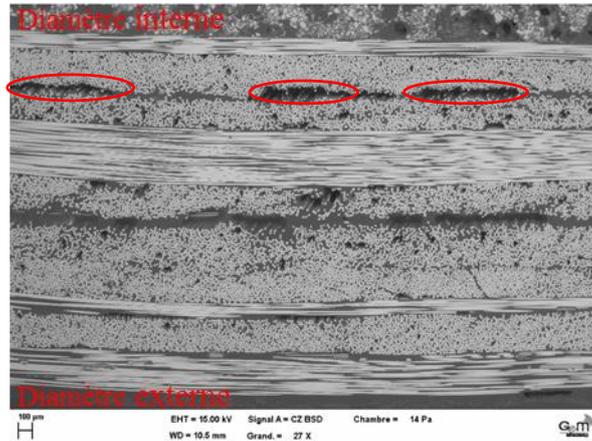


Figure IV-12. Observation MEB du verre/époxy $\pm 42^\circ$ qui montre la présence des porosités du coté du rayon interne

La relaxation des contraintes résiduelles de fabrication ne semble donc pas affecter le phénomène d'absorption de l'humidité. On notera, que les anneaux ouverts présentent deux petites surfaces supplémentaires d'échange avec le milieu environnant : il s'agit des surfaces obtenues suite à la découpe. Un calcul des surfaces d'un anneau ouvert, en contact direct avec le milieu environnant est donné par les formules suivantes :

$$S_{découpe} = 2Le \quad (IV.2)$$

$$S_{base} = 2\pi(b^2 - a^2) - 2e.e_{outil\ découpe} \quad (IV.3)$$

$$S_{Latéraleext} = (2\pi b - e_{outil\ découpe})L \quad (IV.4)$$

$$S_{Latéralint} = (2\pi a - e_{outil\ découpe})L \quad (IV.5)$$

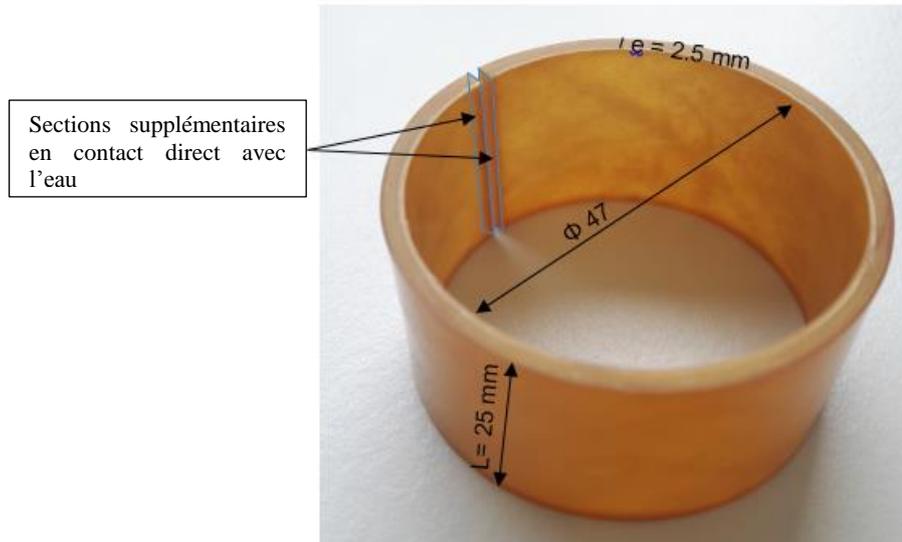


Figure IV-13. Dimensions d'un anneau ouvert. Mise en évidence des frontières supplémentaires avec le milieu diffusif

L est la longueur de l'anneau (25 mm), e est l'épaisseur de l'anneau (2,5 mm), b et a sont respectivement le rayon extérieur et le rayon intérieur de l'anneau, et $e_{\text{outil découpe}}$ représente l'épaisseur de l'outil de découpe, qui est de 1,5 mm.

La section totale en contact direct avec l'eau est donnée par l'équation (IV.6) :

$$S = S_{\text{découpe}} + S_{\text{base}} + S_{\text{Latéraleext}} + S_{\text{Latéralint}} \quad (\text{IV.6})$$

On peut donc conclure que les sections de découpe constituent, en valeur relative, seulement 1,5 % de la surface totale en contact direct avec de l'eau $\left(\frac{S_{\text{découpe}}}{S} \right)$ (Figure IV-13).

Au cours des essais de vieillissement, on a constaté un changement de couleur de la matrice époxy des anneaux vieillis à 45°C et 70°C. La couleur de ces anneaux était jaune transparente au début de vieillissement. Ils brunissent légèrement après six mois de vieillissement. Les anneaux vieillis à 70°C présentent une couleur marron opaque après deux ans de vieillissement. De tels changements de couleur de la résine durant un vieillissement hygroscopique ont déjà été rapportés, notamment dans les travaux de (Mercier, 2006 ; Brun, 2009 ; Tual, 2015 ; Yan et Chouw, 2015). Ce changement de couleur est bien visible sur les anneaux de verre/époxy (Figure IV-14). Rien de tel n'est par contre décelable, ni à l'examen des anneaux de carbone/époxy, ni des anneaux de verre/époxy vieillis à 23°C. Cependant, la coloration noire initiale très prononcée des échantillons renforcés par des fibres de carbone masque tout changement éventuel de teinte ultérieur. Il n'est donc pas du tout exclu que le phénomène à l'origine du changement de couleur de la résine des composites verre/époxy se produise également dans le cas des composites carbone/époxy, d'autant plus que les deux composites ont été fabriqués à partir de la même résine. Selon (Mercier, 2006 ; Brun, 2009 ;

Yan et Chouw, 2015), ce changement de couleur peut être attribué aux températures d'immersion élevées, qui modifient les propriétés chimiques : il pourrait notamment s'agir d'une réorganisation moléculaire induite par la scission des chaînes polymères de la matrice (Paul et al., 2005). Cette modification chimique du matériau peut avoir des conséquences sur les propriétés physiques de la matrice, ce qui peut conduire à l'abaissement de la température de transition vitreuse, ou à un endommagement. Toutes ces raisons restent des hypothèses, et il faut approfondir les études pour mieux comprendre le ou les mécanismes à l'origine de ce changement de couleur ainsi que les conséquences sur la durabilité du matériau.

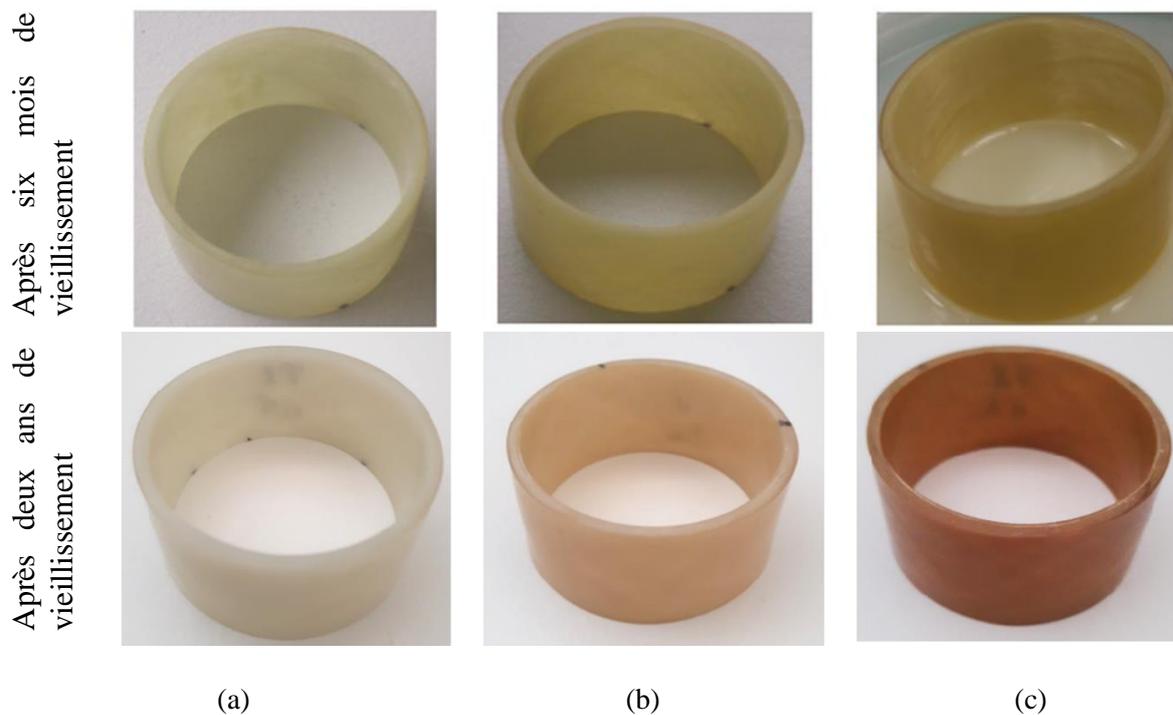
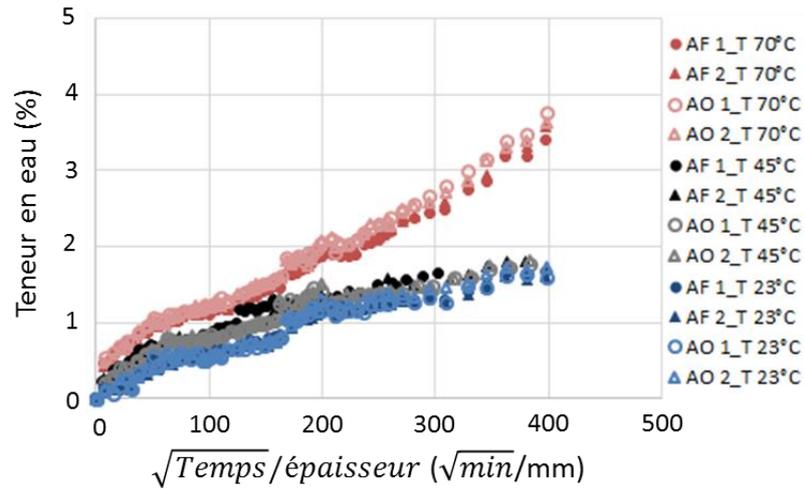


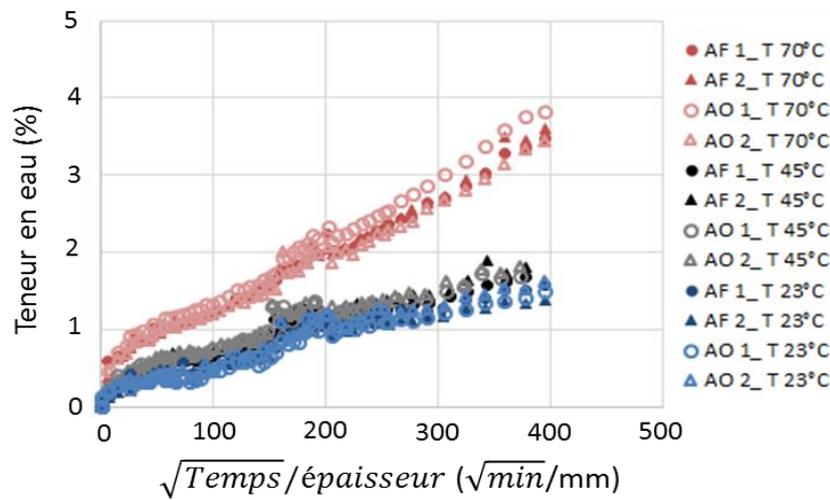
Figure IV-14. Variation de la couleur des anneaux composites verre/époxy suivant la température de vieillissement : (a) 23°C, (b) 45°C et (c) 70°C après six mois et après deux années, respectivement

IV.1.4.2 Effet de la microstructure (échantillon carbone/époxy)

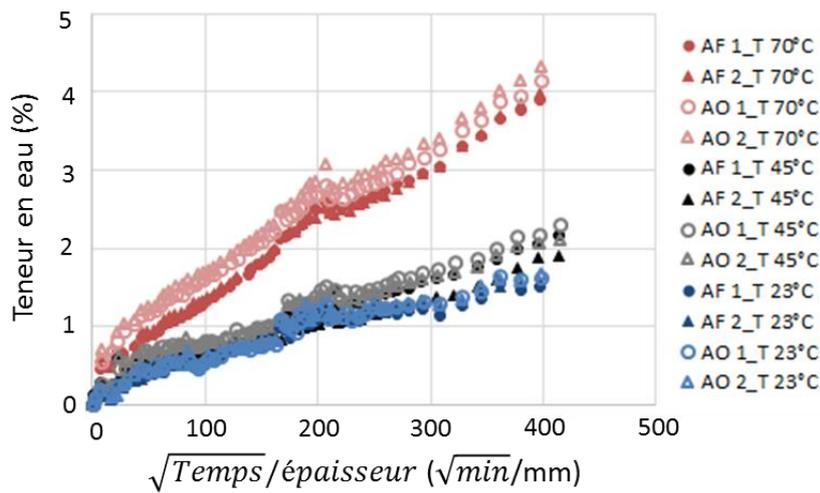
La Figure IV-15 montre la reprise en eau des anneaux verre/époxy, ouverts et fermés, pour les différentes conditions de vieillissement, en fonction de la racine carrée du temps. Les résultats expérimentaux montrent que les anneaux carbone/époxy ouverts ont une reprise en eau légèrement supérieure à celles des anneaux fermés. Ainsi, on peut remarquer qu'au début du vieillissement, les anneaux de carbone/époxy présentent une reprise en eau rapide. Cette première phase linéaire est suivie par une seconde, toujours linéaire, correspondant à une reprise en eau plus lente. Le changement de pente des cinétiques de diffusion est observé à un temps de $125 \sqrt{\text{min}}$ (qui correspond sur les graphes à $50 \sqrt{\text{min}}/\text{mm}$, compte tenu de l'épaisseur de nos échantillons). Ce temps caractéristique semble indépendant des conditions de vieillissement et de l'angle d'enroulement.



(a)



(b)



(c)

Figure IV-15. Evolution de la teneur en eau des anneaux composites carbone/époxy ouverts et fermés ayant les angles d'enroulements : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$

Cette diffusion en deux étapes pourrait traduire l'existence d'une hétérogénéité de comportement diffusif à l'échelle de la microstructure du matériau. L'absorption rapide,

observée au début du processus de vieillissement, pourrait provenir du taux de porosité élevé de ces échantillons, par comparaison avec les échantillons de composites verre/époxy (Tableau II-3). Les résultats expérimentaux montrent que les anneaux de verre/époxy et carbone/époxy ne présentent pas la même cinétique de diffusion, bien que la résine époxy soit la même pour les deux composites. (Happer et al., 1987 ; Zhang et al., 2013) montrent que la présence d'un taux de porosité élevé dans les composites peut modifier la cinétique de diffusion par comparaison avec des résultats obtenus sur des composites analogues, mais caractérisés par un taux de porosité faible.

Les résultats expérimentaux de la reprise en eau des anneaux de carbone/époxy, présentent un défaut dans la partie linéaire de la cinétique d'absorption (entre $150\sqrt{\text{min}}/\text{mm}$ et $200\sqrt{\text{min}}/\text{mm}$) dû à un changement d'opérateur pendant cette période. Les anneaux de carbone/époxy pour les différents angles d'enroulement et les différentes conditions de vieillissement n'ont pas atteint la saturation.



Figure IV-16. Dégradation de la surface intérieure des anneaux carbone/époxy : (a) fermés et (b) ouverts

La dégradation de la surface interne des anneaux composites carbone/époxy n'a pas d'effet remarquable sur la cinétique de diffusion comme dans le cas de verre/époxy. Il ne semble pas y avoir d'érosion.

La dégradation des deux anneaux composites verre/époxy et carbone/époxy, est observée uniquement sur le diamètre interne de ces anneaux. Cela peut être expliqué par le fait que cette surface n'est pas protégée par une couche mince de résine comme la surface externe de ces tubes (Figure IV-11 et IV-16).

IV.2 Essais sur éprouvettes droites

IV.2.1 Objectifs

Les développements du laboratoire ont conduit à disposer d'un banc de mesure permettant de suivre la dilatation hygroscopique de barres parallélépipédiques de longueur 200 mm. Nous avons alors réalisé des échantillons compatibles avec ce banc, tout en assurant une reprise en eau rapide avec une épaisseur faible. Les mesures de dilatation hygroscopique seront développées dans le chapitre V. On donne ici les résultats de suivi gravimétrique. Seuls les composites à fibres de verre sont considérés.

IV.2.2 Echantillons testés et conditions de vieillissement

On a prélevé des échantillons parallélépipédiques dans des tubes épais par usinage comme montré sur la Figure IV-17.

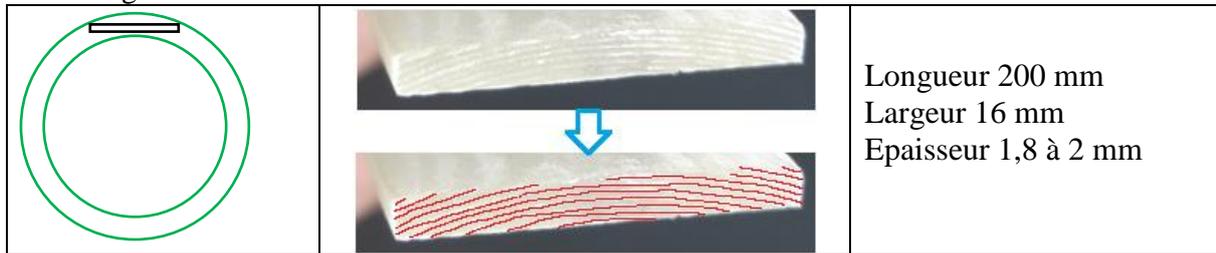


Figure IV-17. Echantillons parallélépipédiques

Six échantillons sont découpés dans chaque tube verre/époxy pour les différents angles d'enroulement. La Figure IV-18 montre le motif de ces échantillons.

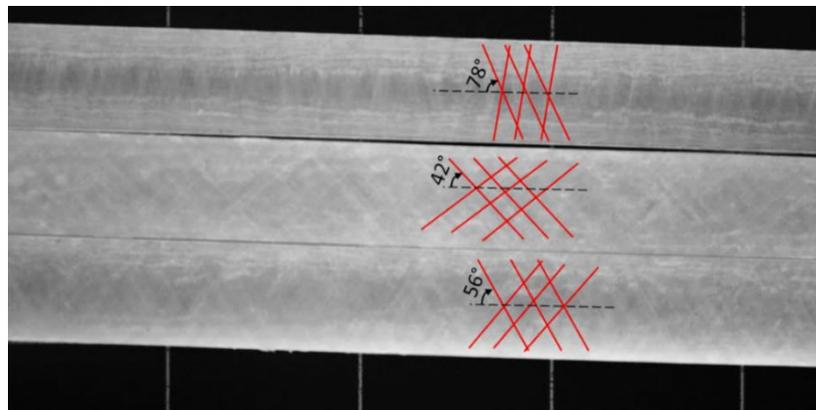


Figure IV-18. Motif des échantillons verre/époxy ayant les angles d'entroulements de $\pm 42^\circ$, $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ pour les essais du gonflement hygroscopique

Les échantillons sont immergés dans de l'eau déminéralisée à 23°C , 45°C et 70°C . Pour chaque condition de vieillissement, on dispose deux échantillons de verre/époxy pour le même angle d'enroulement. Les échantillons sont désignés par des lettres alphabétiques de *a* à *r*. Le Tableau IV-4 résume les indications des échantillons selon l'angle d'enroulement et les conditions de vieillissement.

Angle d'enroulement	Immersion à 23°C	Immersion à 45°C	Immersion à 70°C
$\pm 42^\circ$	m ; n	o ; p	q ; r
$\pm 56^\circ$	g ; h	i ; j	k ; l
$\pm 78^\circ$	a ; b	c ; d	e ; f

Tableau IV-4. Repérage des échantillons en fonction des angles d'enroulement et des conditions de vieillissement.

IV.2.3 Résultats du suivi gravimétrique

La Figure IV-19 représente le suivi gravimétrique de ces échantillons pour les différentes températures de vieillissement et pour les différents angles d'enroulements. Sur cette figure, on a recours au même code couleur que celui utilisé pour représenter la reprise en eau des

anneaux en fonction de la température de vieillissement présentée au (Figure IV-10 et IV-15). Le symbole (●) correspond au premier échantillon et le symbole (○) correspond au deuxième échantillon pour chaque condition de vieillissement.

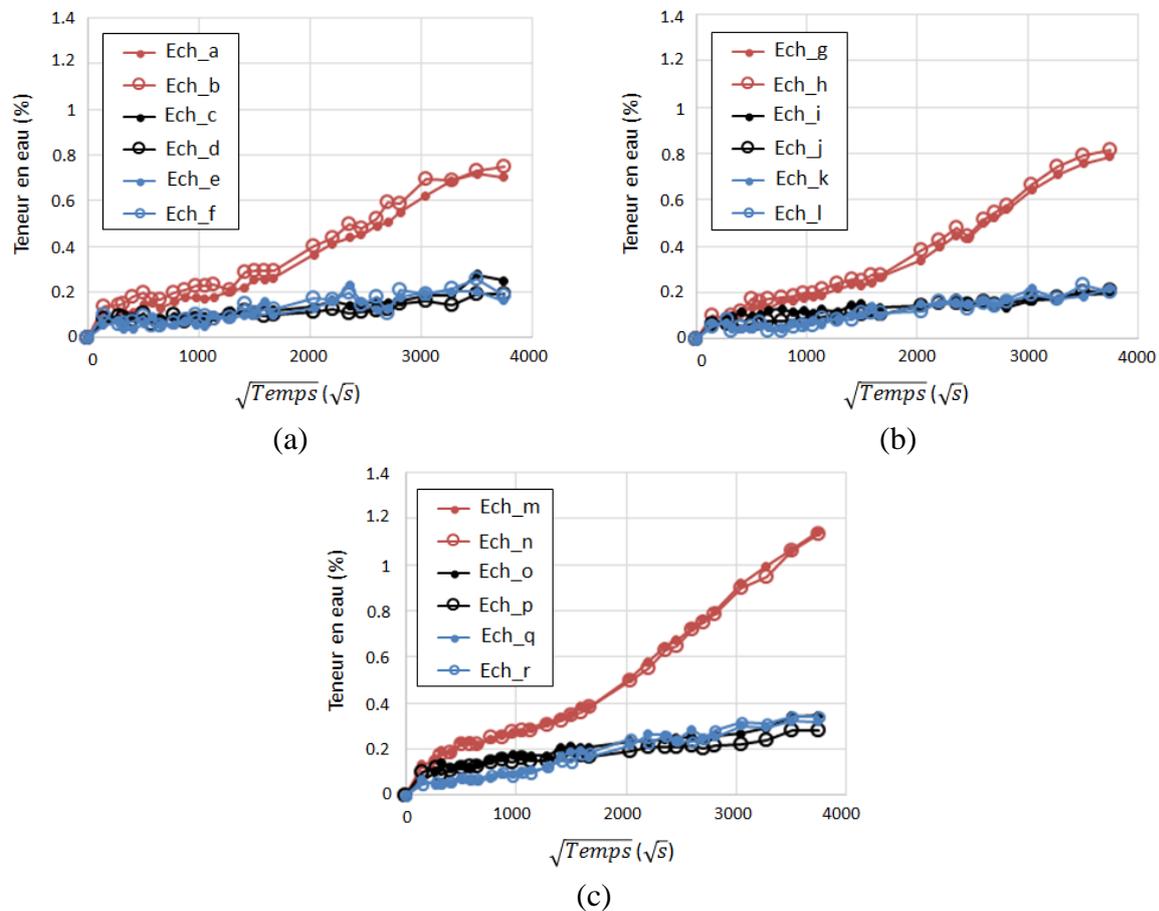


Figure IV-19. Reprise en eau des éprouvettes parallélépipédique provenant des tubes composites verre/époxy ayant les angles d’enroulement (a) $\pm 78^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 42^\circ$

IV.2.4 Discussion

Les résultats montrent que la reprise en eau des éprouvettes parallélépipédiques provenant des tubes composites verre/époxy ayant un angle d’enroulement de $\pm 42^\circ$, est plus importante que celle des deux autres types d’échantillons. Ces derniers présentent par contre des cinétiques de diffusion très proches. A noter que cette spécificité de comportement avait également été observée lors du vieillissement des anneaux, présenté plus haut.

Contrairement aux anneaux vieillis à 70°C , qui présentent une cinétique de reprise en eau qui peut être représentée de manière satisfaisante par le modèle de Fick, les éprouvettes de forme parallélépipédique, provenant de ces tubes, présentent une cinétique de reprise en eau qui s’écarte de la loi classique de Fick. La reprise en eau à 70°C est caractérisée par la présence du premier palier suivi par une autre partie linéaire et d’un début de plateau de saturation.

A la date de présentation de ces résultats, la saturation n’est atteinte pour aucune des températures de vieillissement. Il est étonnant de constater que les échantillons vieillis à 23°C et 45°C présentent une reprise en eau très proche. Durant ces essais, on remarque également

un changement de couleur des échantillons, surtout pour les éprouvettes vieilles à 70°C (Figure IV-20).

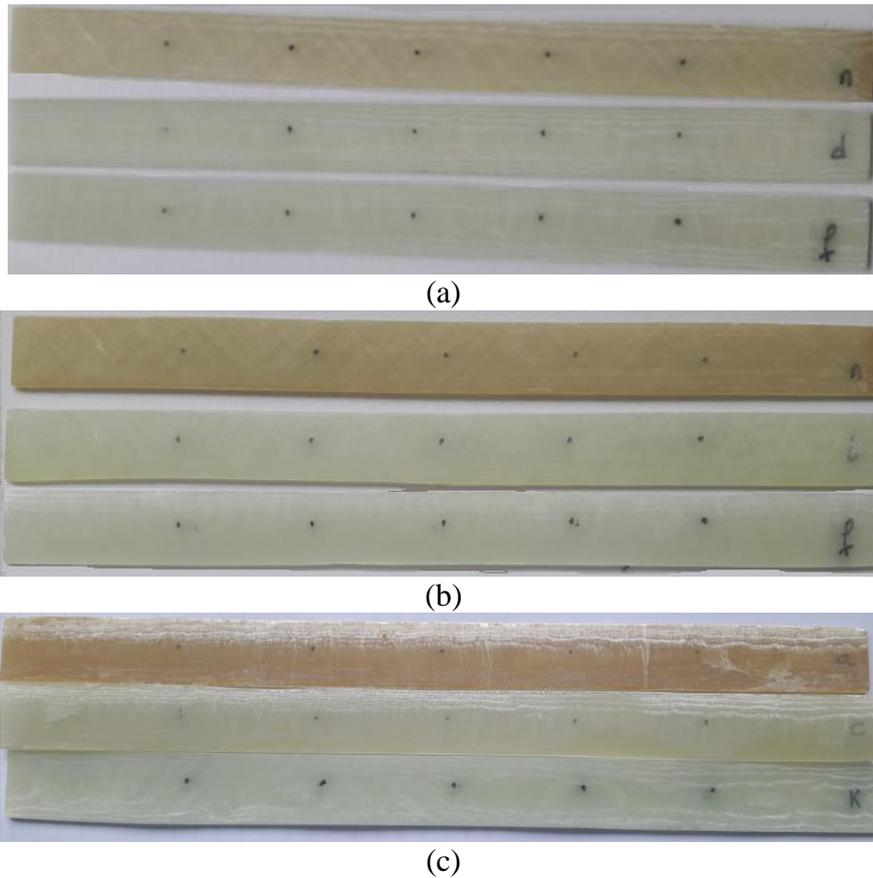


Figure IV-20. Changement de couleur des échantillons vieillis à 70°C, 45°C et 23°C après :
(a) un mois, (b) deux mois et (c) cinq mois

On remarque aussi que les échantillons provenant du tube verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$ deviennent malléables et que des fissures dans la direction des fibres apparaissent (Figure IV-21).

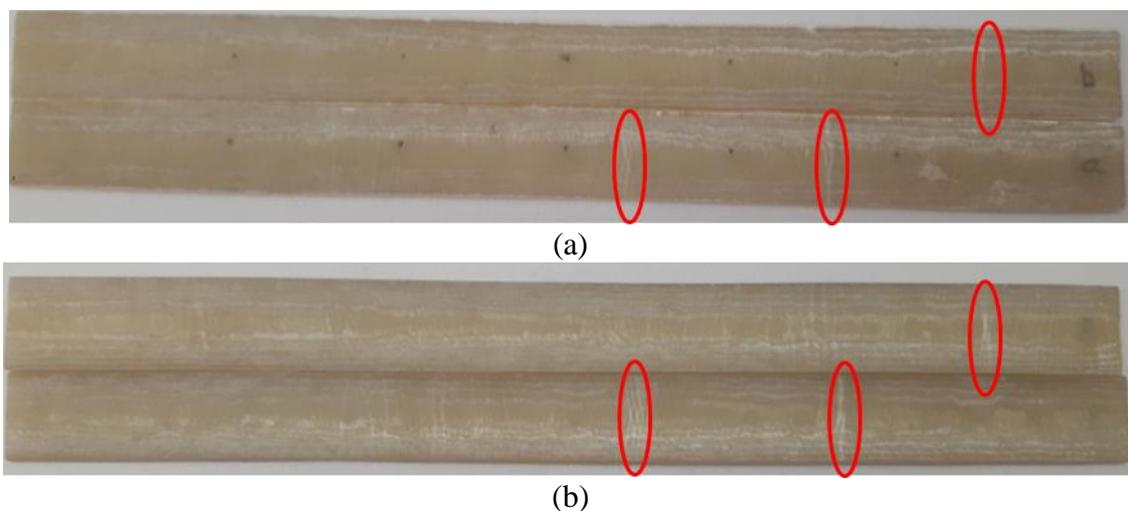


Figure IV-21. Endommagements des éprouvettes provenant des tubes verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$ sur les deux faces (a) et (b)

Il est alors possible que des endommagements non observés plus tôt aient pu accélérer la reprise en eau.

IV.3 Essai de vieillissement sur tubes sous pression

L'étude de l'effet des chargements mécaniques sur la reprise en eau des polymères et de leurs composites a été rapportée dans plusieurs études rencontrées dans la littérature. Quand il s'agit des applications en milieu marin profond, les structures composites sont sollicitées en pression hydrostatique qui induit une sollicitation de compression. La littérature rapporte l'effet de la pression hydrostatique sur la reprise en eau des composite. (Humeau et al., 2016) a étudié l'effet de la pression hydrostatique sur la reprise en eau de la résine seule. Il a montré que le coefficient de diffusion de la résine ne varie pas avec l'augmentation de la pression hydrostatique. Quelques études se sont intéressées à l'effet de la pression hydrostatique sur les matériaux composites. (Davies et Rajapakse, 2014) ont testé cinq matériaux différents à quatre températures et à deux pressions différentes, les résultats montrent un effet combiné entre la nature du matériau étudié, la température et la pression appliquée. Tous les matériaux étudiés, pour une configuration donnée, présentent une diffusivité macroscopique qui augmente avec la pression hydrostatique appliquée, alors que pour une autre configuration la diffusivité des matériaux composites diminue avec l'augmentation de la pression. L'effet de la pression hydrostatique sur les matériaux composites semble contradictoire. Les travaux de (Avena et Bunsell, 1988) sur les matériaux composites montrent un effet de la pression hydrostatique identique pour la résine pure.

Dans les travaux de (Obeid, 2016), un autre couplage traction-diffusion sur une matrice polyamide et sur un composite renforcé de fibres de verre et de la même matrice est étudié. Dans ce travail, l'effet du chargement est négligeable sur la cinétique de reprise en eau des éprouvettes étudiées.

Dans cette partie, nous présentons l'effet d'une pression interne sans effet de fond sur la reprise en eau des tubes composites. Pour cela, un protocole expérimental de vieillissement par immersion à 45°C est mis en place. Cette température a été choisie en se basant sur les essais d'immersion des anneaux présentés plus haut. Pour rappel, il a été constaté, que la température de vieillissement de 70°C, bien qu'elle soit inférieure à la température de transition vitreuse de notre matériau, représente une condition de vieillissement très sévère. Cet essai vise aussi à faire un suivi de l'évolution des contraintes internes en fonction de la reprise en eau et du chargement mécanique. Le suivi gravimétrique des tubes sera réalisé sur des anneaux, découpés au sein des tubes composites vieillis, à différents temps de vieillissement (Figure IV-22), puis analysés.

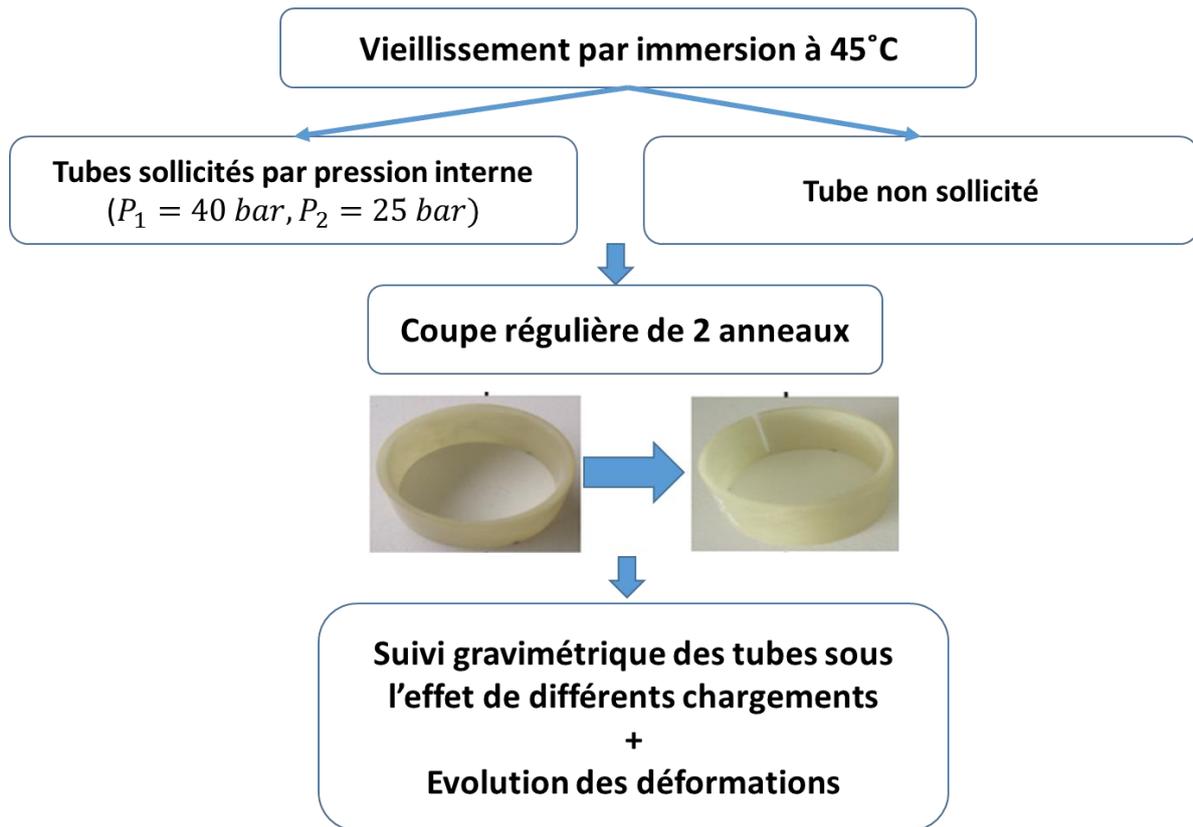


Figure IV-22. Méthodologie du suivi de l'état mécanique et diffusif des tubes

Ces essais ont été réalisés uniquement sur des tubes composites verre/époxy, pour les différents angles d'enroulement. Pendant ces essais, les tubes ont été soumis à trois niveaux de pressions internes : 0 bar, 25 bars et 40 bars. Les préparations des échantillons, du montage ainsi que les conditions de vieillissement sont présentées en Annexe 3.

IV.3.1 Suivi de la désorption des anneaux issus des tubes neufs

Afin d'accélérer la désorption des anneaux composites, les anneaux ont été placés dans un dessiccateur à l'intérieur d'une étuve maintenue à 70°C (Figure A3-10). Au cours des essais de désorption, les échantillons sont retirés de l'étuve et sont refroidis à température ambiante dans une salle climatisée à 23°C pendant une heure. Les échantillons sont ensuite pesés en utilisant la balance de laboratoire. Après la pesée, un suivi de l'évolution du diamètre intérieur est aussi réalisé en utilisant le montage laser (Figure V-14). Les résultats du suivi gravimétrique et du suivi des évolutions du diamètre intérieur caractérisant l'état initial des composites verre/époxy pour les angles d'enroulement $\pm 42^\circ$, $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ sont représentés sur la Figure IV-23. Sur cette figure, le premier anneau est représenté par le symbole (●) et noté A1, et le deuxième anneau est représenté par le symbole (▲) et noté A2. Cette notation de A1 et A2 est précédée par l'angle d'enroulement correspondant au composite verre/époxy étudié.

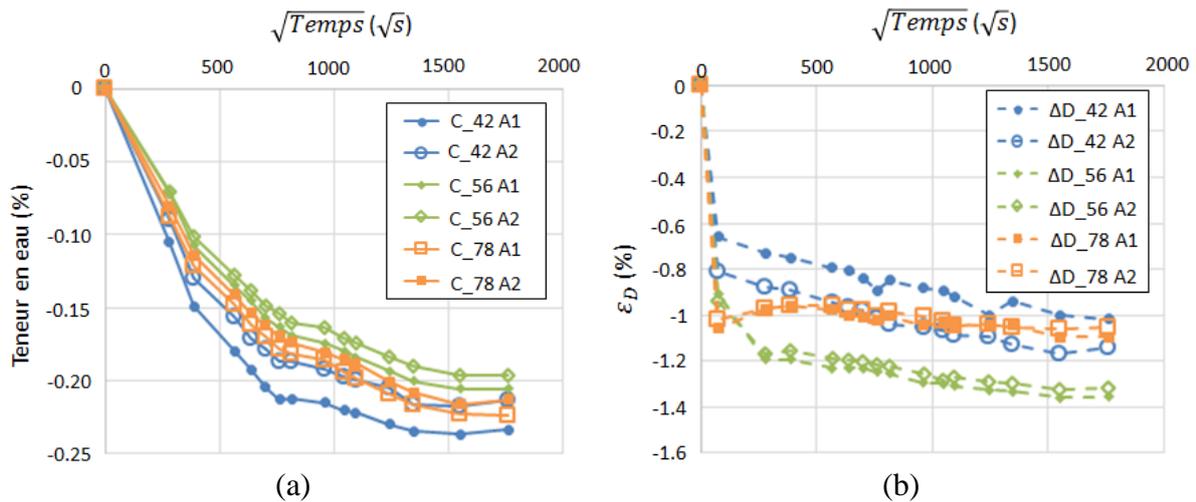


Figure IV-23. (a) Suivi gravimétrique, (b) suivi de l'évolution du diamètre intérieur caractérisant l'état initial des composites verre/époxy $\pm 42^\circ$, $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$

A partir de ces conditions de désorption, un régime permanent, c'est-à-dire la stabilisation de la masse des échantillons est atteint au bout de deux semaines environ.

IV.3.2 Suivi indirect de la reprise en eau des tubes

Au cours du vieillissement, le suivi gravimétrique sera effectué sur des anneaux découpés sur les tubes composites vieillis. Les anneaux découpés seront mis à sécher dans une étuve à 70°C . A la fin de la désorption, on pourra déterminer la quantité d'eau absorbée par le tube à l'instant de la découpe, en se basant sur l'hypothèse que la reprise en eau dans la partie transitoire est réversible (les molécules d'eau ne forment pas de liaisons fortes avec le réseau polymère). Un exemple de reconstruction de la courbe de sorption à partir des résultats de la désorption est représenté sur la Figure IV-24. Pour cet exemple, on considère la moyenne des résultats de désorption obtenus sur les anneaux de verre/époxy non sollicité pendant l'essai de vieillissement. Sur cette figure, le trait discontinu avec le symbole (Δ) présente la reconstruction de la courbe de sorption. Le symbole (\bullet) pour les différentes couleurs caractérise la désorption des anneaux pour les différents états : initial (essai 0), après un mois (essai 1), deux mois (essai 2) et trois mois (essai 3) de vieillissement sous pression interne.

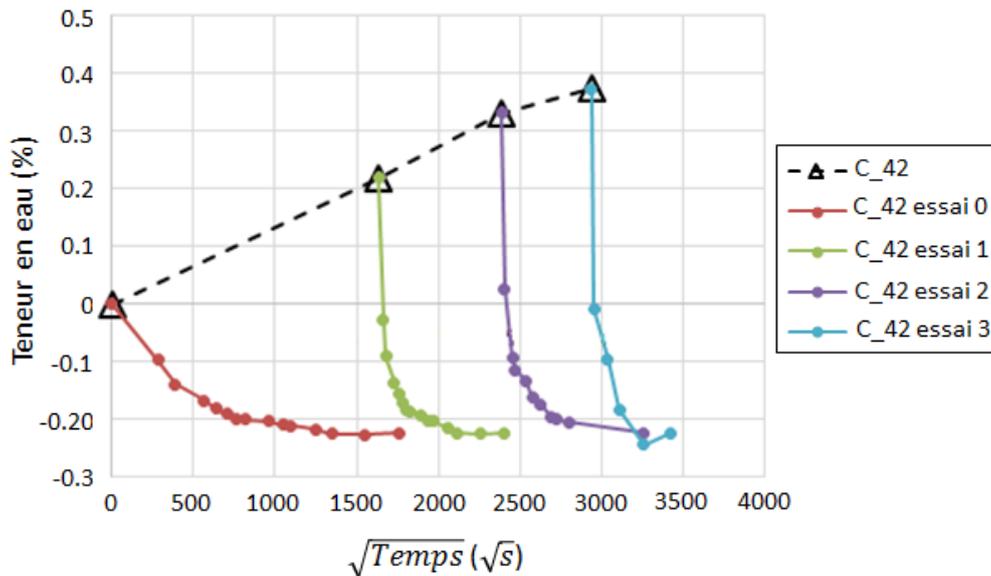


Figure IV-24. Exemple de reconstruction de la courbe de sorption des échantillons verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$ non sollicités en pression au cours du vieillissement

Le suivi gravimétrique aurait été compliqué à réaliser directement sur les tubes pour différentes raisons : on ne dispose pas d'une balance qui permette de mesurer des masses élevées avec une résolution de 0,1 mg, au niveau du montage, le séchage du matériel n'est pas évident et l'estimation de la masse d'eau contenue dans les tubes (celle qui induit le chargement de pression interne) n'est pas contrôlable au cours de ces essais. Pour ces raisons, au cours du vieillissement, les tubes composites seront régulièrement sortis du bac d'immersion et trois anneaux de 25 mm de longueur seront découpés. Le premier anneau découpé est sacrifié, parce que la longueur de cet anneau correspond à celle couverte par le bouchon : cette partie n'a pas repris l'eau de la même façon que le reste du tube. En mesurant la longueur des tubes et la longueur de la partie découpée à chaque prélèvement des tubes, qui correspond à 75 mm (trois fois la longueur d'anneau), on peut donc au total réaliser environ six prélèvements dans les tubes sollicités en pression interne. La périodicité de découpe est d'un mois.

Les anneaux découpés sont placés dans un bac contenant de l'eau courante (du service d'eau), pour éviter la désorption des anneaux pendant le temps nécessaire pour effectuer la découpe de tous les tubes, à température ambiante. Une première mesure de masse et du diamètre initiale sont effectuées. Ensuite, les anneaux sont libérés des contraintes internes par une découpe radiale à la tronçonneuse. Une deuxième mesure de masse de l'échantillon et du nouveau diamètre est réalisée, et enfin les anneaux sont placés dans le dessiccateur sous vide à l'intérieur d'une étuve. Le Tableau IV-5 présente la teneur en eau absorbée par le tube composite verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$ obtenue à la fin du processus de désorption. La teneur en eau absorbée par les composites verre/époxy ayant les angles d'enroulement de $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ sont présentés dans l'Annexe 5 dans les Tableaux A5-1 et A5-2. A partir de ces résultats, on remarque que pour un chargement de pression interne donné et pour un type de composite verre/époxy, la teneur en eau obtenue à la fin du processus de désorption est la même pour les deux anneaux. Pour cette raison et pour la lisibilité des graphes, Figure IV-25, représentant la reprise en eau des verre/époxy sous différents chargements de pression interne on considère la moyenne de la teneur en eau

absorbée des anneaux. La reprise en eau des tubes verre/époxy comme présentée dans la Figure IV-25, a été reconstruite en retranchant la moyenne de la teneur en eau initialement présent dans les tubes de la moyenne de la teneur en eau absorbée, correspondant au chargement de pression interne appliqué, durant les essais de vieillissement par immersion.

Découpe	Chargement de pression interne (MPa)					
	0		25		40	
	Anneau 1	Anneau 2	Anneau 1	Anneau 2	Anneau 1	Anneau 2
Essai 0	0,23	0,21	0,23	0,21	0,23	0,21
Essai 1	0,46	0,42	0,43	0,44	0,44	0,44
Essai 2	0,52	0,58	0,49	0,5	0,55	0,57
Essai 3	0,58	0,61	0,57	0,55	0,62	0,63

Tableau IV-5. Teneur en eau absorbée par les tubes verre/époxy $\pm 42^\circ$, vieillis par immersion et sous différents chargements de pression interne, obtenue à la fin du processus de diffusion.

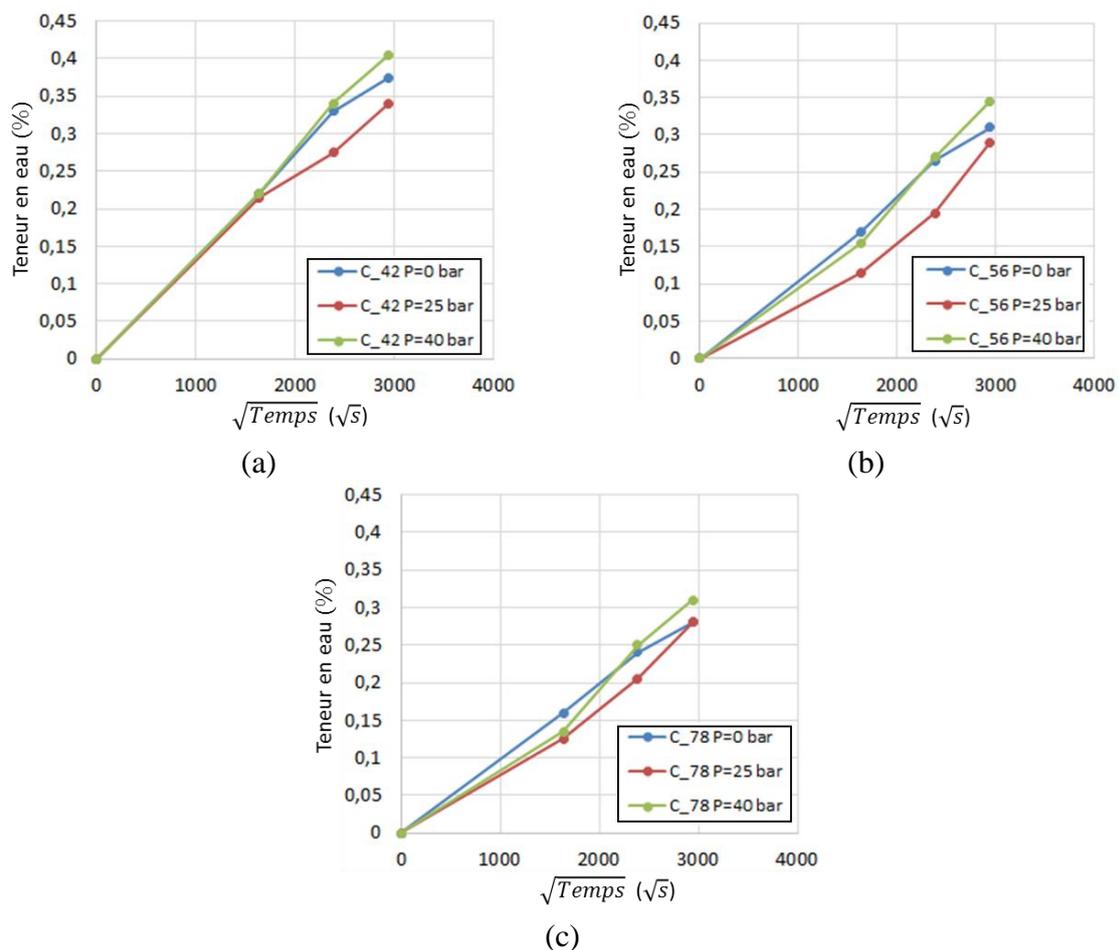


Figure IV-25. Reprise en eau des tubes verre/époxy sous différents chargements de pression interne, en fonction de l'angle d'enroulement : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$

Après prélèvement, les tubes sont à nouveau refermés, mis sous pression et immergés. L'évolution des contraintes internes en fonction de la reprise en eau est présentée en Annexe 5.

IV.3.3 Discussion

Les résultats obtenus pour la reprise en eau des tubes composites soumis à différents chargement de pression interne, présentés sur la Figure IV-25, montrent qu'ils sont très proches les uns des autres. Les tubes sollicités à 25 bars montrent une reprise en eau légèrement inférieure à ceux non sollicités alors que les tubes sollicités à 40 bars montrent une reprise en eau légèrement supérieure à ceux non sollicités. Encore une fois, la reprise en eau des tubes verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$ est supérieure à celle des tubes verre/époxy ayant les angles d'enroulement $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ (Figure IV-25).

Il faut toutefois signaler qu'au cours de ces essais de vieillissement des tubes composites sous différents chargements de pression interne, nous avons rencontré de nombreux problèmes d'étanchéité qui n'ont pas permis de maintenir une pression stable dans les tubes sur de très longues périodes.

IV.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de caractériser expérimentalement le comportement diffusif des composites verre/époxy et carbone/époxy, immergés dans de l'eau déminéralisée à 23°C, 45°C et 70°C, sous l'effet de plusieurs facteurs :

- les contraintes résiduelles de fabrication et leur relaxation, en se basant sur la caractérisation d'anneaux ouverts (sans contraintes résiduelles) et d'anneaux fermés (avec contraintes résiduelles) ;
- la microstructure : porosité et angle d'enroulement ;
- La pression interne imposée dans les tubes sans effet de fond.

Le suivi gravimétrique a mis en évidence l'effet de la température sur la vitesse de diffusion : plus la température est élevée plus la cinétique de diffusion de l'eau est rapide. Les anneaux composites ouverts et fermés présentent une cinétique de diffusion très proche. La présence des contraintes résiduelles n'affecte donc pas significativement la cinétique de diffusion. Les anneaux composites de verre/époxy et carbone/époxy ne présentent pas la même cinétique de diffusion, bien que la résine époxy des deux composites possède la même signature chimique, d'après les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les anneaux vieillis à 45°C et 23°C n'ont pas encore atteint la saturation au moment de la rédaction de ce document.

On peut également comparer le niveau de reprise en eau de chaque type d'éprouvette après une même durée d'immersion. En prenant cette durée égale d'environ de trois mois, le tableau ci-dessous rassemble les teneurs correspondantes :

Type d'éprouvette	Epaisseur (mm)	Surf. Echange (cm^2) /volume (cm^3)	Teneur en humidité		
			42	56	78
Anneaux	2,5	85,5/19,5=4,4	0,45	0,35	0,31
Plaques	1,8	71,8/5,8=12,4	0,24	0,16	0,17
Tubes	2,5	6842,4/855,3=8,0	0,35	0,30	0,30

Tableau IV-6. Teneur en eau absorbé par les différentes géométries d'échantillons durant trois mois de vieillissement.

On remarque que ce sont les anneaux qui reprennent l'humidité le plus rapidement. En effet, le rapport entre la surface d'échange avec l'eau et le volume est le plus important pour les anneaux.

L'allure des cinétiques obtenues par les anneaux, les plaques et les anneaux découpés des tubes composites est comparée dans la Figure IV-26. On choisit de présenter sur l'ensemble des géométries étudiées, un exemple du composite verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 56^\circ$ vieillis à 45°C .

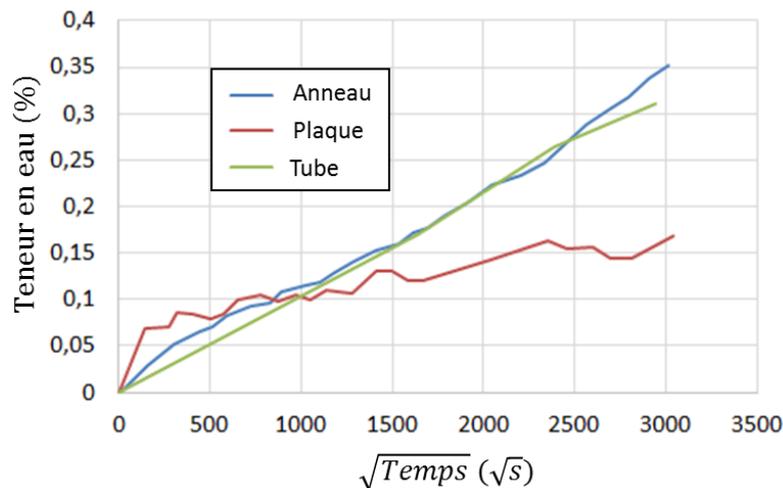


Figure IV-26. L'allure des cinétique d'absorption d'eau des composite verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 56^\circ$, pour les différentes géométries étudiées, vieillis à 45°C

La cinétique des tubes et des anneaux est similaire, mais celle des plaques est très différente. On peut dire que la mesure de teneur en eau des tubes par méthode indirecte est acceptable. Pour expliquer l'écart entre la cinétique des plaques et celle des anneaux, seuls la morphologie et le mode de réalisation des plaques peuvent être mis en cause. En effet, les plaques sont usinées dans l'épaisseur d'anneaux épais qui peuvent présenter un taux de fibres différent. De plus, les plis sont alors découpés en biseaux, ce qui peut avoir provoqué de la fissuration avant de réaliser le suivi en immersion. Cette géométrie d'éprouvette, même si elle présente une épaisseur fine et donc une saturation rapide, ne permet pas de caractériser la cinétique de diffusion du matériau correctement.

IV.5 Références

- AVENA A. ET BUNSELL R.**, Effect of hydrostatic pressure on the water absorption of glass fibre reinforced epoxy resin. *Composites*, (1988), 19 : 355–357
- BRUN E.**, Vieillissement hygrothermique d'un composite résine époxyde silice et impact sur sa rigidité diélectrique. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, soutenue le 25-septembre-2009
- CASARI P., JACQUEMIN F. et DAVIES P.**, Characterisation of residual stresses in wound composite tubes, *Composites*, (2006), Part A 37 : 337-343
- CHOQUEUSE D., DAVIES P., MAZEAS F. et BAISEAU R.**, Aging of Composites in Water: Comparison of Five Materials in Terms of Absorption Kinetics and Evolution of Mechanical Properties, *High Temperature and Environmental Effects on Polymeric Composites*, (1997), 2nd volume : 73-96
- CHOQUEUSE D., DAVIES P., BIGOURDAN B. et PERREUX D.**, Enceintes sous-marines en matériaux composites, *Techniques de l'ingénieur*, (2013), AM 5657 : 1-13
- DAVIES P., et RAJAPAKSE Y.**, *Durability of Composites in a Marine Environment*, Springer, (2014)
- DEROINE M., LE DUIGOU A., CORRE Y.-M., LE GAC P.-Y., DAVIES P., CESAR G. et BRUZAUD S.**, Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments : Comparative study between distilled water and seawater, *Polymer Degradation and Stability*, (2014), 108 : 319-329
- HAPPER B. D., STAAB G. H. et CHEN R. S.**, A Note on the Effects of Voids Upon the Hygral and Mechanical Properties of AS4/3502 Graphite/Epoxy, *Journal of Composite Materials*, (1987), 21 : 280-289
- HUMEAU C., DAVIES P. et JACQUEMIN F.**, Moisture diffusion under hydrostatic pressure in composites, *Materials & Design*, (2016), 96 : 90-98
- KIM J. W. et LEE D. G.**, Measurement of residual stresses in thick composite cylinders by radial-cut-cylinder-bending method, *Composite Structures*, (2007), 77 : 444-456
- LOOS A. C. et SPRINGER G. S.**, Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composites Immersed in Liquids and in Humid Air, *Journal of Composite Materials*, (1979), 13 : 131-147
- MERCIER J.**, Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, soutenue le 20 novembre 2006
- OBEID H.**, Durabilité de composites à matrice thermoplastique sous chargement hygromécanique : étude multi-physique et multiéchelle des relations microstructure-propriétés-états mécaniques. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 10/11/2016
- PAUL M.-A., DELCOURT C., ALEXANDRE M., DEGEE Ph., MONTEVERDE E. et DUBOIS Ph.**, Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of hydrolytic degradation, *Polymer Degradation and Stability*, (2005), 87 : 535-542

TUAL N., Durabilité des composites carbone/époxy pour applications pales d'hydroliennes. Thèse de doctorat, Université de Bretagne Occidentale, soutenue le 9 novembre 2015

YAN L. et CHOUW N., Effect of water, seawater and alkaline solution ageing on mechanical properties of flax fabric/epoxy composites used for civil engineering application, *Construction and Building Materials*, (2015), 99 : 118-127

ZAFAR A., BERTOCCO F., SCHJØDT-THOMSEN J. et RAUHE J. C., Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites, *Composites Science and Technology*, (2012), 72 : 656-666

ZHANG A., LU H. et ZHANG D., Effects of voids on residual tensile strength after impact of hygrothermal conditioned CFRP laminates, *Composite Structures*, (2013), 95 : 322-327

Chapitre V – Caractérisation des effets de l’humidité sur le comportement du matériau – Modèles de diffusion et dilatation hygroscopique

Table des matières

V.1	Identification des paramètres de diffusion	151
V.1.1	Identification des paramètres de diffusion des anneaux verre/époxy	153
V.1.1.1	Solution analytique de Fick dans le cas d’un cylindre de longueur infinie ..	153
V.1.1.2	Hypothèse sur la géométrie	155
V.1.1.3	Résultats d’identification des paramètres de diffusion.....	156
V.1.2	Identification des paramètres de diffusion des anneaux de carbone/époxy	159
V.1.2.1	Discussion sur le choix du modèle de diffusion (Dual Fick ou Langmuir)..	159
V.1.2.2	Résultats d’identification des paramètres de diffusion.....	160
V.1.2.3	Estimation de la capacité maximale d’absorption des composites carbone/époxy vieillis à 70°C	162
V.2	Dépendance température-coefficient de diffusion	166
V.3	Estimation du coefficient de diffusion de la résine	169
V.4	Caractérisation du gonflement hygroscopique	174
V.4.1	Estimation du gonflement hors plan – Anneaux composites.....	175
V.4.1.1	Le montage de mesure	175
V.4.1.2	Résultats de suivi de l’évolution du diamètre intérieur des anneaux.....	176
V.4.1.3	Estimation du coefficient de dilatation hygroscopique hors plan.....	180
V.4.2	Suivi de la dilatation hygroscopique axial – Epruvettes plates.....	183
V.4.2.1	Dispositif de mesure des variations de longueur	183
V.4.2.2	Protocole de mesure.....	184
V.4.2.3	Résultats.....	186
V.4.2.4	Discussion.....	190
V.5	Conclusion.....	191
V.6	Références	193

La reprise en eau dans les anneaux composites va maintenant être modélisée afin de disposer de lois de diffusion adaptées aux cinétiques observées sur les composites renforcés par fibres de verre et de carbone. A partir de ces résultats d'identification, on présentera également une étude consacrée à la relation température – coefficient de diffusion ainsi qu'à une estimation du coefficient de diffusion de la résine époxy. Puis on exploitera les mesures de dilatation hygroscopique qui ont été collectées durant le suivi gravimétrique.

V.1 Identification des paramètres de diffusion

A partir des relevés gravimétriques obtenus expérimentalement (chapitre IV), qui représentent l'évolution de la teneur en eau en fonction de \sqrt{t} , on cherche la loi de diffusion qui permet de décrire au mieux le comportement diffusif du matériau étudié. Les différents modèles de diffusion sont présentés sur la Figure I-14. La loi de diffusion classique dans un solide est celle proposée par Fick. Dans le cas où la diffusion de l'eau dans le matériau suit la loi de Fick, la reprise en eau est caractérisée par une première partie linéaire, suivie par un plateau de saturation. L'allure d'une courbe de sorption, typique de la loi de Fick, est représentée par le symbole (o) sur la Figure V-1. A partir de la pente de la partie linéaire et de la capacité maximale d'absorption d'humidité atteinte en régime permanent, on peut déterminer le coefficient de diffusion de l'eau dans le matériau $D(m^2/s)$. Le plateau de saturation correspond à la teneur en eau à la saturation $C_\infty(\%)$. Ces deux paramètres, D et C_∞ suffisent pour caractériser le comportement diffusif d'un matériau suivant la loi de Fick. Cependant, il est possible que certains matériaux présentent un comportement diffusif qui s'écarte de la loi de Fick : on parle alors d'une anomalie de diffusion. Afin de mieux modéliser le comportement diffusif d'un matériau présentant une anomalie de sorption, on a recours à des modèles plus évolués que celui de Fick. Parmi ces modèles, qui peuvent reproduire la cinétique des anneaux de carbone/époxy, on cite deux exemples de modèles de diffusion : (i) Dual Fick et (ii) Langmuir. Ces deux modèles de diffusion reproduisent l'allure particulière de la courbe de sorption, présentée par (◇) sur la Figure V-1. Le choix définitif entre ces deux modèles se base sur une étude plus profonde de la nature physico-chimique du matériau étudié, d'une part, ainsi que sur la microstructure du composite, d'autre part.

Connaissant le modèle de diffusion, qui représente l'allure de la courbe de sorption expérimentale, les paramètres de diffusion sont identifiés en utilisant un algorithme d'optimisation basé sur la méthode des moindres carrés. Cette méthode consiste à minimiser le carré de la différence entre les prédictions du modèle théorique de diffusion et les résultats expérimentaux.

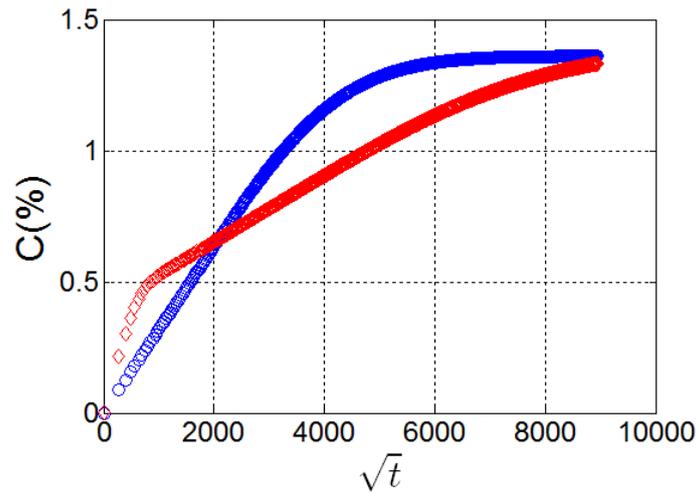


Figure V-1. Allure de la courbe de sorption (o) correspondant à la loi de Fick et (◇) présentant une anomalie vis-à-vis de la loi de Fick

Expérimentalement, l'information, utilisée en entrée correspond à la teneur en eau globale absorbée par le matériau, mesurée à différents instants. L'évolution temporelle de la teneur en eau globale $C_{\text{exp}}(t)$ est obtenue en connaissant la masse initiale m_0 de l'échantillon et sa masse à un instant t , m_t , à partir de l'équation (IV.1).

L'ensemble de ces résultats expérimentaux constitue le point de départ de la méthode d'identification. L'objectif de la procédure d'identification est de déterminer les paramètres optimaux afin de réduire l'écart quadratique q , défini au sens des moindres carrés par l'équation (V.1).

$$q(D, M_s) = \sum_{n=0}^{n_f} (C(t_n) - C_{\text{exp}}(t_n))^2 \quad (\text{V.1})$$

où les valeurs de $C(t_n)$ correspondent aux valeurs théoriques de la teneur en eau prédites selon le modèle adopté, alors que les valeurs $C_{\text{exp}}(t_n)$ sont les teneurs en eau expérimentales obtenues suite au suivi gravimétrique.

Le problème d'optimisation est résolu en utilisant un algorithme classique d'optimisation (méthode du Simplex), nécessitant un point de départ X^0 , qui contient les différents paramètres de diffusion à identifier selon le modèle choisi. Le problème d'optimisation a été résolu en utilisant la fonction *fminsearch* de Matlab© (MATLAB 2012).

On présentera dans la suite les résultats d'identification des paramètres de diffusion pour les échantillons de verre/époxy et de carbone/époxy. Dans la partie d'identification pour le verre/époxy, on présente les modèles analytiques de Fick, ainsi que les différentes hypothèses de simplification considérées pour rendre la résolution du modèle plus facile. Dans la partie d'identification correspondant aux anneaux carbone/époxy, on présente une discussion sur le modèle de diffusion le plus pertinent qui permette de bien reproduire l'allure de la cinétique de reprise en eau, tout en étant compatible avec les informations microstructurales à notre disposition.

V.1.1 Identification des paramètres de diffusion des anneaux verre/époxy

Les résultats expérimentaux du suivi gravimétrique des anneaux de verre/époxy, ouverts et fermés, pour différents angles d'enroulement et pour les différentes conditions de vieillissement, présentent une allure de reprise en eau fickienne (Figure IV-10). On observe nettement la partie linéaire au début de vieillissement, suivie par un plateau de saturation pour les anneaux vieillis à 70°C, jusqu'à une durée de 9 mois de vieillissement. Les anneaux vieillis à 45°C et 23°C ne sont pas à saturation.

V.1.1.1 Solution analytique de Fick dans le cas d'un cylindre de longueur infinie

En combinant les deux équations (I.9) et (I.10), traduisant la première et la deuxième loi de Fick, on obtient l'équation générale du modèle de Fick, équation (V.2). Cette équation traduit la diffusion locale de l'eau dans un matériau homogène.

$$\frac{\partial c(X,t)}{\partial t} = \text{div}\left(-D(X) \overrightarrow{\text{grad}} c(X)\right) \quad (\text{V.2})$$

Avec c la concentration de l'eau. Le problème de diffusion à résoudre est donné par la géométrie du matériau et un ensemble de conditions aux limites. Dans notre étude, on s'intéresse à la diffusion dans des tubes composites : on aura donc intérêt à se placer dans un repère cylindrique plutôt que cartésien pour exprimer les opérateurs vectoriels de la relation (V.2) d'une manière optimale. Les solutions mathématiques de cette équation, pour un cylindre de longueur infinie et pour différentes conditions aux limites, sont présentées dans les travaux de (Crank, 1975).

L'équation de diffusion, dans le cas d'un cylindre creux, de longueur infinie, est obtenue à partir de l'équation (V.2), en effectuant un changement de repère, par la transformation des coordonnées cartésiennes en coordonnées cylindriques (Figure V-2) :

$$\begin{aligned}x &= r \cos \theta \\y &= r \sin \theta\end{aligned}$$

On obtient ainsi l'équation de diffusion dans un cylindre sous la forme de l'équation (V.3)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(rD \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(rD \frac{\partial c}{\partial z} \right) \right\} \quad (\text{V.3})$$

Le fait de considérer l'hypothèse d'un cylindre creux, de longueur infinie, implique que le processus de diffusion se produit de manière radiale uniquement. L'équation (V.3) se réduit donc à l'équation suivante (V.4) :

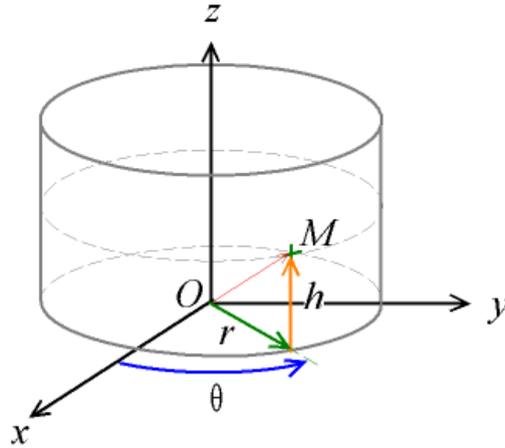


Figure V-2. Changement du repère cartésien vers le repère cylindrique.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (\text{V.4})$$

Si on considère un cylindre creux, de longueur infinie, de rayon intérieur a et de rayon extérieur b , au sein duquel diffuse un soluté, initialement à la concentration c_0 , et dont les surfaces pour $r = a$ et $r = b$ sont maintenues à la concentration uniforme c_1 , alors l'évolution spatiale et temporelle de la concentration de soluté est donnée par l'équation (V.5) :

$$\frac{c - c_0}{c_1 - c_0} = 1 - \pi \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(a\alpha_n) U_0(r\alpha_n)}{J_0(a\alpha_n) + J_0(b\alpha_n)} \exp(-D\alpha_n^2 t) \quad (\text{V.5})$$

Où $U_0(r\alpha_n) = J_0(r\alpha_n) Y_0(b\alpha_n) - J_0(b\alpha_n) Y_0(r\alpha_n)$, tandis que

α_n est la solution positive de $U_0(a\alpha_n) = 0$

J_0 et Y_0 sont respectivement les fonctions de Bessel d'ordre zéro de première et seconde espèce.

La masse totale d'eau contenue dans un échantillon à l'instant t (M_t) correspond à l'intégrale de la concentration en eau sur le volume (V). Elle est exprimée par l'équation (V.6) suivante :

$$M_t = m_t - m_0 = \int_V c(r, t) dV \quad (\text{V.6})$$

Où m_t est la masse de l'échantillon à un instant t de vieillissement ; m_0 la masse initiale de l'échantillon avant vieillissement et V le volume du tube.

On note M_∞ la masse d'eau à la saturation. Elle est obtenue par intégration sur le volume de l'équation (V.6). L'expression de la masse de soluté dans la région $a \leq r \leq b$ en fonction du temps, est donnée par l'équation (V.7) :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{m_t - m_0}{m_\infty - m_0} = 1 - \frac{4}{b^2 - a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(a\alpha_n) - J_0(b\alpha_n)}{\alpha_n^2 \{J_0(a\alpha_n) + J_0(b\alpha_n)\}} \exp(-D\alpha_n^2 t) \quad (\text{V.7})$$

Où m_∞ est la masse de l'échantillon à saturation.

La teneur en eau C_t est intéressante, puisque cette dernière permet la comparaison directe entre les résultats expérimentaux obtenus par analyse gravimétrique avec ceux prédits par la simulation numérique.

V.1.1.2 Hypothèse sur la géométrie

La géométrie et les dimensions des anneaux utilisés dans notre étude montrent que la diffusion se produit dans deux directions, dans le cas des anneaux fermés : une diffusion dans la direction radiale (D_r) et l'autre dans la direction axiale (D_a) (Figure V-3). Dans le cas des anneaux ouverts, une diffusion dans la direction circonférentielle (D_θ) existe en plus des diffusions déjà présentes dans le cas d'un anneau fermé (Figure V-4). Cette diffusion se produit au niveau des sections supplémentaires provenant de la zone de découpe de l'anneau (Figure IV-13).

En observant les dimensions des anneaux fermés et ouverts, on remarque que l'épaisseur des anneaux (2,5 mm) est petite devant ses autres dimensions. Le rapport épaisseur sur la hauteur de l'anneau $e/h = 0,1$ et le rapport épaisseur sur le périmètre de l'anneau $e/2\pi b = 0,015$. Ces deux rapports sont inférieurs ou égaux à 0,1. Cela nous permet donc d'envisager qu'une diffusion unidirectionnelle, dans le sens radial, est suffisante pour décrire le phénomène d'absorption de nos échantillons. Cela permet de réduire le nombre de paramètres à identifier au coefficient de diffusion radial et à la teneur en eau à la saturation C_∞ .

Dans la suite, on propose une comparaison entre les identifications issues des deux hypothèses géométriques (cylindre et plaque) qui démontrera la pertinence de l'hypothèse d'une diffusion privilégiée dans le sens radial.

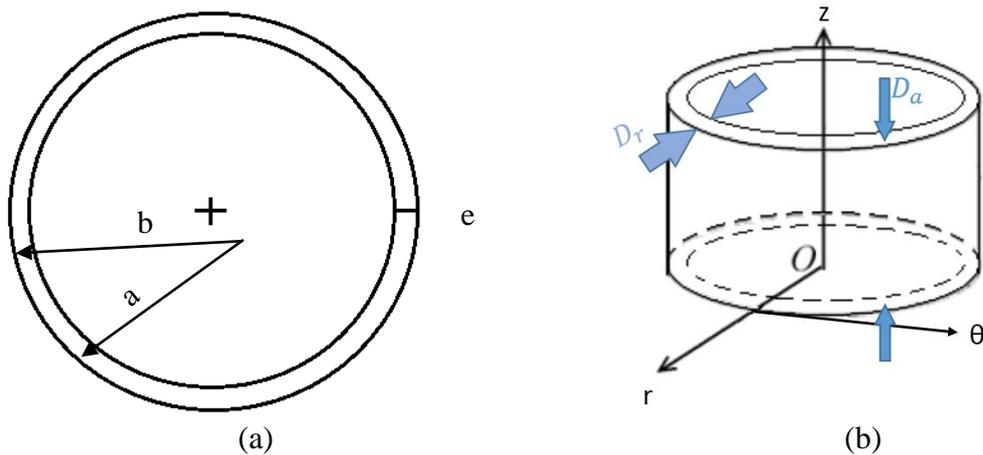


Figure V-3. (a) Caractéristiques géométriques des anneaux, (b) Diffusion axiale (D_a) et diffusion radiale (D_r), dans un anneau fermé

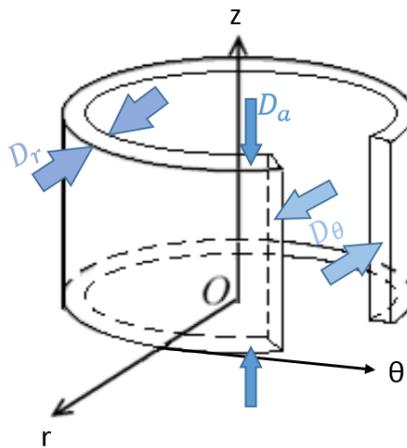


Figure V-4. Diffusion dans les trois directions : axiale (D_a), radiale (D_r) et circonférentielle (D_θ), dans l'anneau ouvert

La solution du problème de diffusion de Fick dans le cas d'une plaque, dont l'épaisseur est très petite devant les autres dimensions, est donnée par l'équation (V.8) :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{h^2}\right\} \quad (\text{V.8})$$

où h représente l'épaisseur de la plaque. Ce coefficient de diffusion D correspondrait alors au coefficient de diffusion dans le sens radial pour le problème d'un anneau mince à fort rayon de courbure.

V.1.1.3 Résultats d'identification des paramètres de diffusion

Prenons le cas des anneaux composites de verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$, vieillis à 70°C , et comparons l'optimisation des paramètres de diffusion obtenus dans un premier temps par l'optimisation en utilisant la solution exacte de Fick pour une plaque, donnée par l'équation (V.8) à ceux obtenus, dans un second temps par l'intermédiaire de la

solution exacte de Fick pour un cylindre, donnée par l'équation (V.7). Les résultats sont présentés sur la Figure V-5 et dans le Tableau V-1.

On constate que les deux courbes correspondant à chaque modèle de diffusion sont très similaires. Les solutions d'optimisation par la méthode des moindres carrés, pour les échantillons de verre/époxy vieillis à 70°C, qui sont eux à saturation, conduisent aux mêmes valeurs des paramètres identifiés, indépendamment de la géométrie choisie pour représenter le matériau modèle : plaque ou cylindre (Tableau V-1). Cette hypothèse d'une géométrie plaque sera donc également utilisée pour identifier les paramètres de diffusion pour les anneaux de composite carbone/époxy.

Angle d'orientation		Cas cylindre	Cas plaque
$\pm 42^\circ$	$D (mm^2 / s)$	$6,70 \cdot 10^{-8}$	$6,70 \cdot 10^{-8}$
	$C_\infty (\%)$	1,34	1,34
$\pm 56^\circ$	$D (mm^2 / s)$	$6,57 \cdot 10^{-8}$	$6,57 \cdot 10^{-8}$
	$C_\infty (\%)$	1,23	1,23
$\pm 78^\circ$	$D (mm^2 / s)$	$7,01 \cdot 10^{-8}$	$7,01 \cdot 10^{-8}$
	$C_\infty (\%)$	1,30	1,30

Tableau V-1. Paramètres de diffusion optimisés pour les anneaux de verre/époxy fermés, vieillis à 70°C, pour les différents angles d'enroulement, en fonction de la géométrie choisie pour représenter le matériau modèle : cylindre ou plaque.

Dans la suite, on se limitera donc à une identification basée sur la solution exacte de Fick correspondant à une plaque de faible épaisseur.

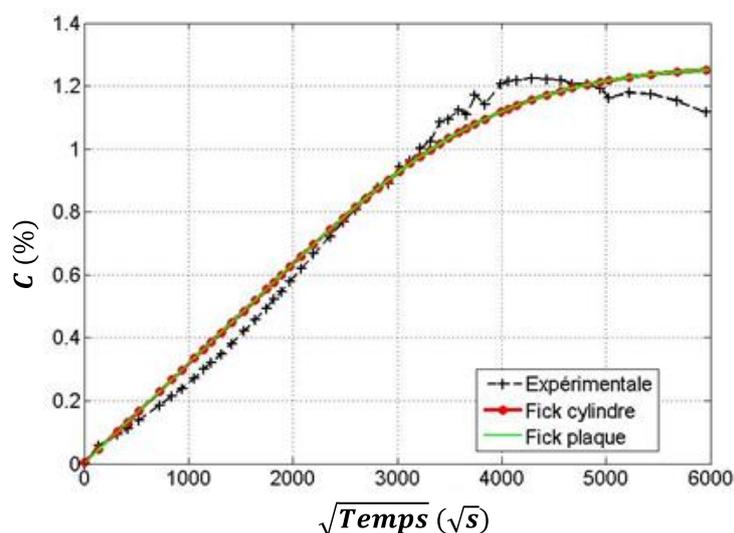


Figure V-5. Résultats de l'optimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les résultats expérimentaux et la solution exacte de Fick selon la géométrie choisie pour représenter le matériau modèle : cylindre ou plaque, pour les anneaux verre/époxy $\pm 78^\circ$ vieillis à 70°C

Les paramètres caractéristiques d'une diffusion fickienne pour les échantillons de verre/époxy, ayant un angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$, $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$, vieillis à 23°C, 45°C et 70°C, obtenus par la méthode d'optimisation choisie, sont présentés dans les Tableau V-2

et Tableau V-3. Pour les anneaux vieillis à 70°C l'identification ne tient pas en compte la partie de perte de masse.

Orientation	Température de vieillissement	$\bar{D} (m^2 / s)$	\bar{C}_∞ (%)	Ecart quadratique (q)
$\pm 42^\circ$	23°C	$1,35 \cdot 10^{-15}$	10,92	0,084
	45°C	$3,02 \cdot 10^{-15}$	3,46	0,060
	70°C	$6,56 \cdot 10^{-14}$	1,36	0,038
$\pm 56^\circ$	23°C	$6,61 \cdot 10^{-17}$	11,56	0,024
	45°C	$3,02 \cdot 10^{-16}$	8,52	0,048
	70°C	$6,65 \cdot 10^{-14}$	1,24	0,019
$\pm 78^\circ$	23°C	$2,35 \cdot 10^{-17}$	10,78	0,018
	45°C	$1,61 \cdot 10^{-16}$	10,32	0,089
	70°C	$6,79 \cdot 10^{-14}$	1,33	0,106

Tableau V-2. Paramètres de diffusion moyens pour les différentes conditions de vieillissement et les différentes configurations d'enroulement des anneaux verre/époxy fermés.

Orientation	Température de vieillissement	$\bar{D} (m^2 / s)$	\bar{C}_∞ (%)	Ecart quadratique (q)
$\pm 42^\circ$	23°C	$3,27 \cdot 10^{-17}$	16,72	0,085
	45°C	$1,75 \cdot 10^{-15}$	4,56	0,214
	70°C	$6,97 \cdot 10^{-14}$	1,27	0,049
$\pm 56^\circ$	23°C	$1,02 \cdot 10^{-17}$	18,49	0,026
	45°C	$2,11 \cdot 10^{-16}$	9,78	0,067
	70°C	$6,34 \cdot 10^{-14}$	1,20	0,015
$\pm 78^\circ$	23°C	$1,14 \cdot 10^{-15}$	8,085	0,024
	45°C	$1,23 \cdot 10^{-16}$	13,00	0,082
	70°C	$8,05 \cdot 10^{-14}$	1,2	0,107

Tableau V-3. Paramètres de diffusion moyens pour les différentes conditions de vieillissement et les différentes configurations d'enroulement des anneaux verre/époxy ouverts.

Le paramètre de diffusion ainsi identifié correspond à un coefficient de diffusion homogène pour le composite verre/époxy, qui prend notamment en compte la présence de la couche de top coat de résine sur le diamètre extérieur des anneaux. Les résultats d'identification surestiment la capacité maximale (la capacité maximale d'absorption expérimentale est légèrement inférieure à celle obtenue numériquement), mais cette différence reste inférieure à 10%. Les paramètres de diffusion identifiés pour les anneaux de verre/époxy ouverts et fermés montrent que les coefficients de diffusion macroscopiques sont voisins, quel que soit l'angle d'enroulement des renforts. Par contre, la capacité maximale d'absorption d'humidité des échantillons verre/époxy dépend en fait du pourcentage volumique des fibres. D'après les Tableau V-2, Tableau V-3 et II-3, plus le pourcentage volumique de fibre est grand, plus la masse à saturation est petite. Par ailleurs, les résultats de l'identification des paramètres de diffusion présentés dans les Tableau V-2 et Tableau V-3, montrent les paramètres identifiés pour les anneaux ouverts et les anneaux fermés sont très proches. Cela peut être observé

directement sur les résultats expérimentaux, puisque les deux types d'anneaux présentent des cinétiques de diffusion similaires.

Une tentative de détermination du coefficient de diffusion de la résine pure sera discutée dans la partie (V.3). Les anneaux à 45°C et 23°C n'ont pas atteint la saturation. Pour cette raison, les paramètres de diffusion identifiés ne paraissent pas fiables. Par exemple, la masse à la saturation des échantillons de verre/époxy $\pm 42^\circ$ vieillis à 45°C serait de 3,09 % soit une valeur très supérieure à celles identifiées pour les échantillons vieillis à 70°C, ce qui est incohérent si on veut appliquer la loi d'Arrhenius. Les valeurs obtenues pour la capacité maximale d'absorption pour les anneaux vieillis à 45°C et 23°C, restent des valeurs purement numériques. D'après la reprise en eau des anneaux vieillis à 23°C, on trouve que les anneaux sont très loin d'être à saturation. La littérature rapporte, en outre, que la teneur en eau absorbée par un composite est souvent indépendante de la température dans des conditions de vieillissement similaires (immersion) (Loos et Springer, 1979 ; Zhou et Lucas, 1999).

V.1.2 Identification des paramètres de diffusion des anneaux de carbone/époxy

De la même façon, on cherche à identifier les paramètres de diffusion pour les échantillons de composite carbone/époxy. Les résultats expérimentaux de la reprise en eau de ces échantillons dans les différentes conditions de vieillissement montrent une diffusion non fickienne (Figure IV-15). On observe une absorption rapide au début du processus de vieillissement, suivie par une diffusion plus lente. Cette allure de la reprise en eau peut être représentée, soit par un modèle de Dual Fick, soit par un modèle de Langmuir. Le choix du modèle convenable est discuté dans la partie suivante.

V.1.2.1 Discussion sur le choix du modèle de diffusion (Dual Fick ou Langmuir)

Dans un composite, le composant hydrophile, responsable de la reprise en eau, est la matrice polymère. Les composites verre/époxy et carbone/époxy, constituant les matériaux étudiés dans le présent travail, sont fabriqués à partir de la même résine époxy, dans un état physicochimique similaire, ce qui a été confirmé par les analyses par spectroscopie infrarouge (cf. II.3).

Malgré que la résine soit la même pour les deux composites, les résultats expérimentaux, obtenus lors du suivi gravimétrique, montrent une reprise en eau différente pour les deux composites. Les anneaux verre/époxy présentent une cinétique fickienne, alors que les anneaux de carbone/époxy montrent une anomalie de diffusion, pouvant être reproduite, soit par le modèle de diffusion de Langmuir, soit en se reposant sur l'hypothèse à l'origine du modèle de diffusion de Dual Fick.

Le modèle de Langmuir suppose que l'eau absorbée par le matériau se répartit en deux familles différentes de molécules d'eau : (i) des molécules d'eau liées au réseau polymère, d'une part et (ii) des molécules d'eau libres d'autre part. Cette approche est donc basée sur une modélisation du phénomène de diffusion dans un contexte où on considère les interactions physicochimiques entre les molécules d'eau et le réseau polymère. Par contre, le modèle de Dual Fick suppose que l'eau absorbée par le matériau est absorbée par deux phases distinctes. En revenant sur la partie de l'étude de la microstructure des composites présentée dans la (cf. II.2), on constate que la fraction volumique des porosités dans les échantillons de

carbone/époxy est significativement plus importante que dans les échantillons de verre/époxy. En outre, l'analyse par micro-tomographie à rayons X a mis en évidence la multiplicité des différents types de porosités existant au sein des échantillons de carbone/époxy. En particulier, certaines d'entre-elles sont débouchantes et communiquent directement avec le milieu de vieillissement. On peut donc faire l'hypothèse que l'eau absorbée par ce matériau diffuse en parallèle dans deux phases distinctes : (i) la résine polymère serait l'une de ces phases, et (ii) les porosités formeraient la deuxième phase. Suite à cette discussion, nous allons faire l'hypothèse, que le phénomène de diffusion au sein des échantillons de carbone/époxy présente plutôt une allure caractéristique du modèle de Dual Fick. Au début des essais de vieillissement, la reprise en eau rapide observée correspondrait ainsi au remplissage des porosités. Les porosités en contact direct, ou qui se trouvent proches des surfaces en contact direct avec le l'eau, forment donc un réservoir interne d'eau au sein du composite. Cela déclenche par la suite une diffusion interne dans le matériau, qui va s'ajouter à la diffusion habituelle par les surfaces externes de l'anneau.

V.1.2.2 Résultats d'identification des paramètres de diffusion

La solution analytique d'un modèle de Dual Fick correspond à la somme de deux cinétiques classiques de type fickiennes, dans le cas d'une géométrie de type plaque. Les paramètres à identifier dans ce cas sont les coefficients de diffusion et la capacité maximale d'absorption d'humidité pour les deux cinétiques de diffusions fickiennes (c'est-à-dire D_1 , $C_{\infty,1}$ pour la première cinétique et D_2 , $C_{\infty,2}$ pour la deuxième cinétique). Les Tableau V-4 et V-5, présentent la moyenne des paramètres de diffusion identifiés selon une cinétique de Dual Fick respectivement pour les deux anneaux fermés et ouverts. Cette identification est obtenue par optimisation des moindres carrés entre les résultats expérimentaux et la solution exacte du modèle Dual Fick.

Orientation	Température de vieillissement	\overline{D}_1 (m^2/s)	$\overline{C}_{\infty,1}$ (%)	\overline{D}_2 (m^2/s)	$\overline{C}_{\infty,2}$ (%)
$\pm 42^\circ$	23°C	$2,67 \cdot 10^{-12}$	0,14	$3,01 \cdot 10^{-14}$	1,52
	45°C	$2,42 \cdot 10^{-12}$	0,42	$2,66 \cdot 10^{-14}$	1,37
	70°C	$5,41 \cdot 10^{-11}$	0,47	$2,83 \cdot 10^{-15}$	7,47
$\pm 56^\circ$	23°C	$7,07 \cdot 10^{-10}$	0,15	$3,26 \cdot 10^{-14}$	1,35
	45°C	$7,64 \cdot 10^{-12}$	0,3	$2,19 \cdot 10^{-14}$	1,53
	70°C	$5,97 \cdot 10^{-11}$	0,54	$2,75 \cdot 10^{-15}$	8,17
$\pm 78^\circ$	23°C	$4,59 \cdot 10^{-10}$	0,15	$3,63 \cdot 10^{-14}$	1,36
	45°C	$1,65 \cdot 10^{-10}$	0,31	$2,32 \cdot 10^{-15}$	4,96
	70°C	$10,1 \cdot 10^{-11}$	0,46	$1,56 \cdot 10^{-14}$	4,83

Tableau V-4. Résultats de l'identification selon le modèle de Dual Fick, des paramètres de diffusion moyens caractérisant la reprise en eau des anneaux de carbone/époxy fermés.

Orientation	Température de vieillissement	\overline{D}_1 (m^2 / s)	$\overline{C}_{\infty,1}$ (%)	\overline{D}_2 (m^2 / s)	$\overline{C}_{\infty,2}$ (%)
$\pm 42^\circ$	23°C	$2,34 \cdot 10^{-12}$	0,15	$2,70 \cdot 10^{-14}$	1,61
	45°C	$2,22 \cdot 10^{-12}$	0,43	$2,70 \cdot 10^{-14}$	1,39
	70°C	$7,47 \cdot 10^{-11}$	0,51	$2,74 \cdot 10^{-15}$	8,09
$\pm 56^\circ$	23°C	$2,72 \cdot 10^{-9}$	0,14	$2,87 \cdot 10^{-14}$	1,44
	45°C	$2,39 \cdot 10^{-11}$	0,36	$2,65 \cdot 10^{-14}$	1,46
	70°C	$4,36 \cdot 10^{-11}$	0,58	$2,74 \cdot 10^{-15}$	8,19
$\pm 78^\circ$	23°C	$2,77 \cdot 10^{-10}$	0,19	$2,36 \cdot 10^{-14}$	1,49
	45°C	$6,04 \cdot 10^{-12}$	0,42	$3,78 \cdot 10^{-15}$	4,27
	70°C	$2,66 \cdot 10^{-11}$	0,79	$1,58 \cdot 10^{-14}$	4,81

Tableau V-5. Résultats de l'identification selon le modèle de Dual Fick, des paramètres de diffusion moyens caractérisant la reprise en eau des anneaux de carbone/époxy ouverts.

Les résultats d'identification montrent que la valeur de D_1 est très grande par rapport aux valeurs classiquement obtenues dans le cas d'une diffusion dans un solide, ce qui peut confirmer l'hypothèse, précédemment formulée, quant à l'influence des porosités sur cette partie de la cinétique de reprise en eau du matériau. Le coefficient D_1 correspondrait donc à la diffusion de l'eau dans les porosités. Le coefficient de diffusion D_1 étant grand devant D_2 , c'est ce premier mécanisme de diffusion qui domine aux premiers temps de la phase transitoire du processus de reprise en eau. La valeur de $\overline{C}_{\infty,1}$ correspond au point d'inflexion observé sur la courbe de sorption (Figure IV-15) à un temps caractéristique situé autour de $125 \sqrt{\min}$. Ce point de la cinétique de diffusion est remarquable, car il correspond à un changement de pente de la courbe, celle-ci restant, malgré tout, linéaire. La valeur de $\overline{C}_{\infty,2}$ est une valeur purement numérique, qui devrait être confrontée avec des mesures ultérieures de la reprise en eau des anneaux carbone/époxy. La Figure V-6 montre la confrontation entre les cinétiques expérimentales et la simulation numérique réalisée selon le modèle de Dual Fick, avec comme données d'entrées les paramètres optimaux identifiés à l'issue de l'ajustement par la méthode des moindres carrés, dans le cas du composite carbone/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$, pour les différentes conditions de vieillissement.

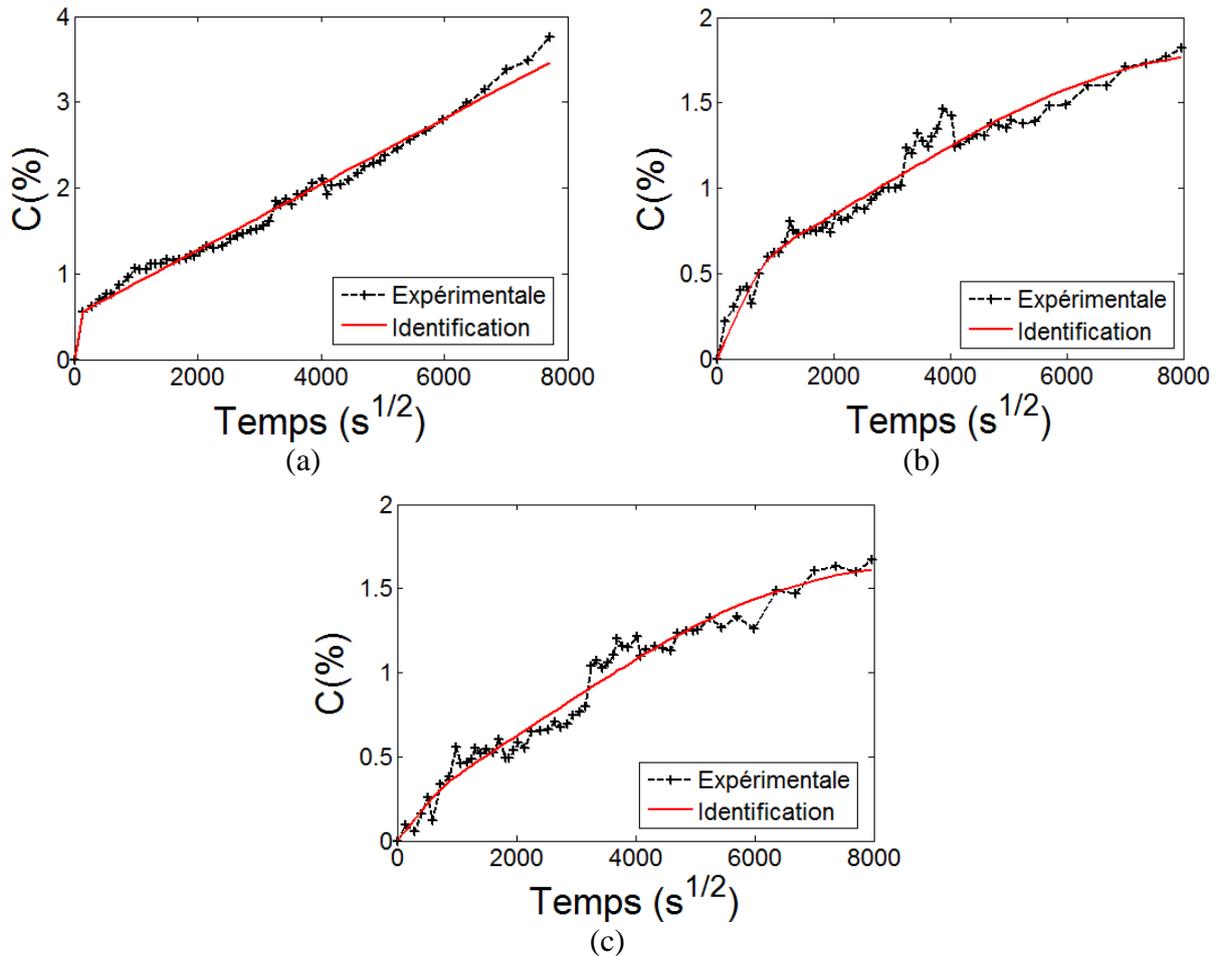


Figure V-6. Confrontation entre les données expérimentales et les prédictions du modèle de Dual Fick pour le carbone/époxy $\pm 42^\circ$ vieilli à (a) 70°C , (b) 45°C et (c) 23°C

V.1.2.3 Estimation de la capacité maximale d'absorption des composites carbone/époxy vieillis à 70°C

Cette section sera dédiée aux stratégies et aux tentatives mises en œuvre pour déterminer la capacité maximale d'absorption que peut obtenir dans les composites carbone/époxy. On fera l'hypothèse que la saturation est atteinte lorsque la résine est saturée et que les porosités sont entièrement remplies par d'eau. La masse d'eau absorbée par le composite, M_{comp} , à un instant t est la somme de la masse d'eau absorbée par la résine (M_{res}) et la masse d'eau contenue dans les porosités ($M_{porosité}$). La relation reliant ces trois masses est représentée par l'équation (V.9). Le terme masse de l'eau dans le composite ou résine correspond à la différence de la masse du matériau à un instant t de vieillissement et la masse initiale du matériau.

$$M_{comp} = M_{res} + M_{porosité} \quad (\text{V.9})$$

En divisant les termes de l'équation (V.9) par la masse initiale du composite (m_{0-comp}) on obtient la teneur en eau absorbée par le composite à l'instant t (équation (V.10)).

$$C(t)_{comp} = \frac{M_{comp}}{m_{0-comp}} = \frac{M_{res} + M_{porosité}}{m_{0-comp}} \quad (V.10)$$

Les termes de cette équation peuvent être écrits d'une autre façon comme le montre l'équation (V.11).

$$\frac{M_{res}}{m_{0-comp}} = \frac{M_{res}}{m_{0-res}} \frac{m_{0-res}}{m_{0-comp}} = C(t)_{res} \cdot w_{res/carbone-epoxy} \quad (V.11)$$

$$m_{porosité} = \rho_{eau} f V_{porosité} \quad ; \quad 0 \leq f \leq 1$$

Où m_{0-res} la masse initiale de la résine dans le composite et $w_{res/carbone-epoxy}$ la fraction massique de la résine dans le composite carbone/époxy. ρ_{eau} est la densité de l'eau, f est la fraction volumique de l'eau absorbée dans les porosités et $V_{porosité}$ est le volume total des porosités dans le composite étudié.

Puisque les deux composites, verre/époxy et carbone/époxy, présentent la même nature chimique de la résine époxy, on pourra donc déterminer la capacité maximale d'absorption de la résine. Cette quantité est obtenue à partir de la capacité maximale d'absorption des composites verre/époxy vieillies à 70°C, $C(t = \infty)_{verre-epoxy}$. En divisant cette dernière par le taux massique de la résine dans le composite verre/époxy, $w_{res/verre-epoxy}$, on obtient donc la capacité maximale d'absorption de la résine époxy ($C(t = \infty)_{res}$) à $t = \infty$. La capacité maximale d'absorption de la résine époxy est donc donnée par l'équation (V.12). Le Tableau V-6 résume la valeur de cette quantité maximale d'absorption de la résine pour les échantillons de verre/époxy.

$$C(t = \infty)_{res} = \frac{C(t = \infty)_{verre-epoxy}}{w_{res/verre-epoxy}} \quad (V.12)$$

Dans le calcul suivant, la valeur maximale d'absorption de la résine époxy qui est pris comme étant la moyenne des valeurs de $C(t = \infty)_{res}$ obtenues dans le Tableau V-6. La teneur en eau à saturation de la résine époxy est de 5,05%.

Angle d'enroulement	$w_{res/verre-epoxy}$	$C(t = \infty)_{verre-epoxy} (\%)$	$C(t = \infty)_{res} (\%)$
$\pm 42^\circ$	0,255	1,28	5,00
$\pm 56^\circ$	0,233	1,15	4,95
$\pm 78^\circ$	0,235	1,22	5,21

Tableau V-6. Capacité maximale d'eau absorbée d'eau par la résine époxy, obtenue par le rapport de la capacité maximale d'absorption expérimentale du composite / taux massique de la résine dans le composite verre/époxy.

La capacité maximale d'absorption des composites carbone/époxy est exprimée par l'équation (V.13). Cette quantité correspond à un état limite, correspondant à un remplissage total des porosités par de l'eau, ce qui revient à effectuer le remplacement $f = 1$ dans la relation (V.11).

$$C(t = \infty)_{comp} = C(t = \infty)_{res} \cdot w_{res/carbone-epoxy} + \frac{\rho_{eau} V_{porosité}}{m_{0-comp}} \quad (V.13)$$

Le Tableau V-7 présente la valeur maximale de la teneur en eau qui peut être atteinte une fois que toutes les porosités sont saturées en eau.

Angle d'enroulement	$C(t = \infty)_{res} \cdot w_{res/carbone-epoxy} (\%)$	$\frac{\rho_{eau} V_{porosité}}{m_{0-comp}} (\%)$	$C(t = \infty)_{comp} (\%)$
$\pm 42^\circ$	1,40	3,97	5,37
$\pm 56^\circ$	1,28	3,72	5,00
$\pm 78^\circ$	1,20	4,37	5,57

Tableau V-7. Capacité maximale d'absorption des échantillons de carbone/époxy, en considérant l'hypothèse : les porosités sont complètement remplies d'eau.

Les résultats présentés dans le Tableau V-7 montrent que la capacité maximale d'absorption d'eau de la résine époxy, ne présenterait que 25 % de la capacité maximale que pourrait effectivement absorber le composite carbone/époxy, si l'hypothèse que nous avons considérée quant au remplissage des porosités par de l'eau est valide.

Sur la base de l'identification de la capacité maximale d'absorption totale des échantillons de carbone/époxy, une nouvelle identification des paramètres de diffusion est effectuée. Le problème d'identification est cette fois ci limité à la détermination des deux coefficients de diffusion, D_1 et D_2 , et de la capacité maximale d'absorption d'humidité ($C_{\infty,1}$). La valeur de $C_{\infty,2}$ est dans ce cas reliée à la capacité maximale d'absorption par l'équation (I.13). La nouvelle identification des paramètres de diffusion correspondant à ce cas particulier est présentée dans le Tableau V-8.

L'identification des paramètres de diffusion est effectuée en considérant la moyenne du suivi gravimétrique des deux anneaux carbone/époxy vieillissés à 70°C.

Angle d'enroulement	$C(t = \infty)_{comp}$ (%)	D_1 (m^2/s)	$C_{\infty,1}$ (%)	D_2 (m^2/s)	$C_{\infty,2}$ (%)
$\pm 42^\circ$	5,37	$5,02 \cdot 10^{-11}$	0,56	$6,78 \cdot 10^{-15}$	4,81
$\pm 56^\circ$	5,00	$3,60 \cdot 10^{-11}$	0,62	$8,63 \cdot 10^{-15}$	4,38
$\pm 78^\circ$	5,57	$7,87 \cdot 10^{-11}$	0,49	$11,10 \cdot 10^{-15}$	5,08

Tableau V-8. Nouvelle identification des paramètres de diffusion pour les anneaux de carbone/époxy, selon le modèle de Dual Fick, et en utilisant la valeur de la capacité maximale d'absorption d'humidité totale calculée dans l'hypothèse que les porosités soient complètement remplies d'eau.

Les nouveaux paramètres de diffusion du carbone/époxy identifiés dans le Tableau V-8, sont du même ordre de grandeur que ceux identifiés dans le Tableau V-4. Comme la saturation n'est pas encore atteinte après quatorze mois, pour un vieillissement par immersion à 70°C des échantillons de carbone/époxy, l'identification correcte des paramètres de diffusion nécessite une durée d'immersion plus longue.

Dans la suite, on étudie la dépendance des paramètres de diffusion à la valeur maximale d'absorption des échantillons de carbone/époxy. Pour faire cette étude on a fait varier la valeur de la capacité maximal d'absorption des échantillons carbone/époxy, entre la dernière valeur obtenue expérimentalement et celle obtenue par identification. Ensuite, on a identifié à nouveau les paramètres de diffusion correspondants. La Figure V-7 présente la variation de chacun des paramètres de diffusion (D_1 ; D_2 et $C_{\infty,1}$) en fonction de la teneur maximale d'absorption $C(t = \infty)_{comp}$, pour le carbone/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 56^\circ$.

Les mêmes résultats, que ceux observés sur la Figure V-7, sont obtenus pour les échantillons de carbone/époxy avec les angles d'enroulement de $\pm 42^\circ$ et $\pm 78^\circ$. D'après cette figure, on trouve que les paramètres de diffusion correspondant à la première cinétique de diffusion (D_1 et $C_{\infty,1}$) sont indépendants de la valeur de $C(t = \infty)_{comp}$. Cela peut être relié à la faible valeur de $C_{\infty,1}$ devant $C(t = \infty)_{comp}$. La valeur de D_2 peut varier de 50 % pour une variation de 26 % de la teneur maximale d'absorption du composite.

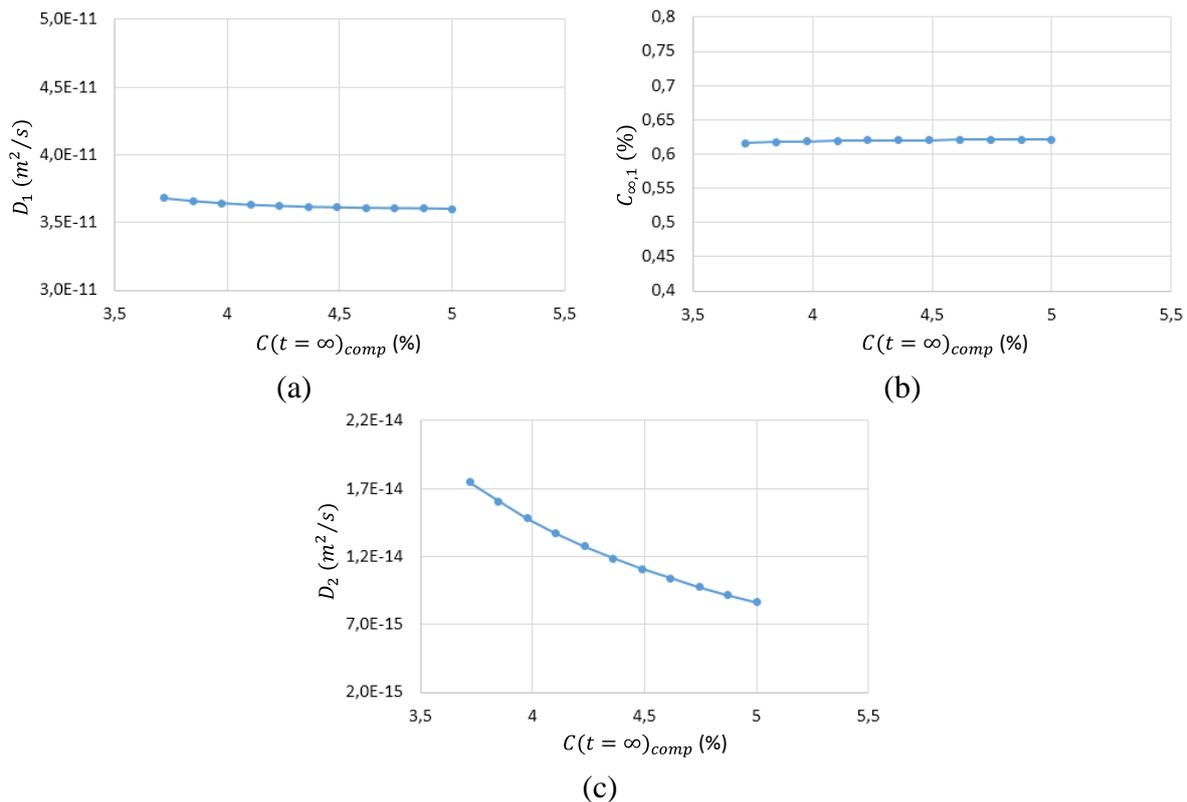


Figure V-7. Dépendance des paramètres de diffusions de la capacité maximale d'absorption d'humidité pour le carbone/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 56^\circ$

Les suivis gravimétriques montrent une reprise en eau différente pour les composites verre/époxy et carbone/époxy, alors que ceux-ci sont constitués à partir de la même résine. Afin de caractériser la reprise en eau des composites dans leurs domaines de service, il faut vérifier la relation entre la cinétique de diffusion et la température (cf. I.2.1). Cette étude sera conduite seulement sur les échantillons de verre/époxy.

V.2 Dépendance température-coefficient de diffusion

Dans cette partie, on cherche à étudier la relation entre la diffusion de l'eau dans les tubes composites et la température. Dans la partie précédente, on a identifié le coefficient de diffusion radial de l'eau dans les anneaux verre/époxy à différentes températures de vieillissement : $70^\circ C$, $45^\circ C$ et $23^\circ C$, ainsi que pour différents angles d'enroulements.

Les résultats expérimentaux de la reprise en eau des anneaux verre/époxy à $45^\circ C$ et $23^\circ C$, montrent que les échantillons n'ont pas encore atteint la saturation. D'après la littérature, la masse à saturation des polymères et composites est cependant assez souvent indépendante de la température de vieillissement (Loos et Springer, 1979 ; Zhou et Lucas, 1999). On se propose donc de reprendre l'identification des paramètres de diffusion des anneaux vieillis à $45^\circ C$ et $23^\circ C$, en fixant la valeur de la capacité maximale d'absorption d'humidité égale à celle obtenue expérimentalement pour les anneaux vieillis à $70^\circ C$. Dans ce cas le seul paramètre à identifier sera le coefficient de diffusion pour les anneaux vieillis à $45^\circ C$ et $23^\circ C$. Dans un premier temps, on identifie le coefficient de diffusion pour les échantillons de verre/époxy ayant les angles d'enroulement de $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$. Les échantillons de ces deux

types de composites vieillis à 45°C et 23°C ne présentent pas, pour le moment, une reprise en eau qui dépasse la capacité maximale d'absorption des échantillons vieillis à 70°C. Les résultats d'identification sont présentés dans les Tableau V-9 et V-10. Les coefficients de diffusion identifiés sont du même ordre de grandeur.

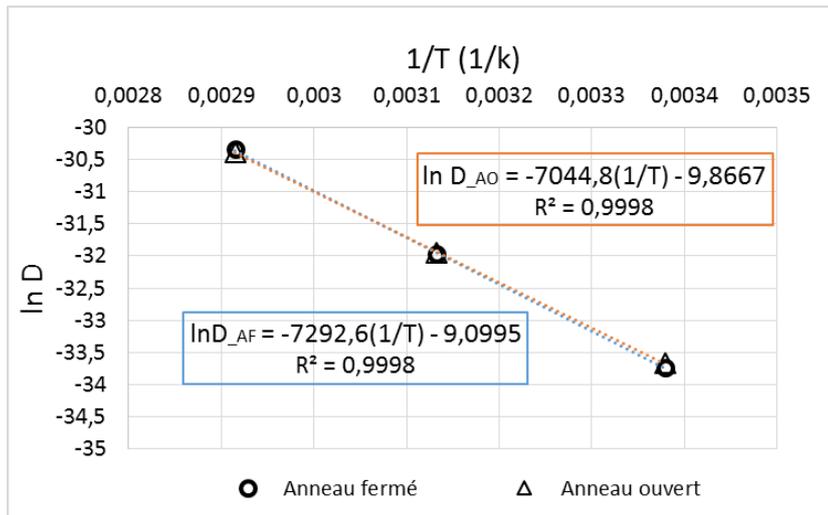
Température de vieillissement	Verre/époxy ± 42°	Verre/époxy ± 56°	Verre/époxy ± 78°
23°C	-	$2,25 \cdot 10^{-15}$	$0,96 \cdot 10^{-15}$
45°C	-	$1,30 \cdot 10^{-14}$	$0,931 \cdot 10^{-14}$
70°C	$6,56 \cdot 10^{-14}$	$6,65 \cdot 10^{-14}$	$6,79 \cdot 10^{-14}$
Capacité maximale d'absorption d'humidité (%)	1,25	1,24	1,23

Tableau V-9. Identification du coefficient de diffusion \bar{D} (m^2 / s) pour les anneaux de verre/époxy fermés vieillis à 45°C et 23°C, en considérant que la capacité maximale d'absorption est indépendante de la température.

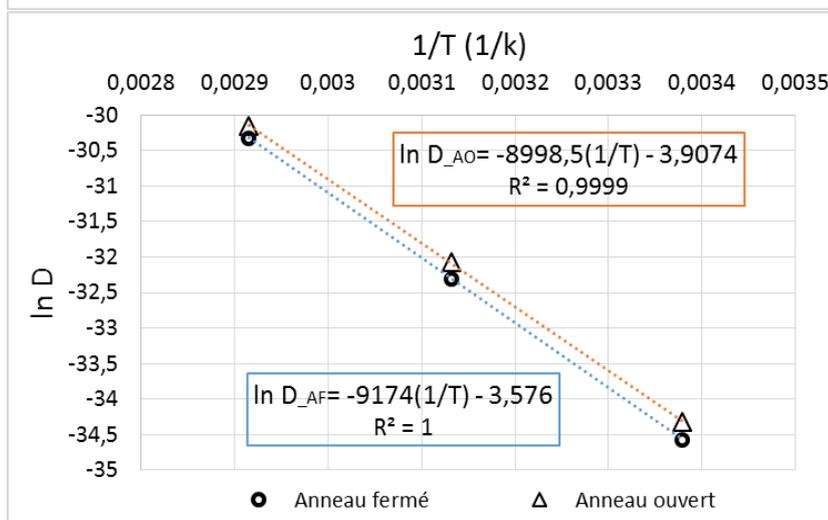
Température de vieillissement	Verre/époxy ± 42°	Verre/époxy ± 56°	Verre/époxy ± 78°
23°C	-	$2,41 \cdot 10^{-15}$	$1,24 \cdot 10^{-15}$
45°C	-	$1,32 \cdot 10^{-14}$	$1,18 \cdot 10^{-14}$
70°C	$6,97 \cdot 10^{-14}$	$6,34 \cdot 10^{-14}$	$8,05 \cdot 10^{-14}$
Capacité maximale d'absorption d'humidité (%)	1,25	1,2	1,2

Tableau V-10. Identification du coefficient de diffusion \bar{D} (m^2 / s) pour les anneaux de verre/époxy ouverts vieillis à 45°C et 23°C, en considérant que la capacité maximale d'absorption est indépendante de la température.

La Figure V-8 illustre la loi d'Arrhenius appliquée pour les composites verre/époxy ayant les angles d'enroulement ±56° et ± 78°. Les résultats montrent que cette loi est vérifiée. En effet, une dépendance linéaire est observée entre le logarithme du coefficient de diffusion identifié à partir des données expérimentales et l'inverse de la température. Le Tableau V-11 présente le paramètre de la loi d'Arrhenius, l'énergie d'activation E_a , déterminée pour différents angles d'enroulement et pour les deux types d'anneaux, ouverts et fermés.



(a)



(b)

Figure V-8. Graphe d'Arrhénius reliant le logarithme de coefficient de diffusion des composites verre/époxy, ayant les angles d'enroulement (a) $\pm 56^\circ$ et (b) $\pm 78^\circ$, en fonction de l'inverse de la température

Angle d'enroulement	E_a ($KJ.mol^{-1}$)
$\pm 56^\circ$ _AF	63,6
$\pm 56^\circ$ _AO	58,6
$\pm 78^\circ$ _AF	76,3
$\pm 78^\circ$ _AO	74,8

Tableau V-11. Energies d'activation obtenues pour les composites de verre/époxy.

La valeur de l'énergie d'activation est constante pour un type de verre/époxy (pour le même angle d'enroulement). Mais d'un angle d'enroulement à autre cette valeur change tout en restant de même ordre de grandeur. Dans les travaux de (Bao et Yee, 2002-a ; Bao et Yee, 2002-b), les chercheurs montrent que l'énergie d'activation de la résine utilisée et de son composite sont les mêmes. Pour une résine époxy l'énergie d'activation est de $70,4 KJ.mol^{-1}$ selon les travaux de (Xiao et Shanahan, 1998) et pour des composites carbone/époxy $51,3 KJ.mol^{-1}$ et $52,8 KJ.mol^{-1}$ respectivement d'après (Loos et Springer, 1979). Des valeurs identiques d'énergie d'activation sont fournis dans les travaux de (De'Néve et Shanahan,

1993 ; Zhou et Lucas, 1999 ; Merdas et al., 2000, Abanilla et al., 2006). Toutes ces valeurs restent du même ordre de grandeur.

Le Tableau V-12 représente les coefficients de diffusion des composites verre/époxy ayant les angles d'enroulement de $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$, à une température de vieillissement de 4°C estimés par la loi d'Arrhénius.

Angle d'enroulement	Température	Coefficient de diffusion expérimental (m^2 / s)		Coefficient de diffusion estimé (m^2 / s)	
		AF	AO	AF	AO
$\pm 56^\circ$	4°C	-	-	$4,18.10^{-16}$	$4,74.10^{-16}$
	23°C	$2,25.10^{-15}$	$2,41.10^{-15}$	-	-
	45°C	$1,30.10^{-14}$	$1,32.10^{-14}$	-	-
	70°C	$6,65.10^{-14}$	$6,34.10^{-14}$	-	-
$\pm 78^\circ$	4°C	-	-	$1,32.10^{-16}$	$1,77.10^{-16}$
	23°C	$0,96.10^{-15}$	$1,24.10^{-15}$	-	-
	45°C	$0,93.10^{-14}$	$1,18.10^{-14}$	-	-
	70°C	$6,79.10^{-14}$	$8,05.10^{-14}$	-	-

Tableau V-12. Coefficient de diffusion expérimental et celui estimé par la loi d'Arrhénius pour les composites verre/époxy $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$.

V.3 Estimation du coefficient de diffusion de la résine

Dans la partie précédente, on a identifié les paramètres de diffusion des composites verre/époxy et carbone/époxy. Les observations MEB, présentées dans le chapitre II, montrent la présence d'une mince couche de résine sur le diamètre extérieur des anneaux de verre/époxy. Cette couche de résine constitue 8 % de l'épaisseur de l'anneau composite, c'est-à-dire équivalente à celle d'un pli. La présence de cette couche peut modifier localement la diffusion dans le composite et aussi la capacité maximale d'absorption (Figure V-9). En effet, d'après la littérature, le coefficient de diffusion de la résine ainsi que la capacité maximale d'absorption sont plus élevées que celles du composite en absence de porosité ou de défauts à l'interface fibre-matrice (Woo et Pigott, 1988 ; Obeid, 2016). D'après les éléments indiqués ci-dessus, la meilleure stratégie à suivre consiste à déterminer le coefficient de diffusion de la résine à partir des paramètres de diffusion identifiés sur le composite carbone/époxy : la méthodologie d'interprétation des données sera en effet plus simple dans ce cas de figure, du fait de l'absence d'une couche de résine supplémentaire à la surface du matériau. Il faut noter toutefois que cette simplification de la structure des échantillons carbone/époxy doit être relativisée du fait de la présence d'un taux volumique élevé de porosités : celui-ci est en effet associé à une anomalie de diffusion, comme nous l'avons mis en évidence dans ce chapitre (dans la partie V.1.2.2). La nécessité de dé-corréler cette anomalie de diffusion ajoutera une difficulté à la procédure d'estimation du coefficient de la résine, que nous allons mettre en place.

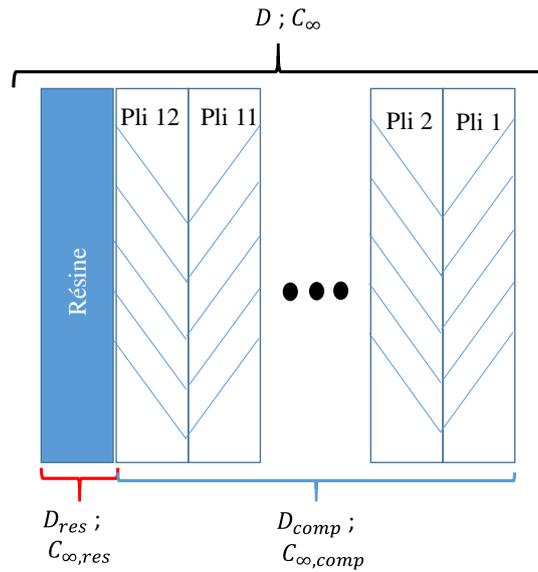


Figure V-9. Schéma représentatif de la stratification du composite verre/époxy avec les paramètres diffusifs équivalents identifiés ($D ; C_{\infty}$) ainsi que les grandeurs d'intérêts locales à identifier ($D_{res} ; C_{\infty,res}$)

Dans cette partie nous allons déterminer le coefficient de diffusion de la résine en mettant en œuvre plusieurs modèles de transition d'échelles différents. Le phénomène de diffusion de l'humidité dans un composite unidirectionnel, considéré comme un matériau transversalement isotrope, est schématiquement représenté par la Figure V-10. Sur cette figure, on considère les coefficients de diffusion : D_L dans la direction des fibres, et $D_{\perp,2}$ et $D_{\perp,3}$ dans la direction perpendiculaire aux fibres. Le coefficient de diffusion dans la direction des fibres est égal au coefficient de diffusion dans la résine pure, noté D_{res} (Kondo et Taki, 1982). Etant donné que le matériau est considéré comme isotrope transverse, les coefficients de diffusion perpendiculaires à la direction des fibres sont égaux (équation (V.14)).

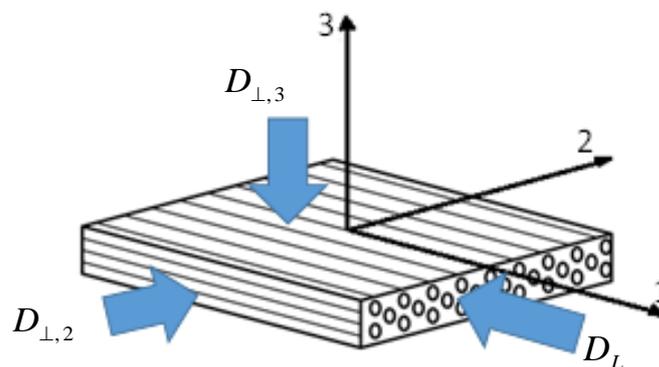


Figure V-10. Diffusion d'humidité dans un composite unidirectionnel, dans la direction des fibres ainsi que dans la direction perpendiculaire aux fibres

$$\begin{aligned} D_L &= D_{res} ; \\ D_{\perp,2} &= D_{\perp,3} = D_{\perp} \end{aligned} \quad (V.14)$$

Pour un composite renforcé de fibres, dans lequel les fibres présentent une orientation selon les différents axes du repère (X, Y, Z), comme indiqué sur la Figure V-11, les coefficients de diffusion du matériau dans la direction normale à la surface sont donnés par l'expression (V.15) (Boukhoulida et al., 2006).

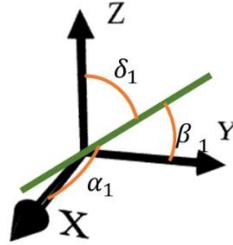


Figure V-11. Orientation de la fibre dans l'espace

$$\begin{aligned} D_X &= D_{res} \cos^2 \alpha_1 + D_{\perp} \sin^2 \alpha_1 ; \\ D_Y &= D_{res} \cos^2 \beta_1 + D_{\perp} \sin^2 \beta_1 ; \\ D_Z &= D_{res} \cos^2 \delta_1 + D_{\perp} \sin^2 \delta_1 \end{aligned} \quad (V.15)$$

Dans le cas de nos échantillons, qui ont la forme d'un anneau, on considère que la diffusion se produit uniquement dans la direction radiale. Cette hypothèse a été discutée dans la partie précédente (V.1.1.2.). Dans ce cas, l'angle, α_1 , entre la direction de la fibre et l'axe radiale est de 90° (Figure V-12). L'expression du coefficient de diffusion dans la direction radiale est donnée par l'équation (V.16).

$$D_r = D_{\perp} \quad (V.16)$$

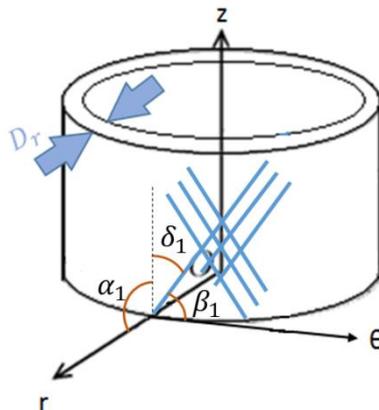


Figure V-12. Diffusion radiale dans l'anneau ainsi que les différents angles que forme la fibre avec les axes du repère cylindrique

Les différentes relations de transition d'échelles rencontrées dans la littérature, considèrent la présence d'un facteur k entre le coefficient de diffusion dans la direction perpendiculaire à la fibre et celui de résine, tel que (équation (V.17)):

$$\frac{D_{\perp}}{D_{res}} = k ; \quad (V.17)$$

$$0 \leq k \leq 1$$

Le Tableau V-13 résume les différents modèles de transition d'échelles ainsi que la valeur de k pour un taux volumique de fibre, V_f , de 56 % correspondant à celui de nos matériaux étudiés.

Modèles	Coefficient de diffusion	k
Halpin-Tsai (Halpin et Kardos, 1976)	$\frac{D_{\perp}}{D_{res}} = \frac{1-V_f}{1+V_f}$	0,28
Shen et Springer (Shen et Springer, 1976)	$\frac{D_{\perp}}{D_{res}} = 1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}}$	0,16
Springer et Tsai (Springer et Tsai, 1967)	$\frac{D_{\perp}}{D_{res}} = \frac{1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}}}{1 - V_f}$	0,35
Shirrell et Halpin (Shirrell et Halpin, 1977)	$\frac{D_{\perp}}{D_{res}} = \frac{1}{1+V_f}$	0,64
Rayleigh (Rayleigh, 1892)	$\frac{D_{\perp}}{D_{res}} = \frac{1 - V_f - 0,3058V_f^4}{(1 + V_f - 0,3058V_f^4)(1 - V_f)}$	0,61
Woo et Piggott (Woo et Piggott, 1988)	$\frac{D_{\perp}}{D_{res}} = \frac{1}{(1-V_f)} \left[\frac{2}{\sqrt{1-\frac{4V_f}{\pi}}} \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{1+2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}}}}{\sqrt{1-2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}}}} \right) - \frac{\pi}{2} + 1 - 2\sqrt{\frac{V_f}{\pi}} \right]^{-1}$	0,67

Tableau V-13. Prédiction du coefficient de diffusion transverse d'un composite unidirectionnel rapporté à la diffusion de la matrice, selon différents modèles de transition d'échelles ainsi que le facteur reliant le coefficient de diffusion dans le sens transverse à la fibre à celui de la résine pour une fraction volumique de fibres de 56 %.

Les valeurs présentées dans le Tableau V-13, sont obtenues en considérant un composite avec une adhésion parfaite entre les fibres et la matrice et une absence de défauts (porosités ; fissures). La Figure V-13 présente l'évolution du rapport du coefficient de diffusion dans la direction transversale aux fibres et celui de la résine, d'un composite unidirectionnel, en fonction du taux volumique de fibre V_f .

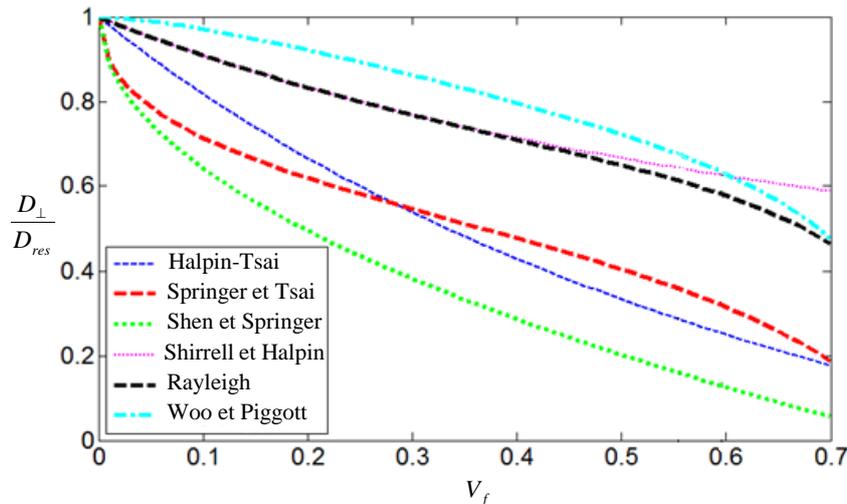


Figure V-13. Evolution du rapport coefficient de diffusion dans la direction transversale aux fibres et celui de la résine selon les différents modèles d'homogénéisation, en fonction du taux volumique des fibres (Ramezani-Dana, 2012 ; Péret, 2015)

D'après les valeurs du facteur k (Tableau V-13) et la dispersion relativement importante des courbes tracées sur la Figure V-13, on constate que les modèles d'homogénéisation prédisent des comportements diffusifs effectifs différents, à partir des mêmes données d'entrée. Le Tableau V-14 résume les limites du coefficient de la résine selon le taux volumique de fibres pour les composites verre/époxy.

Angle d'enroulement	V_f	$\frac{D_{\perp}}{D_{res}}$	$\overline{D_{\perp}}$ ($10^{-14} m^2 / s$)	$\overline{D_{res}}$ ($10^{-14} m^2 / s$)
$\pm 42^{\circ}$	0,56	0,155 – 0,669	6,56	9,80 – 42,32
$\pm 56^{\circ}$	0,59	0,133 – 0,639	6,65	10,41 – 50,00
$\pm 78^{\circ}$	0,59	0,133 – 0,639	6,79	10,63 – 51,05

Tableau V-14. Estimation de la diffusion de la résine époxy, en se basant sur le coefficient de diffusion identifié sur les anneaux de verre/époxy vieillissés à $70^{\circ}C$ et des deux modèles d'homogénéisation de Shen et Springer et de Woo et Piggott, qui représentent respectivement la limite minimale et maximale du coefficient de diffusion pour le V_f donné.

A partir des seuls résultats du tableau, l'estimation d'une valeur définie du coefficient de diffusion de la résine n'est pas évidente. Cette identification est basée sur le principe inverse du processus d'homogénéisation, à partir du coefficient de diffusion macroscopique transverse du composite obtenu par identification des résultats expérimentaux. La valeur du coefficient de diffusion de la résine époxy varie selon le modèle analytique choisi, sans qu'aucune de ces valeurs ne soit considérée comme représentative. Les travaux de (Péret, 2015) montrent que le modèle d'homogénéisation de (Shen et Springer, 1976) permet une estimation du coefficient de diffusion la plus proche de l'expérience. Alors que (Ramezani-Dana, 2012) a constaté que les diffusivités transverses obtenues par les modèles de (Springer et Tsai, 1967) et (Halpin-Tsai, 1976) sont les plus cohérentes avec les coefficients de diffusion transverse obtenus expérimentalement par les essais de vieillissement. Cela permet d'affiner la plage du coefficient de diffusion comme présenté dans le Tableau V-15.

Angle d'enroulement	V_f	$\frac{D_{\perp}}{D_{res}}$	$\overline{D_{\perp}}$ ($10^{-14} m^2 / s$)	$\overline{D_{res}}$ ($10^{-14} m^2 / s$)
$\pm 42^{\circ}$	0,56	0,16 - 0,28	6,56	23,43 – 41,00
$\pm 56^{\circ}$	0,59	0,15 – 0,27	6,65	24,63 – 44,33
$\pm 78^{\circ}$	0,59	0,15 – 0,27	6,79	25,15 – 45,27

Tableau V-15. Nouvelle estimation du coefficient de diffusion de la résine en se basant sur les modèles de (Shen et Springer, 1976) et (Halpin-Tsai, 1976)

Dans la littérature on trouve pour des résines époxy vieilles à 70°C dans de l'eau déminéralisée un coefficient de diffusion de $1,58.10^{-12} m^2 / s$, selon (Xiao et Shanahan, 1998), alors que dans les travaux de (Li et al., 2009) on rapporte un coefficient de diffusion compris dans l'intervalle $2,81-3,17.10^{-12} m^2 / s$. De même (Toscano et al., 2016) rapportent un coefficient de diffusion de même ordre de grandeur pour une résine époxy vieilli par immersion dans de l'eau déminéralisée à 50°C et 80°C.

Ces valeurs pourraient être confirmées par le suivi du vieillissement de la résine seule.

V.4 Caractérisation du gonflement hygroscopique

L'absorption de petites molécules d'eau par les polymères entraîne des variations dimensionnelles de ceux-ci. Ce phénomène est appelé gonflement hygroscopique (Tee et al., 2003 ; Wong et al., 2005). La variation du volume du polymère suite à la reprise en eau peut être mesurée par des techniques expérimentales différentes, comme présenté brièvement dans les travaux de (Ardebili et al., 2003). Ces techniques comprennent la mesure de la courbure ou de la flexion, induite par l'humidité, d'une bande bicouche (telle que celle d'un stratifié époxy durci sur une feuille de cuivre), comme dans les travaux de (Berry et Pritchett, 1984 ; Buchhold et al., 1998) ou en utilisant le principe d'Archimède pour surveiller la variation du volume de l'échantillon (Gazit, 1978 ; El-Sa'ade et al., 1990 ; Merdas et al., 2000 ; Durier 2008). (Park et al., 2009) ont, quant à eux, utilisé la corrélation d'image numérique pour déterminer la dépendance à la température du coefficient de gonflement hygroscopique d'une résine époxy entre 20 et 180°C. La même technique a été utilisée dans les travaux de (Jang et al., 2010), pour mesurer le gonflement hygroscopique de films minces de polymère. L'analyse thermomécanique (TMA) et thermogravimétrique (TGA) sont utilisées pour mesurer la variation de la longueur de l'échantillon pendant la désorption de l'humidité à des températures élevées, après que l'échantillon ait été saturé d'humidité dans une enceinte climatique hygro-thermo régulée (Ardebili et al., 2003 ; Tee et al., 2003 ; Shirangi et al., 2008 ; He, 2012). Cette méthode ne donne donc que le gonflement ultime qui correspond à la capacité maximale d'absorption. L'information sur la partie transitoire par cette méthode n'est pas fournie. Certains auteurs (Stellrecht et al. 2004 ; Fan 2008) déterminent le coefficient de gonflement hygroscopique à partir de méthodes optiques, en particulier par l'étude des franges de Moiré.

L'étude du gonflement hygroscopique de polymère et de composites a fait l'objet de plusieurs études dans notre laboratoire : (Ramezani-Dana, 2012) a utilisé des fibres optiques à réseaux de Bragg pour faire un suivi local des déformations hygroscopiques du composite verre/polyester immergé ; (Célino, 2013) a étudié le gonflement transverse mesuré des fibres

végétales (sur un fagot de fils de jute) ; (Péret, 2015) a suivi le gonflement hygroscopique de la résine époxy et des composites de verre/époxy et (Obeid, 2016) a mesuré le gonflement hygroscopique longitudinal des échantillons parallélépipédiques de résine pure PA6 et de leur composite.

Cependant, chacune de ces techniques peut avoir ses propres limites. Par exemple, pour la technique de courbure ou de flexion, il est également nécessaire de connaître la modification des modules de rigidité du matériau en fonction de l'absorption d'humidité afin de déterminer avec précision les déformations induites par le gonflement. En outre, le calcul mathématique peut être très compliqué. La mesure du volume, basée sur le principe d'Archimède peut ne pas être suffisamment sensible pour déterminer les faibles variations dimensionnelles (< 0,5 %) subies par l'échantillon. La technique basée sur des systèmes d'interféromètres optiques peut être compliquée à mettre en place et elle est sensible aux fluctuations de température. De plus, l'expérience peut prendre du temps pour un échantillon relativement épais. La méthode TMA, bien que conceptuellement simple, est une technique indirecte, parce qu'elle ne mesure pas le gonflement hygroscopique pendant l'absorption de l'humidité mais la diminution de la longueur de l'échantillon pendant la désorption de l'humidité. En outre, afin de préparer le spécimen TMA, l'échantillon doit atteindre la saturation d'humidité dans une température et un état d'humidité relative particuliers dans une enceinte climatique hygro-thermo régulée, ce qui est un processus très long pour un échantillon épais. Si l'échantillon est mince, alors la technique TMA rencontrera un autre problème, c'est-à-dire que l'humidité s'échappera rapidement de l'échantillon au moment des manipulations.

Dans la suite nous présenterons les travaux effectués pour mesurer le gonflement hygroscopique hors plan et axial. Le gonflement hygroscopique hors plan consiste à suivre l'évolution du diamètre interne des anneaux vieillis en immersion à différentes températures. Un autre essai, qui consiste à un suivi de la dilatation hygroscopique longitudinale des éprouvettes parallélépipédiques issues de tubes sera également décrit.

V.4.1 Estimation du gonflement hors plan – Anneaux composites

En parallèle du suivi gravimétrique, présenté dans le chapitre IV (cf. IV.1), on s'intéresse à étudier l'effet de la reprise en eau sur l'état mécanique des anneaux fermés et ouverts. L'absorption de l'eau, par le composant hydrophile du composite, entraîne un changement des dimensions du composite que l'on peut traduire à l'aide d'un capteur laser. Au cours de vieillissement, un suivi de déformation est réalisé en fonction de la reprise. Afin de bien détecter cette variation dimensionnelle avec une précision acceptable, le suivi a été fait sur le diamètre interne des anneaux.

V.4.1.1 Le montage de mesure

Un montage de suivi des dimensions des échantillons par capteur laser a été conçu et réalisé afin de suivre le gonflement hygroscopique induit par la reprise en eau des anneaux. Nous avons utilisé un capteur CCD Keyence LS-7000 présenté sur la Figure V-14.



Figure V-14. Dispositif de mesure de l'évolution du diamètre des anneaux composites

Le fonctionnement du dispositif est détaillé en Annexe 6. Pour s'assurer que les mesures se fassent toujours dans les mêmes conditions, les anneaux, après avoir été retirés des conditions de vieillissement, sont placés pendant 15 min, dans un b cher contenant de l'eau déminéralisée (Figure V-19). Cette période est suffisante pour ramener tous les anneaux à la température ambiante de 23 C et éviter ainsi de fausser les mesures du diamètre intérieur.

V.4.1.2 Résultats de suivi de l'évolution du diamètre intérieur des anneaux

Les résultats d'évolution du diamètre intérieur des anneaux ouverts (colonne 1 de la Figure V-16 et de la Figure V-17) et fermés (colonne 2 de la Figure V-16 et la Figure V-17), des composites verre/époxy et carbone/époxy, pour les différents angles d'enroulement et différentes conditions de vieillissement sont présentés respectivement dans les Figure V-16 et Figure V-17. Les anneaux vieilliss   70 C, 45 C et 23 C sont représentés par les symboles (◻ pour l'anneau 1 et ◼ pour l'anneau 2) en couleurs : rouge, noir et bleu, respectivement.

Après environ trois mois d'essais, le montage laser a été démonté, pour servir à d'autres suivis. Après démontage, et re-réglage du dispositif, on a constaté un décalage constant (offset) de 0,208 mm à prendre en compte pour comparer les nouvelles valeurs aux anciennes, en se basant sur les échantillons étalons. Les étalons sont des anneaux fermés : deux de carbone/époxy et un seul anneau pour le verre/époxy. Le diamètre intérieur de ces anneaux vaut respectivement 47,02 mm, 47,03 mm et 47,07 mm. Ces étalons sont conditionnés dans une salle à 23 C. La Figure V-15 montre l'évolution du diamètre intérieur des anneaux étalons durant les essais de vieillissement.

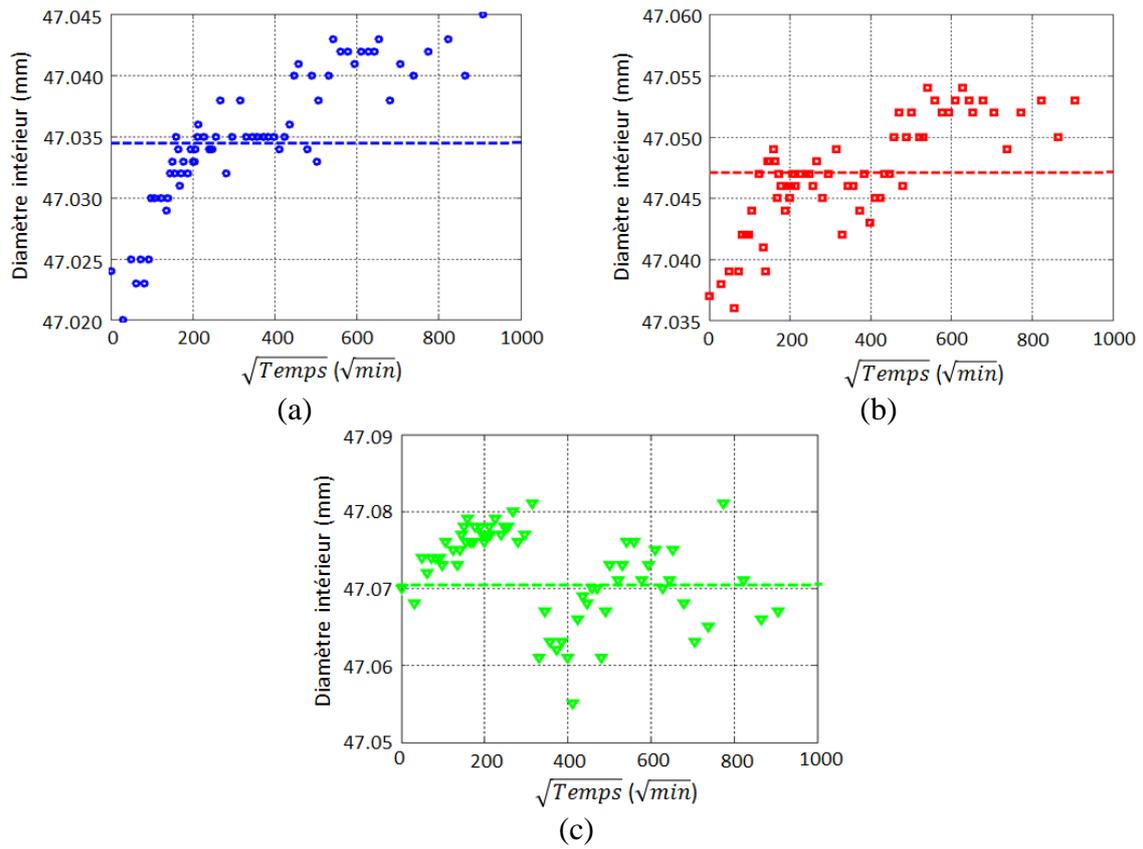


Figure V-15. Evolution du diamètre intérieur des anneaux étalons (a) et (b) pour les composites carbone/époxy et (c) verre/époxy, durant l'essai de vieillissement

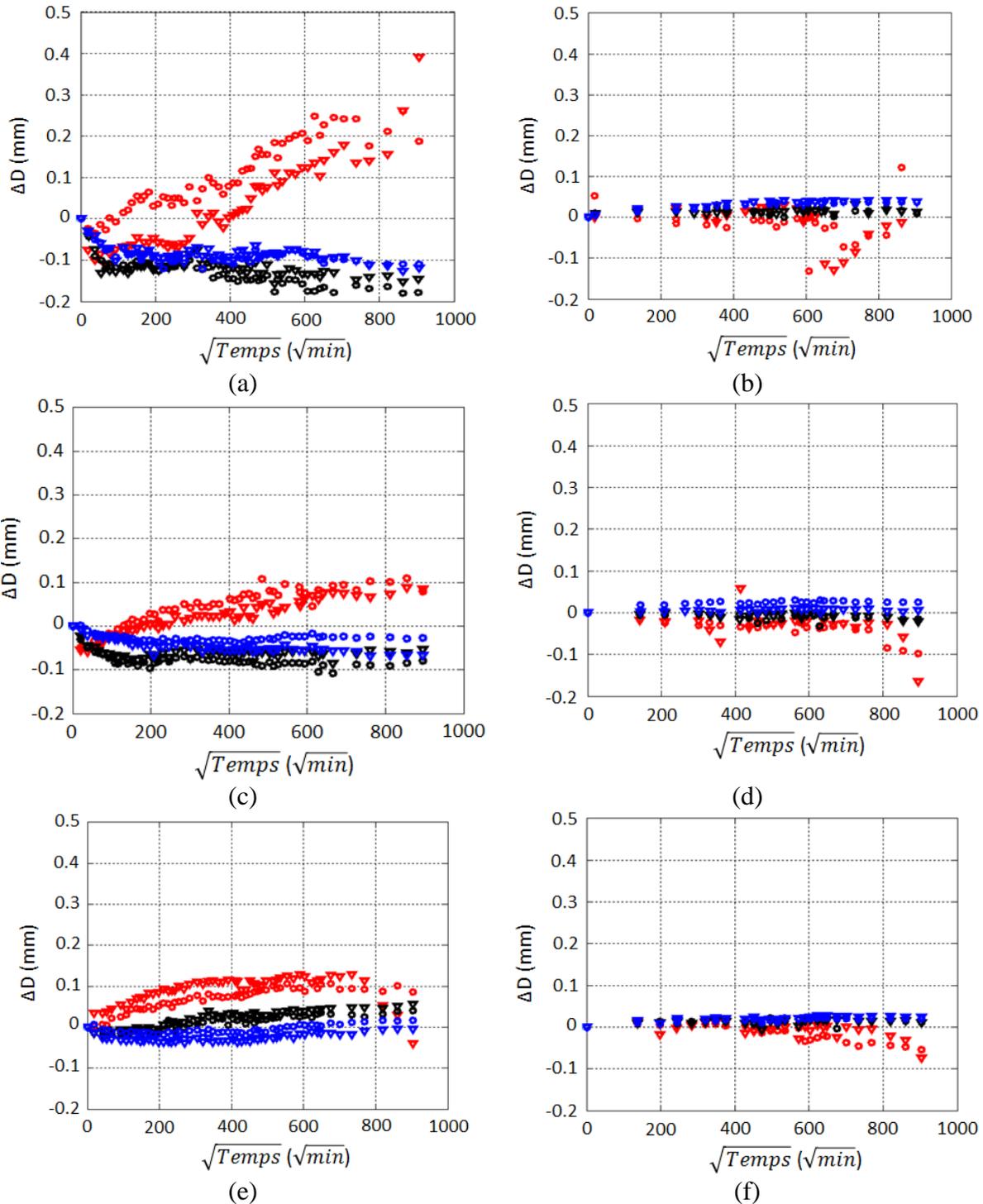


Figure V-16. Evolution du diamètre intérieur des anneaux ouverts (a, c, e) et des anneaux fermés (b, d, f) pour différentes conditions de vieillissement du composite verre/époxy $\pm 42^\circ$ (a, b) ; $\pm 56^\circ$ (c, d) et $\pm 78^\circ$ (e, f)

La variation du diamètre interne des anneaux ouverts de verre/époxy présente une évolution qui diffère avec l'angle d'enroulement, donc avec la structure du composite et avec la température de vieillissement. Les anneaux de verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$ et $\pm 56^\circ$ vieillis à 70°C ont le diamètre qui se referme en premier temps et ensuite il évolue d'une façon plus linéaire avec la reprise en eau. Alors que l'évolution du diamètre interne des anneaux ouverts ayant un angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$ vieillis à 70°C , augmente avec la reprise en eau et ensuite la variation du diamètre interne reste constante. Les anneaux

ouverts de verre/époxy pour les différents angles d'enroulement, vieillis à 45°C et 23°C, se referment avec la reprise en eau. Pour les anneaux ouverts de verre/époxy $\pm 78^\circ$ vieillis à 45°C et 23°C présentent une variation du diamètre interne négligeable et les variations observées ne dépassent pas l'incertitude de la mesure obtenue par le montage laser utilisé. Cela est vrai aussi pour les verre/époxy $\pm 56^\circ$ vieillis à 23°C.

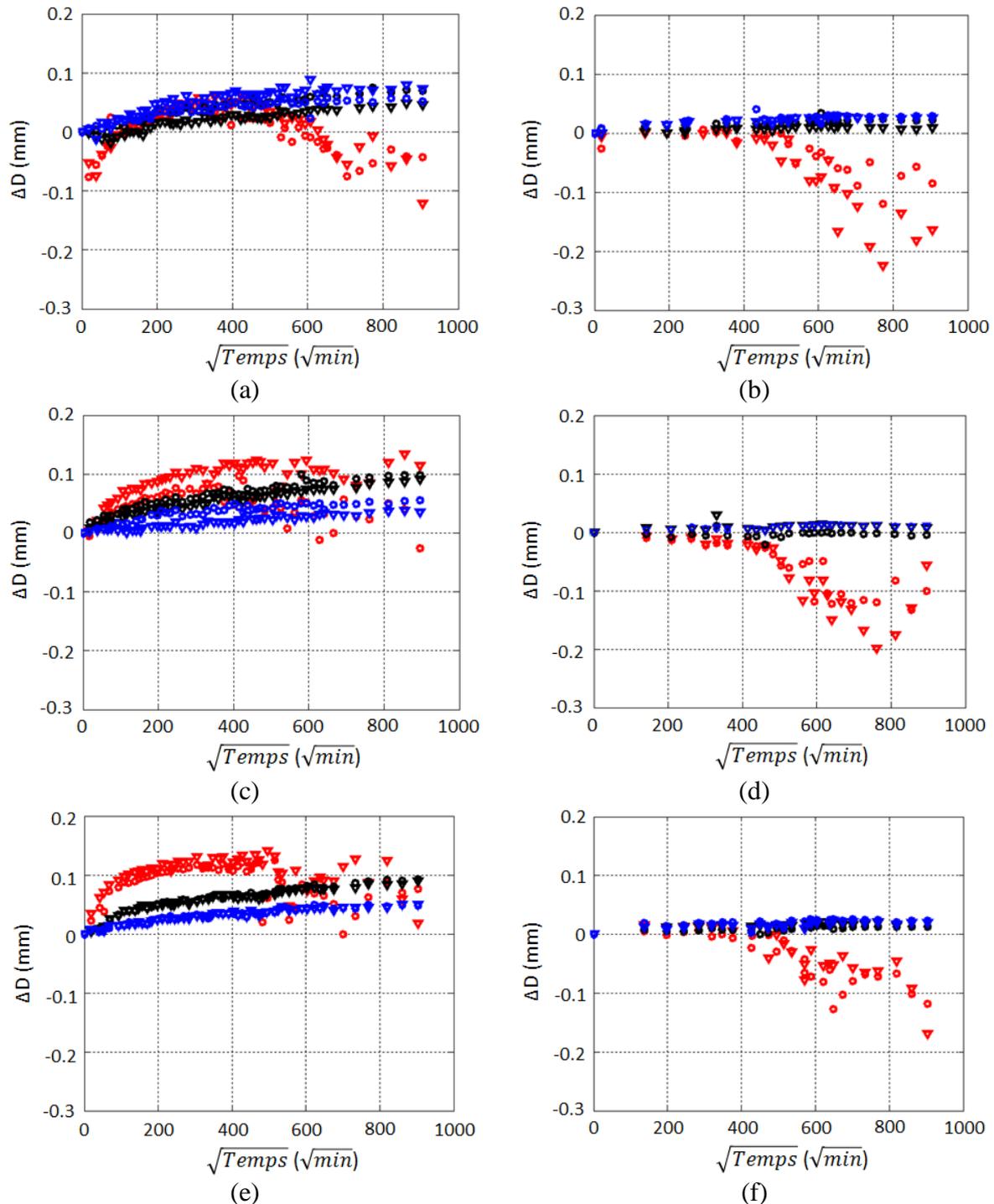


Figure V-17. Evolution du diamètre intérieur des anneaux ouverts (a, c, e) et des anneaux fermés (b, d, f) pour différentes conditions de vieillissement du composite carbone/époxy $\pm 42^\circ$ (a, b) ; $\pm 56^\circ$ (c, d) et $\pm 78^\circ$ (e, f)

L'évolution du diamètre interne des anneaux carbone/époxy ouverts varie aussi en fonction de l'angle d'enroulement et la température de vieillissement. Contrairement aux anneaux ouverts de verre/époxy l'allure de l'évolution du diamètre interne des anneaux ouverts de carbone/époxy pour le même angle d'enroulement est reproductible. La variation de diamètre interne des anneaux de carbone/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 56^\circ$ ou de $\pm 78^\circ$, augment avec la reprise en eau pour les trois températures de vieillissement. L'évolution de ces anneaux atteint les mêmes niveaux de variation pour la même température de vieillissement (on a un ΔD de 0,14 mm pour les anneaux carbone/époxy $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ vieillis à 70°C). Plus la température de vieillissement est importante plus la variation du diamètre interne des anneaux est grande. Les anneaux ouverts de carbone/époxy $\pm 42^\circ$ pour les différentes températures de vieillissement ont le diamètre interne qui se referme en premier temps et ensuite il s'ouvre avec la reprise de l'eau. Il faut noter que même si la tendance apparaît très évidente, l'évolution du diamètre interne des anneaux ouverts de carbones époxy vieillis à 23°C est comprise dans l'incertitude de mesure calculée pour le montage laser utilisé. L'effet de la dégradation de la surface interne des anneaux de carbone/époxy vieillis à 70°C (Figure IV-16) est observé sur la Figure V-17-a, c et e par une diminution de ΔD après 6 mois de vieillissement ($500 \sqrt{\text{min}}$).

Les résultats de l'évolution du diamètre interne des anneaux fermés de verre/époxy et carbone/époxy, pour différents angles d'enroulement et pour les différentes conditions de vieillissement, présentent une évolution négligeable. A partir d'environ huit mois ($600 \sqrt{\text{min}}$) l'évolution du diamètre interne des anneaux fermés de verre/époxy et carbone/époxy présentent des variations brusques et importantes. Cette variation est due à l'endommagement observé au cours de vieillissement du diamètre interne des anneaux composites (Figures IV-11 et IV-16).

V.4.1.3 Estimation du coefficient de dilatation hygroscopique hors plan

Pour déterminer le coefficient de gonflement hygroscopique du composite, β_{h-p} , il faut tracer l'évolution de déformation du diamètre interne en fonction de la teneur en eau absorbé par les anneaux composites. Comme ce coefficient n'est déterminé que lorsque la saturation des échantillons est atteinte, donc on va tracer les courbes de l'évolution du diamètre interne en fonction de la teneur en eau uniquement pour les anneaux de verre/époxy vieillis à 70°C . Les résultats sont montrés sur la Figure V-18.

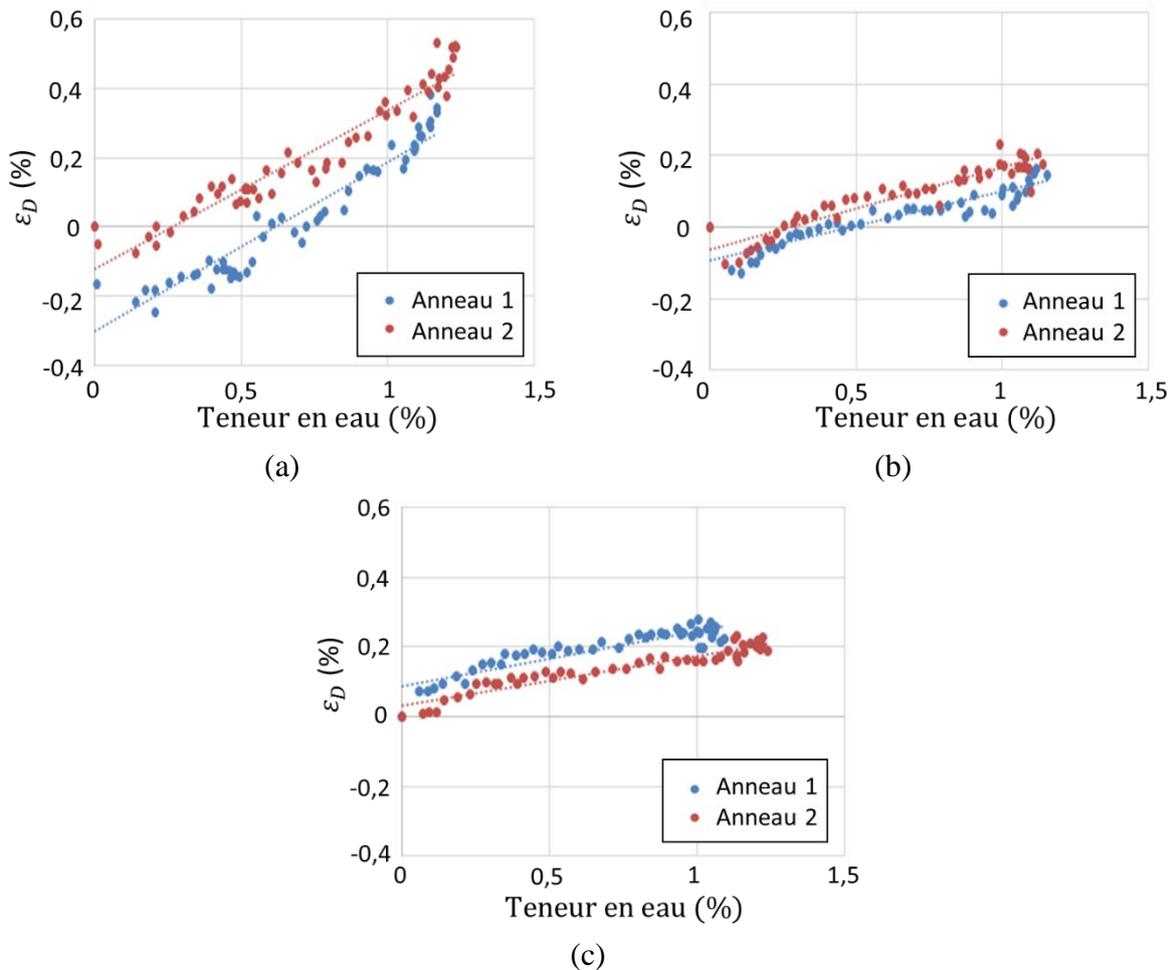


Figure V-18. Déformation du diamètre ε_D (%) en fonction de la teneur en eau globale absorbée par les anneaux de verre/époxy ayant les angles d'enroulement : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$

L'évolution de la déformation des anneaux en fonction de la reprise en eau des anneaux présente des comportements qui diffèrent selon l'angle d'enroulement de ces anneaux. Suite à ces résultats on remarque que les anneaux verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$ présentent un allongement qui atteint environ 0,6 % alors que les anneaux verre/époxy ayant les angles d'enroulement de $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ présentent une déformation maximale d'environ de 0,3 % et 0,2 % respectivement. L'évolution de déformations des anneaux $\pm 42^\circ$ présente une diminution en premier temps suivit d'une évolution constante jusqu'à une reprise en eau de 0,4 %. A partir de cette teneur en eau l'évolution du diamètre augmente presque linéairement avec la reprise en eau (Figure V-18-a). L'allure de la déformation du diamètre interne des anneaux ayant un angle d'enroulement de $\pm 56^\circ$ présente une diminution suivie d'une évolution linéaire avec la reprise en eau. Entre 0,5 % et 0,9 % de reprise en eau, l'évolution du diamètre interne de ces anneaux est constante. Dans cette phase la reprise en eau n'entraîne pas un gonflement du matériau (Figure V-18-b). Les anneaux ayant un angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$ quant à eux présentent une évolution du diamètre intérieur qui est linéaire avec la reprise en eau jusqu'à une teneur de 0,6 % et au-delà de cette valeur l'évolution demeure constante (Figure V-18-c).

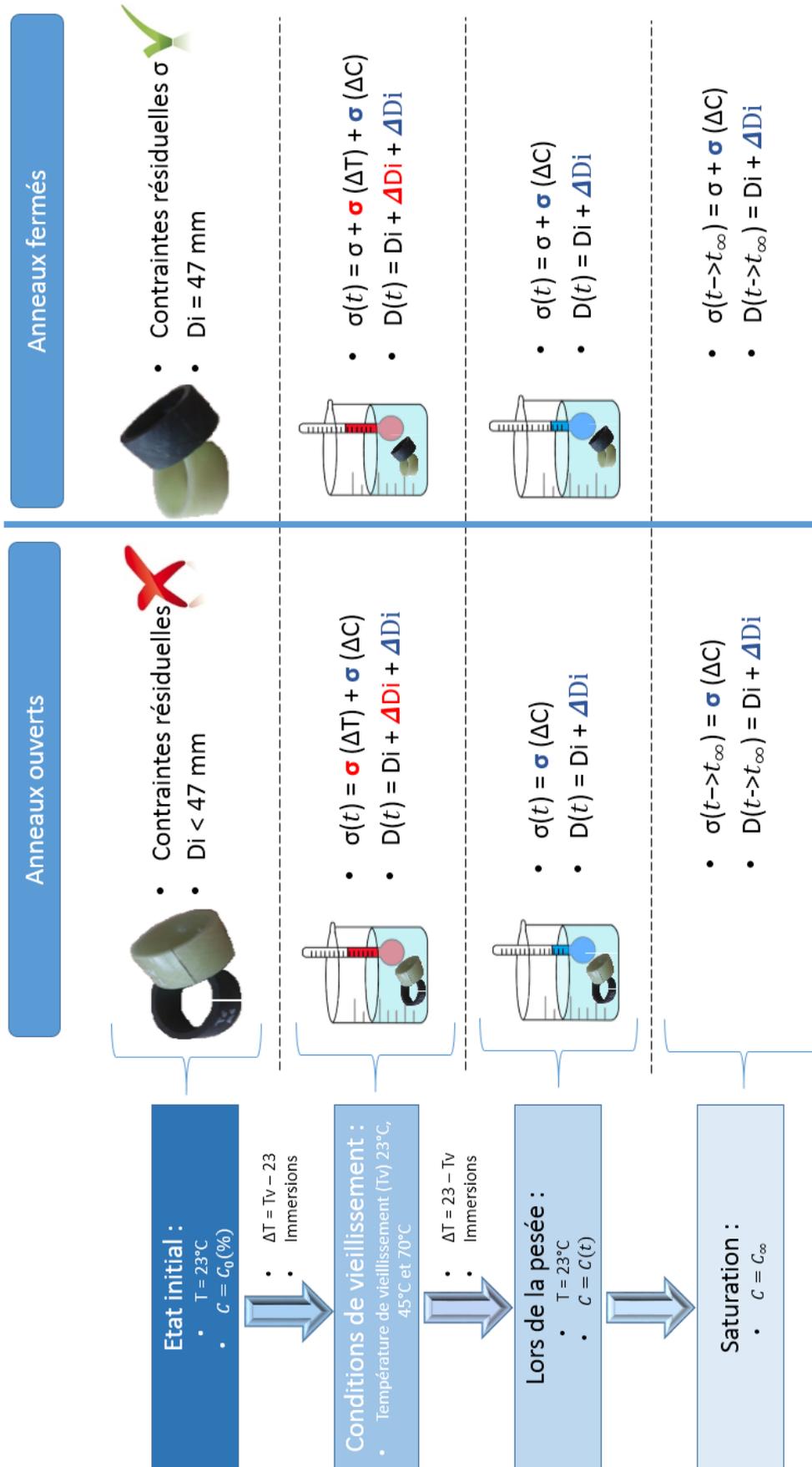


Figure V-19. Différentes étapes de vieillissement, états de contraintes associés et valeurs du diamètre intérieur des anneaux composites ouverts et fermés

V.4.2 Suivi de la dilatation hygroscopique axial – Eprouvettes plates

Dans ce présent travail, on s'intéresse à déterminer le gonflement longitudinal, dans la longueur de l'échantillon, ainsi que le gonflement dans l'épaisseur des échantillons. Ces échantillons sont des éprouvettes rectangulaires issues des tubes composites de verre/époxy.

V.4.2.1 Dispositif de mesure des variations de longueur

La caractérisation du gonflement hygroscopique d'un matériau repose sur l'évolution de la variation relative du volume d'échantillon en fonction de la teneur en eau. Pour mesurer la variation de la longueur et de l'épaisseur des éprouvettes, en fonction de la reprise en eau on se sert d'un capteur laser pour mesurer la longueur de l'échantillon et d'un micromètre digital *ip65*, pour la mesure de l'épaisseur.

Le capteur Laser est présenté par la Figure V-20-a. Ce dispositif est doté d'un capteur de déplacement laser *LK-081 (KEYENCE)*, d'un contrôleur *LK-2101 (KEYENCE)* et d'un multimètre *Metrix 579*. Le dispositif de laser a été développé dans le laboratoire, dans le cadre des travaux de thèse de (Obeid, 2016). Ce système assure la mesure du gonflement longitudinal d'échantillons parallélépipédiques. La longueur des échantillons découpés varie entre 200 et 202 mm, afin de garantir que les mesures soient dans la plage de mesure du capteur. La dimension moyenne des échantillons prévus à cet effet est de $201 \times 16 \times 2 \text{ mm}^3$. Cinq appuis cylindriques sont utilisés pour poser l'échantillon toujours dans la même position (Figure V-20-c).

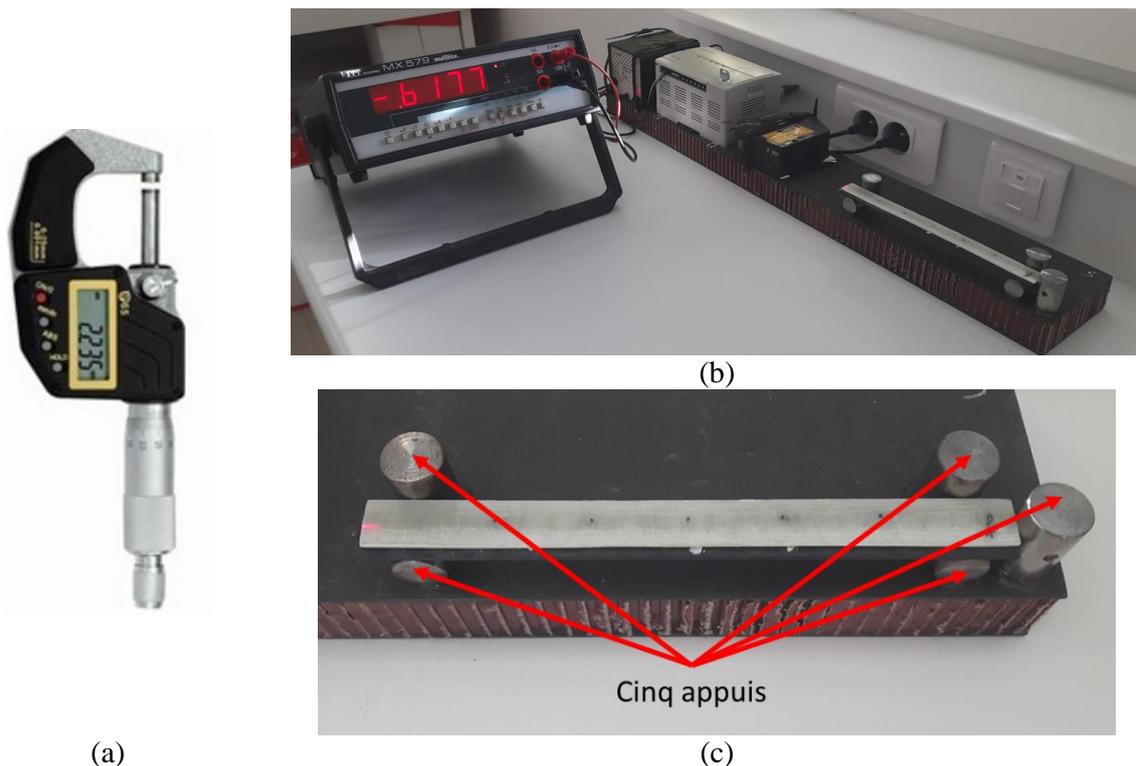


Figure V-20. Image du : (a) micromètre digital et (b) capteur laser ; moyens de mesure employés pour caractériser le gonflement hygroscopique dans l'épaisseur ainsi que dans la longueur des composites

V.4.2.2 Protocole de mesure

Au cours du vieillissement les échantillons sont relevés périodiquement, et ensuite ils sont mis dans de l'eau déminéralisée à température ambiante pendant 15 min. Ce temps de refroidissement est nécessaire pour assurer les mêmes conditions de mesures pour tous les échantillons. En outre, pour éviter que les déformations d'origine thermique, provenant de la différence entre la température de vieillissement et la température de mesure, viennent s'ajouter à celle hydrique. Ensuite les échantillons seront essuyés par des papiers pour enlever toute trace possible de l'eau. On peut alors procéder aux mesures : (i) de la masse dans un premier temps, (ii) de la longueur de l'échantillon en se servant du montage avec le capteur laser, et (iii) de l'épaisseur au moyen du micromètre digital.

Pour chaque échantillon, l'épaisseur est calculée d'après la moyenne de cinq mesures réalisées par le micromètre digital. Une mesure est effectuée à une distance de 40 mm de chaque bord de l'échantillon, et les trois autres positions sont approximativement équidistantes le long de la longueur de l'échantillon (Figure V-21). La longueur est déterminée à partir d'une seule mesure effectuée par le dispositif à capteur laser.

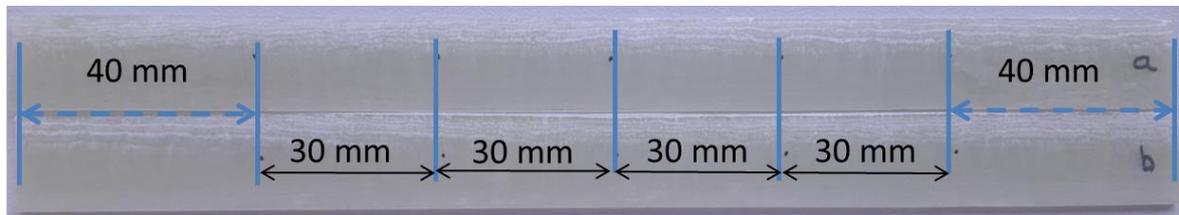


Figure V-21. Les cinq positions pour la mesure de l'épaisseur de l'échantillon

La détermination de l'évolution de la longueur de l'échantillon en fonction de la reprise en eau est basée sur la longueur des échantillons étalons. Ces étalons sont des composites tissés $[0^\circ/90^\circ]$ à base de résine PA6 renforcée par des fibres de verre (Figure V-22). Les deux échantillons étalons désignés par étalon 1 et étalon 2 ont une longueur de 200,5 mm et de 204,2 mm, respectivement. Le zéro du capteur laser est fait sur la dimension de l'étalon 1, puis on note la tension correspondant à la mesure de l'étalon 2. On considère ensuite que la relation reliant la tension délivrée par le capteur laser à la longueur des étalons est linéaire.



Figure V-22. Echantillons étalons

Comme la longueur initiale des échantillons est de 200 mm, qui est une valeur comprise entre la longueur des deux étalons, on pourra ensuite déterminer la longueur de l'échantillon à chaque mesure effectuée. A partir de la longueur des étalons et des tensions correspondantes obtenues grâce au capteur laser, on trace la courbe linéaire reliant la longueur des étalons (L) aux tensions (U) correspondantes ($L = f(U)$). En se servant de cette courbe et de la tension obtenue lors de la mesure sur l'échantillon à contrôler, on pourra déterminer la longueur de

l'échantillon à chaque instant t de mesure. Un exemple de détermination de la longueur de deux échantillons, g et n, à partir de la droite reliant la longueur des deux étalons aux tensions correspondantes est présenté sur la Figure V-23. L'ordre de grandeur de l'incertitude sur l'allongement, calculé sur l'ensemble du montage est de 7 microns, en prenant en compte l'incertitude provenant du capteur laser, du contrôleur, du multimètre et de la répétabilité.

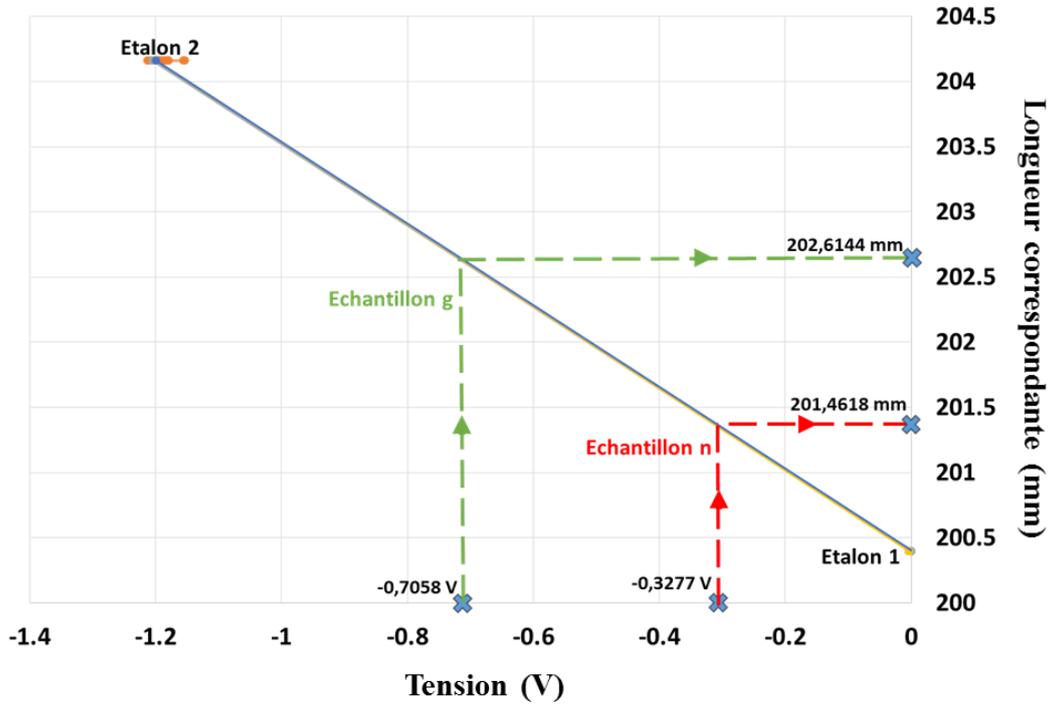


Figure V-23. Démarche pour déterminer la longueur d'un échantillon à partir de la droite reliant la longueur des étalons aux tensions correspondantes

Il faut noter que certains échantillons présentent une légère courbure initiale. Il s'agit des échantillons : c, e, j et p (Figure V-24). Ces courbures proviennent de la relaxation des contraintes internes lors de la préparation des échantillons. La courbure de ces échantillons fait que ces derniers ne sont pas correctement détectés par le capteur laser. Pour résoudre ce problème on a utilisé une cale métallique qu'on vient appliquer au-dessus de l'échantillon afin de rendre la mesure par le capteur laser possible (Figure V-25). L'emploi de cette cale sur les autres échantillons ne présente aucun impact sur la valeur affichée par le multimètre.



Figure V-24. Photographie d'un échantillon courbé

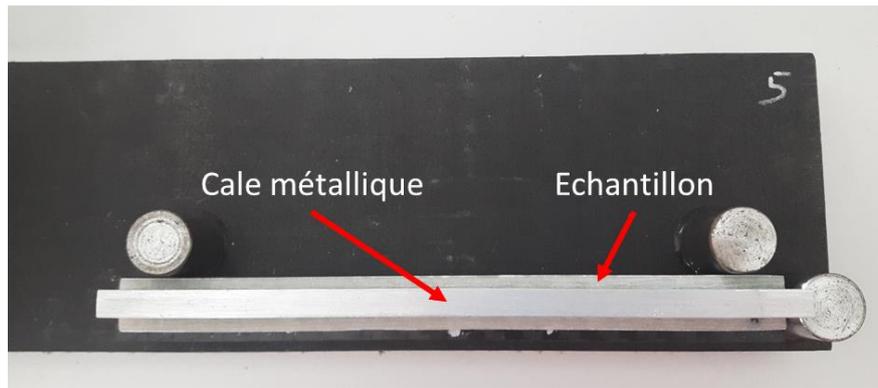
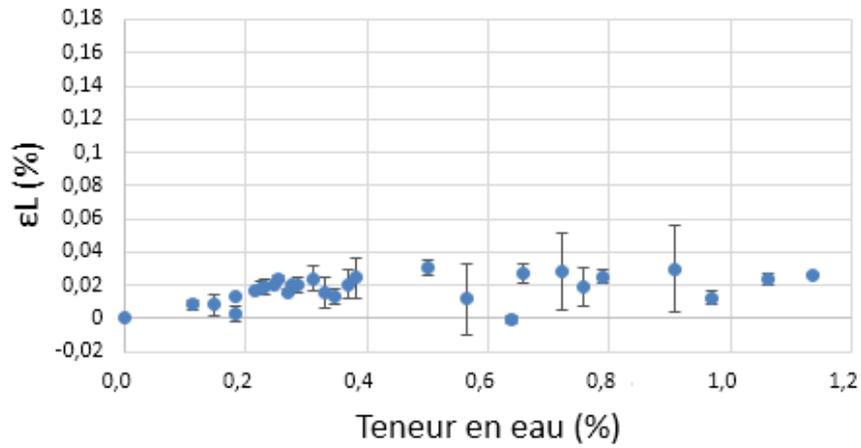


Figure V-25. Emploi de la cale métallique sur les échantillons composites.

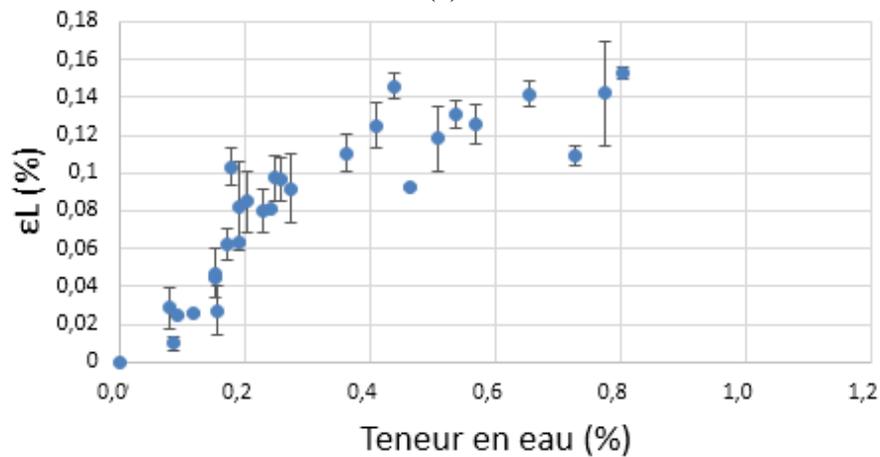
Au cours du vieillissement, les échantillons courbés ne présentent pas une évolution significative de leur courbure, tandis que les autres échantillons, initialement plats, ne montrent pas de déformation hors plan observable au cours du processus de diffusion.

V.4.2.3 Résultats

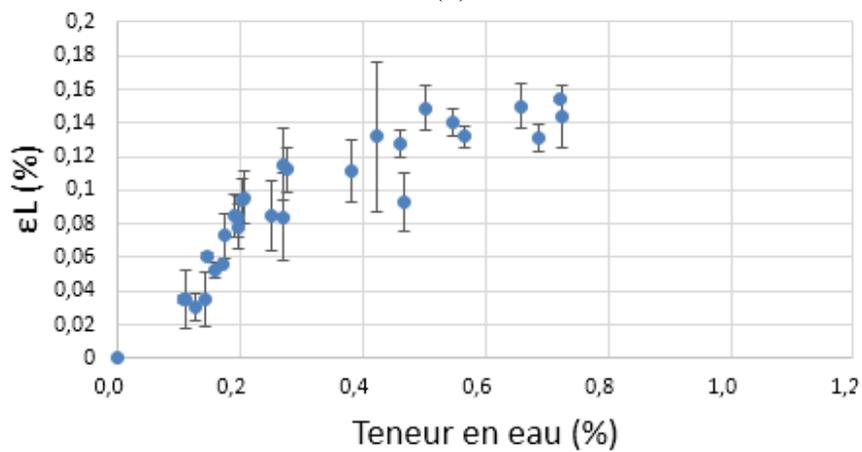
Les Figure V-26, V-32 et V-33 présentent les courbes de l'allongement en fonction de la teneur en eau macroscopique, obtenues pour l'ensemble des éprouvettes, pour les différents angles d'enroulement et pour les différentes conditions de vieillissement.



(a)

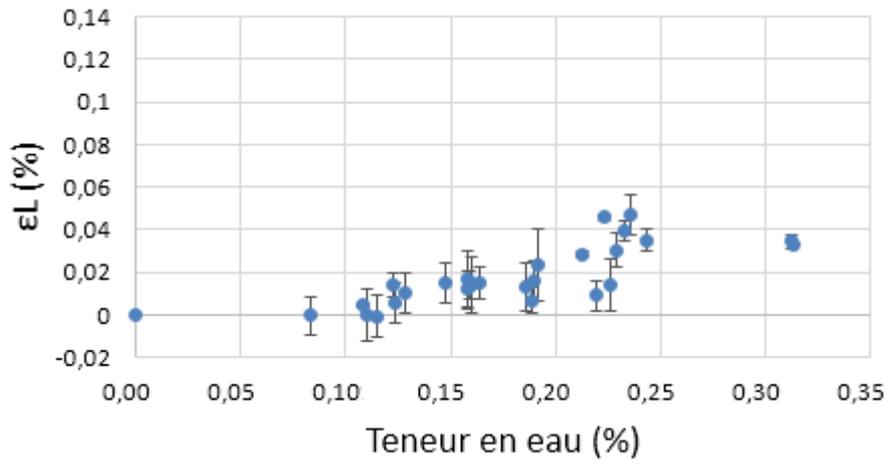


(b)

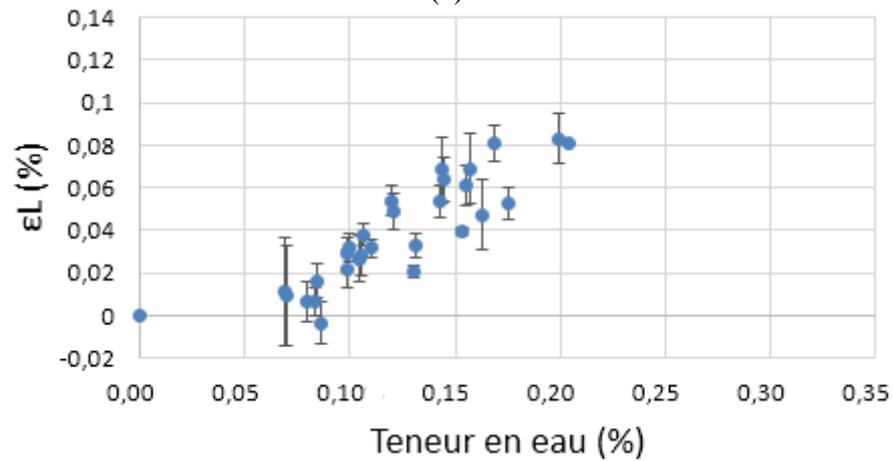


(c)

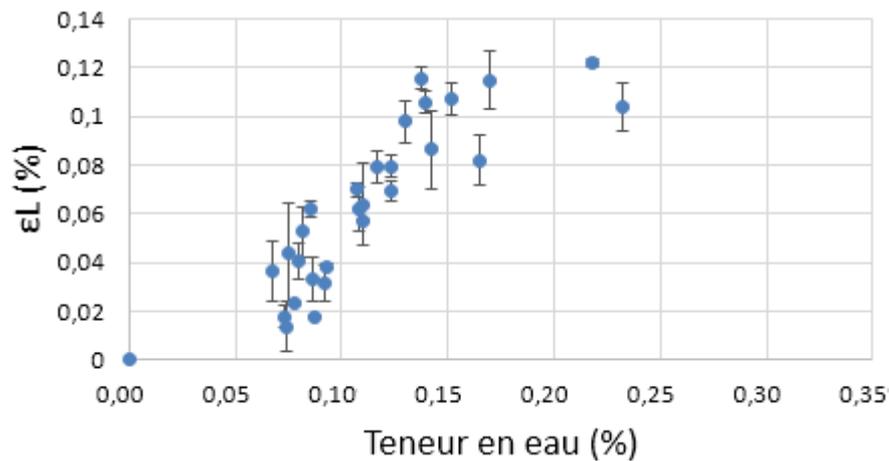
Figure V-26. Allongement des éprouvettes parallélépipédiques provenant des tubes verre/époxy ayant les angles d'enroulement : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$ au cours d'un vieillissement en immersion à 70°C



(a)

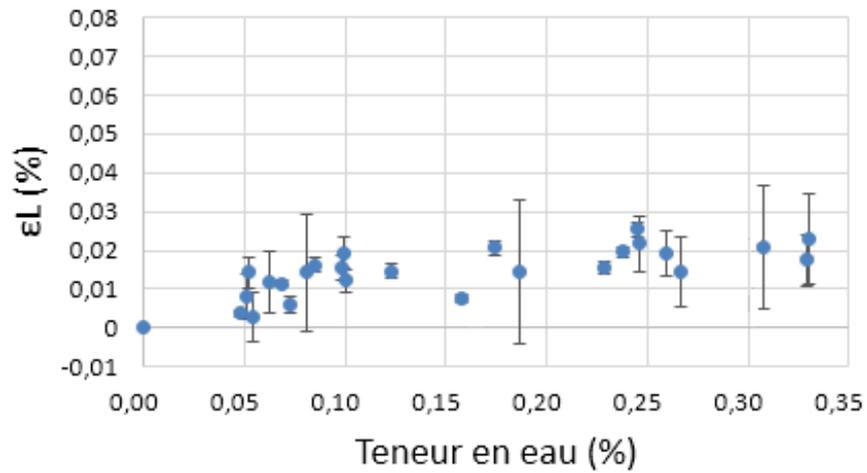


(b)

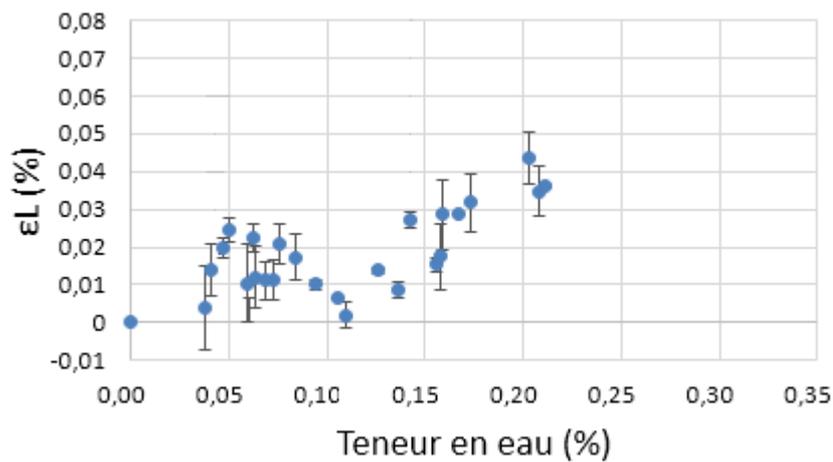


(c)

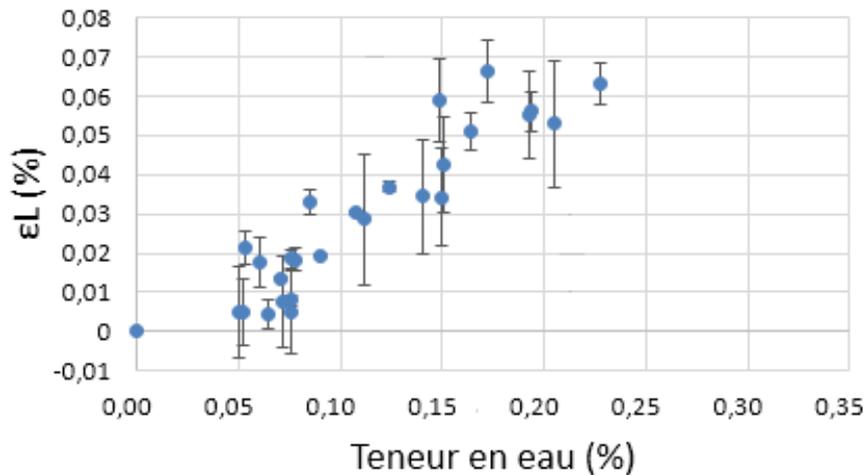
Figure V-27. A llongement des éprouvettes parallélépipédiques provenant des tubes verre/époxy ayant les angles d'enroulement : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$ au cours d'un vieillissement en immersion à 45°C



(a)



(b)



(c)

Figure V-28. Allongement des éprouvettes parallélépipédiques provenant des tubes verre/époxy ayant les angles d'enroulement : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$ au cours d'un vieillissement en immersion à 23°C

L'évolution de l'épaisseur des échantillons parallélépipédiques vieillis à différentes températures a été caractérisée par le micromètre digital (Figure V-20). Les courbes obtenues présentent une allure très similaire indépendamment de l'angle d'enroulement des fibres. On a

donc choisi de représenter uniquement l'évolution de l'épaisseur des échantillons provenant des stratifiés verre/époxy $\pm 42^\circ$ (Figure V-29).

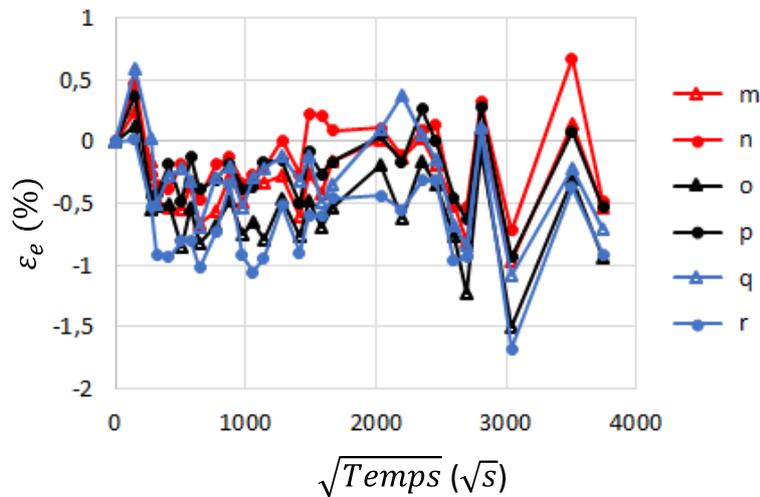


Figure V-29. Evolution de l'épaisseur des échantillons parallélépipédiques provenant des tubes de verre/époxy $\pm 42^\circ$

D'après la Figure V-29, on peut avoir une variation maximale d'épaisseur d'environ $30 \mu\text{m}$. Cette valeur est très faible et ne dépasse pas significativement l'incertitude du dispositif de mesure. En effet, l'incertitude sur la mesure obtenue par cet instrument est de $16 \mu\text{m}$.

Il serait donc souhaitable de réaliser ces mesures par d'autres moyens expérimentaux. Cela nous permettrait de confirmer les résultats obtenus. Pour le moment la saturation n'est pas encore atteinte, il est donc nécessaire de poursuivre le suivi.

V.4.2.4 Discussion

Pour une température de vieillissement donnée, les échantillons parallélépipédiques provenant des tubes composites verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$ présentent un allongement qui est supérieur aux autres types d'éprouvettes. Pour le cas de vieillissement à 70°C , et comme les échantillons ayant l'angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$ au cours de vieillissement présentent un aspect mou et des fissures (Figure IV-21) l'allongement de ces échantillons demeurent invariable avec la reprise en eau. Les échantillons parallélépipédiques provenant des tubes ayant un angle d'enroulement de $\pm 56^\circ$ vieilli à 70°C présentent une allure similaire aux échantillons de $\pm 78^\circ\text{C}$, sans qu'ils ne présentent aucun défaut remarquable. Une allure similaire d'allongement du composite en fonction de la reprise en eau est observé dans les travaux de (Choi et al., 2001). D'après les Figure V-26, V-27 et V-28 on remarque que la déformation hygroscopique des échantillons à différent température de vieillissement n'est pas linéaire en fonction de la reprise en eau absorbée dans la partie transitoire. La saturation n'est pas encore atteinte, ces essais nécessitent plus de suivi afin d'atteindre la saturation et accéder ainsi à l'allongement final des échantillons. On remarque aussi que pour la même reprise en eau d'un type d'éprouvette, pour les trois différentes températures de vieillissement, les échantillons parallélépipédiques ne présentent pas la même déformation. Cela peut être dû à la reprise en eau activée thermiquement et qui est répartie d'une manière non uniforme dans l'épaisseur de l'échantillon composite.

Le résultat principal de cette série d'essais est que, plus l'angle d'enroulement augmente, plus la déformation longitudinale des éprouvettes est importante.

Si on assimile la dilatation hygroscopique hors plan à la variation de diamètre des anneaux, et la dilatation axiale à la déformation des éprouvettes plates, on peut rassembler, pour chaque angle d'enroulement, le coefficient de dilatation hygroscopique hors plan et le coefficient de dilatation hygroscopique axial (Tableau V-16).

Angle d'enroulement	β_{h_p}	β_{axial}
$\pm 42^\circ$	0,48	0,03
$\pm 56^\circ$	0,21	0,14
$\pm 78^\circ$	0,15	0,17

Tableau V-16. Comparaison des coefficients de dilatation hygroscopiques hors plan et axial, pour les échantillons vieillis à 70°C.

On constate que plus les tubes se dilatent hors plan, moins ils s'allongent. Cela se vérifie sur les trois enroulements. De plus, c'est l'enroulement $\pm 42^\circ$ qui présente la dilatation hors plan la plus importante, et c'est l'enroulement $\pm 78^\circ$ qui présente la plus faible. On le conçoit relativement bien intuitivement, mais ici la preuve est donnée avec les mesures.

V.5 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'une part d'exploiter le suivi gravimétrique des anneaux afin de dégager des lois de diffusion représentatives, et d'autre part de délivrer un ordre de grandeur de la dilatation hygroscopique des matériaux.

Concernant les lois de diffusion, on démontre que les anneaux verre/époxy présentent un comportement diffusif typiquement fickien. Une discussion fondée sur une prise en compte de la microstructure des composites ainsi que sur la physique représentée par un certain nombre de modèles de diffusion nous a conduits à retenir le modèle de Dual Fick pour simuler le comportement des anneaux de carbone/époxy. A partir des paramètres de diffusion obtenus pour le composite verre/époxy on a vérifié la dépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis de la température (selon une loi d'Arrhénius). Dans le cas du composite carbone/époxy, il a été possible d'estimer la capacité maximale d'absorption d'humidité, et de montrer que seul le coefficient de diffusion de la deuxième cinétique était dépendant de la capacité maximale d'absorption. A la fin de cette première exploitation, nous avons présentés une tentative d'identification du coefficient de diffusion de la résine à partir des différents modèles d'homogénéisation.

Sur la dilatation hygroscopique, les mesures sur anneaux et éprouvettes plates nous renseignent sur quelques tendances. Les anneaux fermés ne présentent aucune évolution du diamètre interne au cours de vieillissement, tandis que l'évolution du diamètre interne des anneaux ouverts présente des allures qui dépendent de l'angle d'enroulement mais aussi des températures de vieillissement. On estime, en première approximation, que le gonflement hygroscopique des anneaux peut être représenté par un coefficient constant, même si l'évolution de la déformation hygroscopique en fonction de la teneur en eau présente une

variabilité significative. En complément, nous avons quantifié la dilatation hygroscopique axiale avec des éprouvettes plates. Ces dernières ne présentaient pas une reprise en eau fickienne, mais on a tout-de-même constaté une tendance à une dilatation d'autant plus élevée que l'angle d'enroulement augmente. Il serait pertinent d'approfondir l'identification du coefficient de diffusion de la résine qui semble ici sous-estimé par rapport à la littérature. De plus, la dilatation hygroscopique a pu être caractérisée, mais l'épaisseur des anneaux un peu trop importante a empêché d'atteindre la saturation pour toutes les conditions de vieillissement, et a limité les déformations induites par le gonflement hygroscopique.

V.6 Références

- ABANILLA M. A., LI Y. et KARBHARI V. M.**, Durability characterization of wet layup graphite/epoxy composite used in external strengthening, *Composites Part B: Engineering*, (2006), 37 : 200-212
- ARDEBILI H., WONG E. H. et PECHT M.**, Hygroscopic swelling and sorption characteristics of epoxy molding compounds used in electronic packaging, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, (2003), 26 : 206-214
- BERRY B. S. et PRITCHET W. C.**, Bending-cantilever method for the study of moisture swelling in polymers; *IBM Journal of Research and Development*, (1984), 28: 662-667
- BUCHHOLD B., NAKLADAL A., GERLACH G., SAHRE K., EICHHORN K.-J., HEROLD M. et GAUGLITZ G.**, Influence of moisture-uptake on mechanical properties of polymers used in microelectronics, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, (1998), 511: 359-364
- CELINO A.**, Contribution à l'étude du comportement hygro-mécanique de fibres végétales. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 25 Octobre 2015
- CHOI H.S., AHN K.J., NAM J.-D. et CHUN H.J.**, Hygroscopic aspects of epoxy/carbon fiber composite laminates in aircraft environments, *Composites: Part A*, (2001), 32 : 709-720
- DE NEVE B. et SHANAHAN M. E. R.**, Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra, *Polymer*, (1993), 34 : 5099-5105
- DURIER A.-L.**, Contribution à l'étude de l'interaction contraintes-diffusion dans les polymères. Thèse de doctorat, Ecole National Supérieure des Arts et Métiers, soutenue le 15-février-2008
- EL-SA'AD L., DARBY M. I. et YATES B.**, Moisture absorption by epoxy resins: the reverse thermal effect, *Journal of Materials Science*, (1990), 25 : 3577-3582
- FAN X.**, Mechanics of moisture for polymers: fundamental concepts and model study, *In Proceedings of the 9th EuroSime2008*, (2008): 159–172.
- GAZIT S.**, Dimensional changes in glass-filled epoxy resin as a result of absorption of atmospheric moisture, *Journal of Applied Polymer Science*, (1978), 22 : 3547-3558
- HALPIN J. C. et KARDOS J. L.**, The Halpin-Tsai equations: A review, *Polymer Engineering and Science*, (1976), 16 : 344-352
- HE Y.**, Moisture absorption and hygroscopic swelling behavior of an underfill material, *Thermochimica Acta*, (2012), 546 : 143-152
- JANG C., YOON S. et HAN B.**, Measurement of hygroscopic swelling coefficient of thin film polymers used in semiconductor packaging, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, (2010), 33 : 340-346
- KONDO K. et TAKI T.**, Moisture diffusivity of unidirectional composites, *Journal of Composite Materials*, (1982), 16 : 82-93

- LI L., YU Y., WU Q., ZHAN G., et Li S.**, Effect of chemical structure on water sorption of amine-cured epoxy resins, *Corrosion Science*, (2009), 51 : 3000-3006
- LOOS A.-C. et SPRINGER G.-S.**, Moisture absorption of polyester-E glass composites, *Journal of Composites Materials*, (1979) 14 : 142–154
- MERDAS L., THOMINETTE F. et VERDU, J.**, Humid aging of polyetherimide. i : Water sorption characteristics, *Journal of Applied Polymer Science*, (2000), 77 : 1439–1444
- OBEID H.**, Durabilité de composites à matrice thermoplastique sous chargement hygromécanique : étude multi-physique et multiéchelle des relations microstructure-propriétés-états mécaniques. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 10/11/2016
- PARK S., ZHANG H. J., ZHANG X., NG S. L. et LEE H. C.**, Temperature dependency of coefficient of hygroscopic swelling of modeling compound, *Proceedings of the 59th IEEE Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, (2009), 172-179
- PERET T.**, Etude du comportement des matériaux composites soumis à des chargements mécaniques en milieu humide. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 04/11/2015
- RAYLEIGH L.**, On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium, *Philosophical Magazine*, (1892), 34 : 481-502
- RAMEZANI-DANA H.**, Etude expérimentale et numérique du vieillissement hygrosopique de composites a matrice organique instrumentés par capteurs a réseaux de Bragg. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue en 2012
- SHEN C.-H. et SPRINGER G.**, Moisture absorption and desorption of composite materials, *Journal of composite Materials*, (1976), 10 : 2-20
- SHIRANGI M., AUERSPERG J., KOYUNCU M., WALTER H., MÜLLER W. et MICHEL B.**, Characterization of dual-stage moisture diffusion, residual moisture content and hygroscopic swelling of epoxy molding compounds, *In: Proceedings of the 9th EuroSime*, (2008), 455–462
- SHIRRELL C. et HALPIN J.**, Moisture absorption and desorption in epoxy composite laminates, *International 4th Conference on Composite Materials : Testing and Design*, (1977)
- SPRINGER G. et TSAI S.**, Thermal conductivities of unidirectional materials, *Journal of Composite Materials*, (1967), 1 : 166-173
- STELLRECHT E., HAN B. et PECHT, M.**, Characterization of hygroscopic swelling of mold compounds and plastic packages, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, (2004) 27 : 1439–1444
- TEE T. Y., KHO C. L., YAP D., TOH C., BARATON X. et ZHONG Z.**, Reability assessment and hygroswellng modeling of FCBA with no-flow underfill, *Microelectronics Reliability*, (2003), 43 : 741-749
- TOSCANO A., PITARRESI G., SCAFIDI M., DI FILIPPO M., SPADARO G. et ALESSI S.**, Water diffusion and swelling stresses in highly crosslinked epoxy matrices, *Polymer Degradation and Stability*, (2016), 133 : 255-263

WONG E. H., RAJOO R., LIM T. B. et MAI Y.-W., Swelling and time-Dependent subcritical debonding of underfill during temperature-humidity aging of flip chip packages, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, (2005), 28 : 862-868

WOO M. et PIGGOTT M., Water absorption of resins and composites : Iv. Water transport in fiber reinforced plastics, *Journal of Composites, Technology and Research*, (1988), 10 : 20-24

XIAO G. Z. et SHANAHAN M. E. R., Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hydrothermal ageing, *Polymer*, (1998), 39: 3253-3260

ZHOU J. et LUCAS J. P., Hydrothermal effects of epoxy resin. Part II: Variations of glass transition temperature, *Polymer*, (1999), 40 : 5513-5522

Chapitre VI – Simulation numérique

Table des matières

VI.1	Modélisation du problème de diffusion	199
VI.1.1	Géométrie du problème étudié.....	199
VI.1.2	Modèle de Fick et problème aux limites.....	200
VI.1.3	Modèle de Dual Fick et problème aux limites.....	201
VI.2	Modélisation de l'évolution du diamètre interne des anneaux verre/époxy.....	203
VI.2.1	Modélisation de l'évolution du diamètre interne.....	203
VI.2.2	Résultats numériques	206
VI.2.2.1	Cinétique de diffusion	206
VI.2.2.2	Evolution du diamètre interne	207
a.	Anneau verre/époxy $\pm 56^\circ$ vieilli à 45°C	207
b.	Anneau fermé $\pm 42^\circ$ vieilli à 70°C	209
VI.3	Modélisation des états mécaniques induits	210
VI.3.1	Contraintes résiduelles de fabrication.....	210
VI.3.2	Prédiction des contraintes induites par la reprise en eau	213
VI.4	Conclusion.....	214
VI.5	Références	215

Ce chapitre vise notamment à reproduire numériquement les résultats obtenus expérimentalement lors des campagnes de caractérisation du processus de diffusion dans les tubes composites. On simulera le comportement diffusif des composites, en se basant sur les modèles et les paramètres de diffusion identifiés au chapitre V. Nous nous intéresserons également à la prédiction des états mécaniques internes résultant du vieillissement humide.

VI.1 Modélisation du problème de diffusion

Le problème de diffusion, que ce soit une cinétique Fickienne ou Dual Fickienne peut être résolu par la Méthode des Eléments Finis. Dans notre travail, on se sert du logiciel Abaqus© pour résoudre numériquement le problème de diffusion. Dans le cas du modèle de Fick, et sur la base d'une analogie au modèle de Fourier (problème de conduction thermique), on utilisera le module thermo-mécanique d'Abaqus©. Le modèle de Dual Fick revient à résoudre consécutivement deux problèmes de Fick et à faire la somme des solutions obtenues.

VI.1.1 Géométrie du problème étudié

Les résultats expérimentaux montrent que la reprise en eau des anneaux de verre/époxy et carbone/époxy ouverts et fermés présentent des cinétiques de diffusion proches (Figure IV-10 et IV-15). Dans un premier temps, nous considérons les anneaux fermés uniquement. Pour résoudre le problème de diffusion, on modélise un quart d'anneau en 2D. Cela permet de simplifier le modèle et de réduire le temps de calcul. Dans les simulations, on considère une diffusion unidirectionnelle (radiale). L'anneau a un rayon intérieur 'a' de 23,5 mm, une épaisseur 'e' de 2,5 mm et un rayon externe 'b' de 26 mm (Figure VI-1-a).

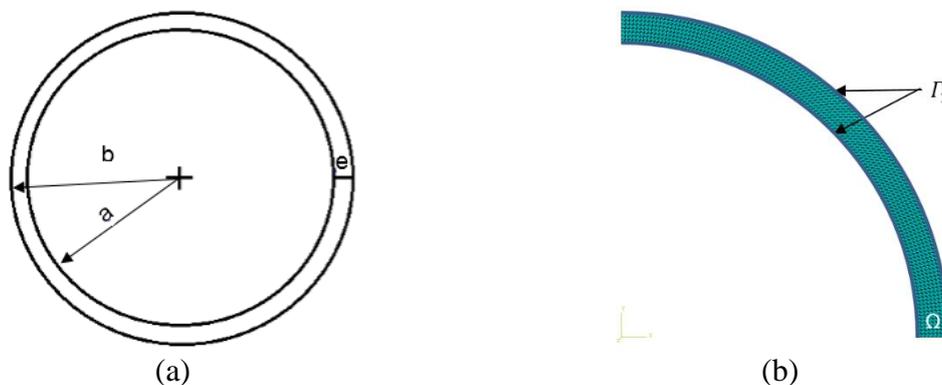


Figure VI-1. (a) Dimension d'un anneau fermé et (b) géométrie du modèle étudié

132 730 éléments triangulaires sont utilisés pour le maillage des quarts d'anneaux (Figure VI-1-b).

VI.1.2 Modèle de Fick et problème aux limites

Pour la simulation, nous allons considérer l'exemple d'un anneau verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$ et vieilli à 70°C . Les paramètres du modèle de diffusion de Fick sont ceux identifiés à partir des cinétiques expérimentales (IV.2). Le résultat de l'identification pour l'anneau fermé verre/époxy $\pm 42^\circ$ vieilli à 70°C est rappelé sur la Figure VI-2. Dans ce cas, le matériau homogène équivalent possède un coefficient de diffusion de $5,45 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{s}$ et une teneur à la saturation de 1,45 %.

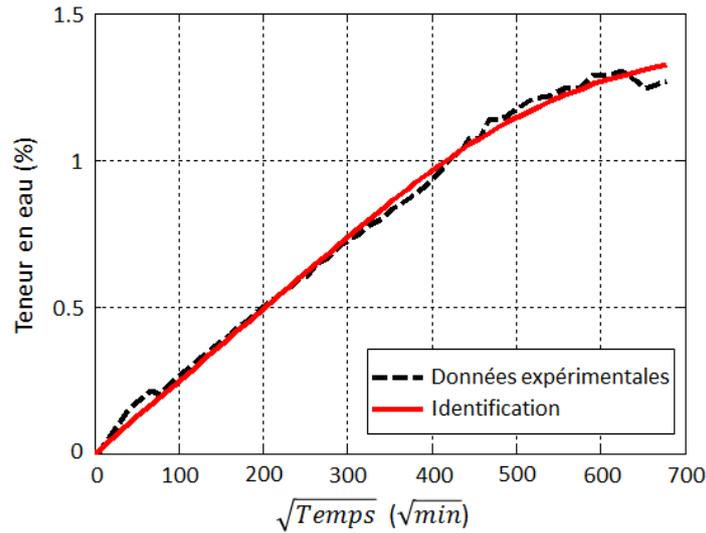


Figure VI-2. Cinétique d'absorption du composite verre/époxy $\pm 42^\circ$ vieilli par immersion à 70°C

Le problème de diffusion de Fick s'écrit ainsi (VI.1) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathbf{c}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \mathbf{D} \operatorname{div}(\overrightarrow{\operatorname{grad} \mathbf{c}}) \quad \text{sur } \Omega \\ \mathbf{C} = \mathbf{C}_\infty \quad \text{sur } \Gamma_1 \\ \mathbf{C}(\mathbf{x}, t_0) = \mathbf{C}_0 \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \end{array} \right. \quad (\text{VI.1})$$

On considère un domaine spatial Ω et Γ_1 les frontières de ce domaine. On note \mathbf{x} le vecteur position d'un point matériel, à un instant donné t . La deuxième équation correspond aux conditions aux limites imposées sur les frontières Γ_1 du domaine Ω . Cette condition représente l'environnement humide. On vient donc imposer sur les frontières Γ_1 , la teneur maximale d'absorption en eau \mathbf{C}_∞ du composite atteinte en régime permanent. La condition initiale est, quant à elle, représentée par la troisième équation, qui signifie que l'on considère initialement, à un instant t_0 , le matériau soumis à une concentration uniforme \mathbf{C}_0 . Nous considérons que le matériau est initialement sec, ce qui revient à poser $\mathbf{C}_0 = 0$.

A l'issue du calcul de diffusion, le logiciel permet d'avoir accès à la distribution du champ de teneur en eau à chaque instant t . Cette distribution locale n'est pas accessible expérimentalement. Il s'agira de l'intégrer sur le volume de l'échantillon pour obtenir une quantité macroscopique à comparer avec les valeurs expérimentales obtenues par suivi gravimétrique. La connaissance des champs de teneur en eau locale sera utile ultérieurement pour prédire les états mécaniques internes, notamment en régime transitoire. Par la suite, c représentera la teneur en eau locale dans le matériau. La teneur en eau locale est obtenue en tout point du domaine étudié (anneau) et à différents instants de vieillissement, grâce à la résolution spatio-temporelle du problème de diffusion simulé par Abaqus®.

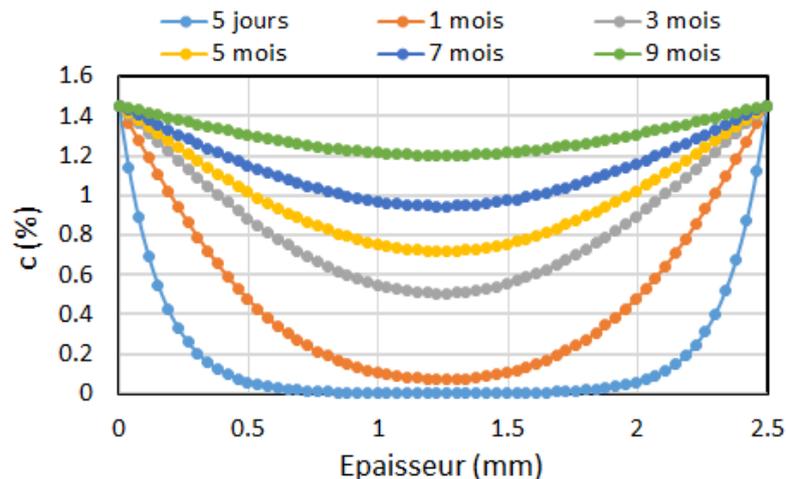


Figure VI-3. Profils de teneur en eau dans l'épaisseur pour différentes durées de vieillissement, pour un anneau composite verre/époxy $\pm 42^\circ$ vieilli à 70°C

La Figure VI-3 présente les profils de teneurs eau dans l'épaisseur de l'échantillon prédits par le modèle. Ce profil change en fonction de la durée de vieillissement. Au début du vieillissement, la teneur en eau évolue rapidement, et en s'approchant de la saturation l'évolution devient plus lente.

VI.1.3 Modèle de Dual Fick et problème aux limites

Selon la même démarche que celle adoptée pour la modélisation de la diffusion dans le composite verre/époxy, nous avons modélisé la diffusion d'humidité dans un anneau carbone/époxy ayant un angle d'enroulement $\pm 42^\circ$, vieilli par immersion à 70°C. Les résultats expérimentaux montrent que la cinétique de diffusion pour le carbone/époxy est non Fickienne : il s'agit plutôt d'une cinétique satisfaisant au modèle de Dual Fick (somme de deux cinétiques Fickiennes). Dans Abaqus®, cela revient à résoudre deux fois le problème de Fick : (i) pour une première cinétique de diffusion ($D_1, C_{\infty,1}$) et (ii) pour une deuxième cinétique de diffusion ($D_2, C_{\infty,2}$). Les paramètres de diffusion utilisés pour chacune des cinétiques fickiennes sont présentés dans le Tableau VI-1. La Figure VI-4 présente une comparaison entre les données expérimentales et l'identification selon le modèle de Dual Fick.

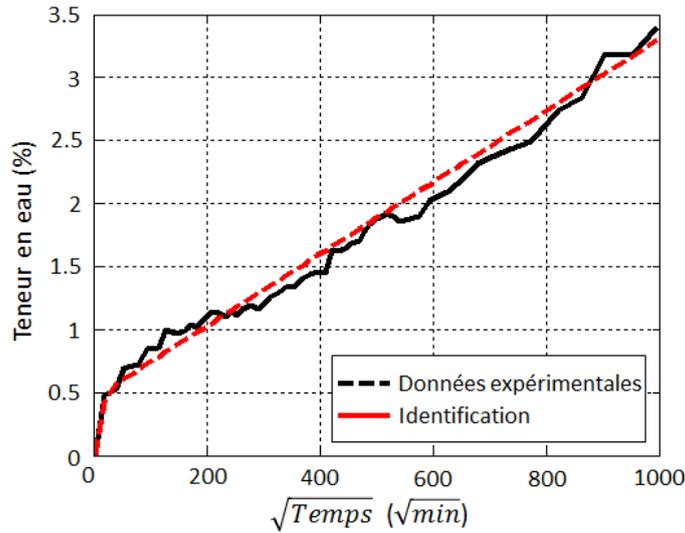


Figure VI-4. Cinétique d'absorption du composite carbone/époxy $\pm 42^\circ$ vieilli par immersion à 70°C

Orientation	Température	$D_1 (m^2 / s)$	$C_{\infty,1} (\%)$	$D_2 (m^2 / s)$	$C_{\infty,2} (\%)$
$\pm 42^\circ$	70°C	$3,08 \cdot 10^{-11}$	0,55	$1,96 \cdot 10^{-14}$	2,57

Tableau VI-1. Paramètres de diffusion du composite carbone/époxy.

Le problème de diffusion suivant le modèle de Dual Fick s'écrit ainsi (VI.2) :

$$\begin{cases}
 \frac{\partial \mathbf{c}(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \mathbf{D}_1 \operatorname{div}(\overrightarrow{\operatorname{grad}} c_1) + \mathbf{D}_2 \operatorname{div}(\overrightarrow{\operatorname{grad}} c_2) & \text{sur } \Omega \\
 \mathbf{C} = \mathbf{C}_{\infty,1} + \mathbf{C}_{\infty,2} & \text{sur } \Gamma_1 \\
 \mathbf{C}(\mathbf{x}, t_0) = \mathbf{C}_0 & \forall \mathbf{x} \in \Omega
 \end{cases} \quad (\text{VI.2})$$

Les résultats des simulations des profils de teneur en eau dans l'épaisseur, obtenus pour différentes durées de vieillissement, sont représentés par la Figure VI-5. La Figure VI-5-a montre, qu'au début du vieillissement, la teneur en eau locale du matériau est dominée par la première cinétique de diffusion. Ceci s'explique par le fait que le coefficient de diffusion D_1 est très grand devant D_2 . Après saturation de la première cinétique de diffusion, la teneur en eau locale du composite est pilotée par la deuxième cinétique (Figure VI-5-b et VI-5-c).

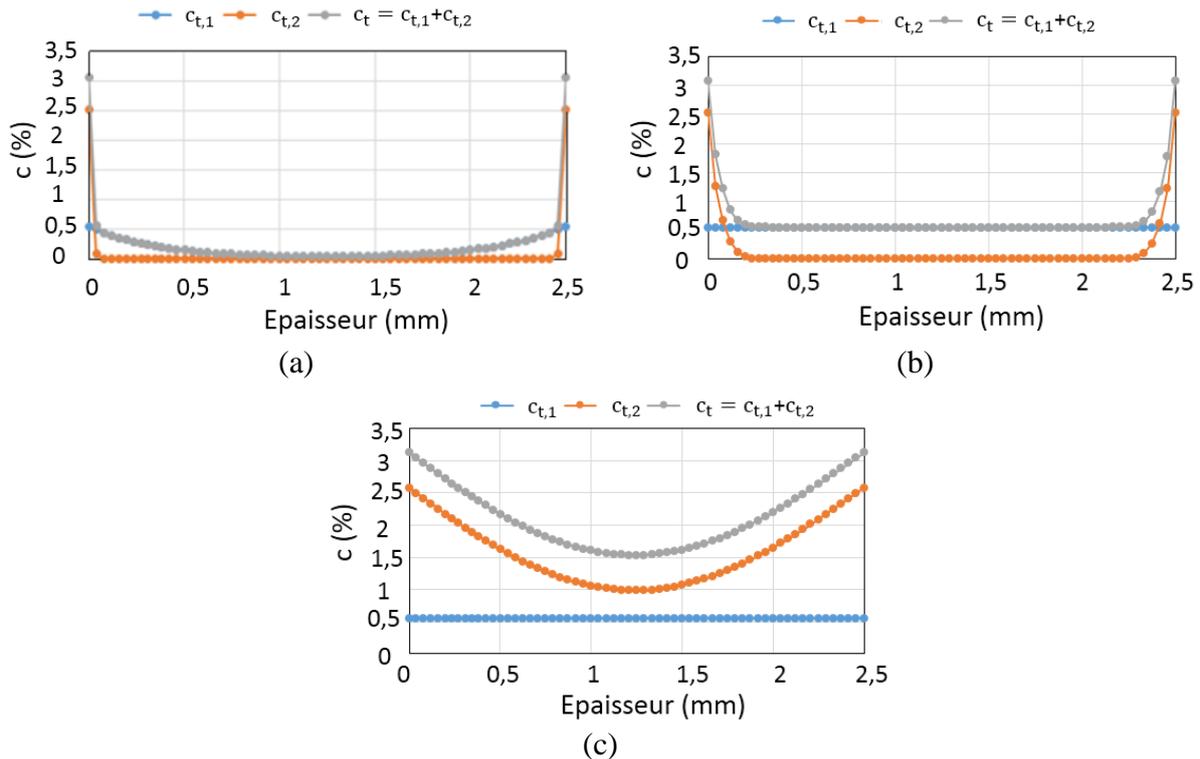


Figure VI-5. Profils simulés de teneur en eau dans l'épaisseur après (a) une heure de vieillissement, (b) 48 heures de vieillissement et (c) 9 mois de vieillissement à 70°C

Dans la section suivante, nous allons modéliser l'évolution du diamètre interne des anneaux composites ouverts se produisant au cours de la reprise en eau.

VI.2 Modélisation de l'évolution du diamètre interne des anneaux verre/époxy

VI.2.1 Modélisation de l'évolution du diamètre interne

Durant les essais expérimentaux de vieillissement des anneaux composites verre/époxy et carbone/époxy, nous avons également caractérisé la dilatation hygroscopique des anneaux composites. Les variations dimensionnelles correspondantes ont été suivies par le biais de l'évolution du diamètre interne des anneaux composites. Les résultats expérimentaux montrent que les anneaux fermés de verre/époxy et carbone/époxy ne présentent aucune variation significative de leurs diamètres internes. Seuls les anneaux ouverts présentent une variation de leur diamètre interne, qui dépend de la température de vieillissement. La Figure VI-6 présente la géométrie étudiée. Le passage à une modélisation 3D de la diffusion de l'eau dans le composite est nécessaire afin de simuler les résultats expérimentaux.

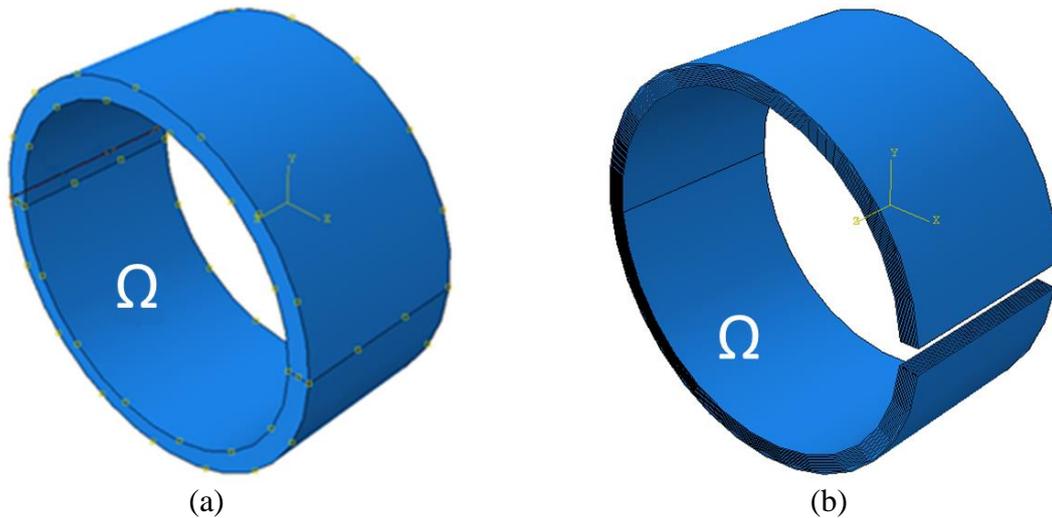


Figure VI-6. Géométries des anneaux (a) fermé et (b) ouvert

Les anneaux étudiés, ouverts ou fermés, présentent un diamètre interne de 47 mm, une épaisseur de 2,5 mm et une hauteur de 25 mm. L'anneau ouvert présente une ouverture de 1,5 mm, qui correspond à l'épaisseur de l'outil utilisé pour réaliser la découpe. Pour cette simulation, nous travaillerons avec les anneaux de verre/époxy uniquement. En effet, en raison du taux élevé de porosités dans les anneaux carbone/époxy, la représentation d'une géométrie suffisamment proche de la réalité est délicate.

Les anneaux verre/époxy présentent sur le diamètre externe une couche de top coat (Figure II-4). L'épaisseur de cette couche est égale à 1/13 de l'épaisseur totale de l'anneau. Dans la simulation, on considère l'hypothèse simplificatrice que le top coat a le coefficient de diffusion macroscopique effectif de la structure, c'est-à-dire de l'ensemble composite + top coat, obtenu par la méthode d'identification, à partir des résultats expérimentaux. Dans cette partie, on s'intéresse à la variation du rayon interne de l'anneau. Vue l'épaisseur de l'anneau composite, la variation du diamètre interne est peu affectée par la déformation du top coat.

La Figure VI-7 présente la superposition des différents plis, résultant d'une alternance d'un pli orienté à $+\alpha$ et d'un pli orienté à $-\alpha$, en commençant par le rayon interne auquel on ajoute la couche de top coat, de résine pure, sur le diamètre externe.

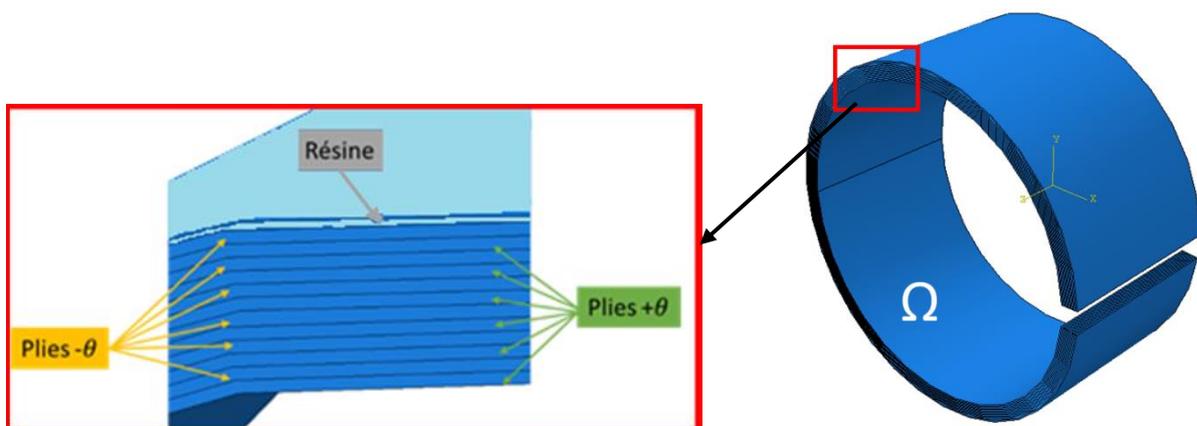


Figure VI-7. Les différents plis constituant l'anneau composite, avec la présence du top coat sur le rayon externe

Afin de simuler la réponse du matériau composite à une condition de gonflement hygroscopique, qui se traduit donc par l'évolution du diamètre interne de l'anneau, en fonction de la reprise en eau, il est nécessaire d'introduire une loi de comportement hygro-élastique reliant les déformations à la teneur en eau. Cette loi est donnée par l'équation (VI.3).

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{R} : (\boldsymbol{\varepsilon} - \boldsymbol{\beta} \Delta c) \quad \text{dans } \Omega \quad (\text{VI.3})$$

Avec $\boldsymbol{\sigma}$ le tenseur des contraintes, \mathbf{R} le tenseur de rigidité, $\boldsymbol{\varepsilon}$ le tenseur de déformation, $\boldsymbol{\beta}$ le tenseur des coefficients de dilatation hygroscopique et Δc la différence entre la teneur en eau initiale et la teneur en eau à instant t au cours de vieillissement. Ici, l'anneau est considéré comme initialement sec. La géométrie utilisée est celle d'un anneau ouvert (Figure VI-8-b) et d'un anneau fermé (Figure VI-8-a). Les paramètres d'entrée pour résoudre le problème hygro-mécanique sont donnés dans le Tableau VI-2. Les paramètres de diffusion caractéristiques du matériau, le coefficient de diffusion et la teneur en eau à la saturation, sont ceux identifiés par la méthode des moindres carrés lors d'une confrontation d'une formule analytique avec les résultats expérimentaux. Pour les propriétés mécaniques et les coefficients de dilatation hygroscopique, nous utiliserons des valeurs indiquées dans la littérature (Casari et al., 2006).

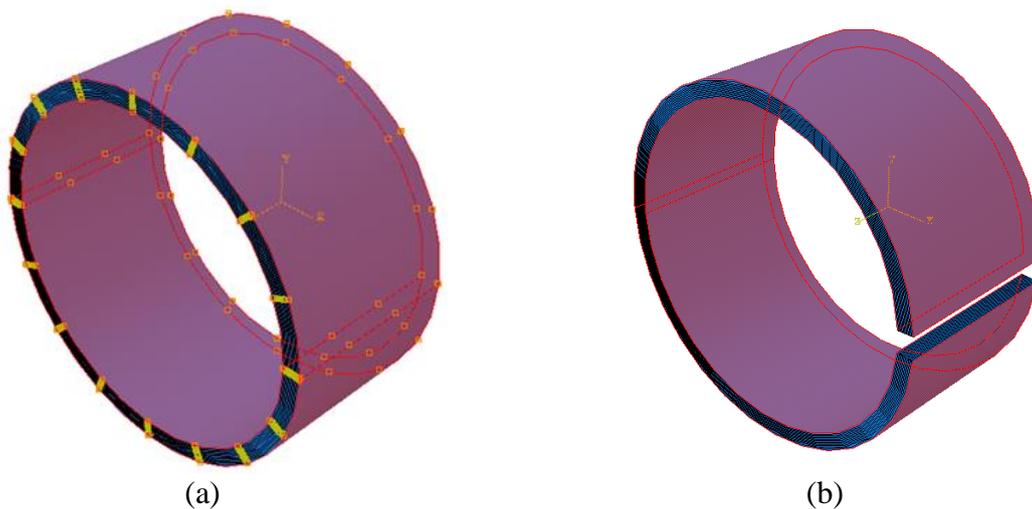


Figure VI-8. Géométrie et conditions aux limites du problème hygro-mécanique pour un (a) anneau fermé et (b) anneau ouvert

Pour cette simulation, nous allons considérer deux exemples différents, un anneau verre/époxy ouvert ayant l'angle d'enroulement $\pm 56^\circ$ vieilli à 45°C et un anneau verre/époxy fermé $\pm 42^\circ$ vieilli à 70°C . Un ensemble d'hypothèses simplificatrices est considéré afin de faciliter la simulation du problème hygro-mécanique : (i) les paramètres de diffusion de la résine et du composite verre/époxy sont pris identiques à ceux identifiés dans la partie (IV.3) ; (ii) un coefficient de gonflement hygroscopique effectif est considéré dans la direction normale. Le Tableau VI-2 présente les propriétés mécaniques et hygroscopiques utilisées dans les simulations du problème hygro-mécanique.

Paramètres mécaniques						
	E_1 (GPa)	E_2, E_3 (GPa)	ν_{12}, ν_{13}	ν_{23}	G_{12} (GPa)	β_3
Verre/époxy	49,5	16	0,26	0,4	5,6	0,2
Epoxy	4,5	4,5	0,45	0,45		0,2
Paramètres hygroscopiques						
	Anneau ouvert $\pm 56^\circ$ vieilli à 45°C			Anneau fermé $\pm 42^\circ$ vieilli à 70°C		
Coefficient de diffusion isotrope	$D = 1,32 \cdot 10^{-14} m^2 / s$			$D = 6,56 \cdot 10^{-14} m^2 / s$		
Condition aux limites sur Γ_1	$C_\infty = 1,20\%$			$C_\infty = 1,25\%$		

Tableau VI-2. Paramètres d'entrée du problème hygro-mécanique.

Par la suite, nous présenterons les résultats numériques de l'évolution du diamètre interne des anneaux verre/époxy ouvert et fermé.

VI.2.2 Résultats numériques

VI.2.2.1 Cinétique de diffusion

La cinétique d'absorption des anneaux verre/époxy est obtenue suite à la modélisation du champ de la teneur en eau locale, puis en intégrant cette dernière sur le volume de l'échantillon pour obtenir la teneur en eau macroscopique. La teneur en eau macroscopique est donc calculée comme le montre l'équation (VI.4).

$$C(t) = \int_{\text{volume}} \rho c(x) d\Omega \quad (\text{VI.4})$$

Les cinétiques d'absorption de l'anneau fermé ayant un angle d'enroulement $\pm 42^\circ$ vieilli pendant neuf mois à 70°C, et de l'anneau ouvert ayant un angle d'enroulement de $\pm 56^\circ$ vieilli pendant quatorze mois à 45°C sont représentés sur la Figure VI-9.

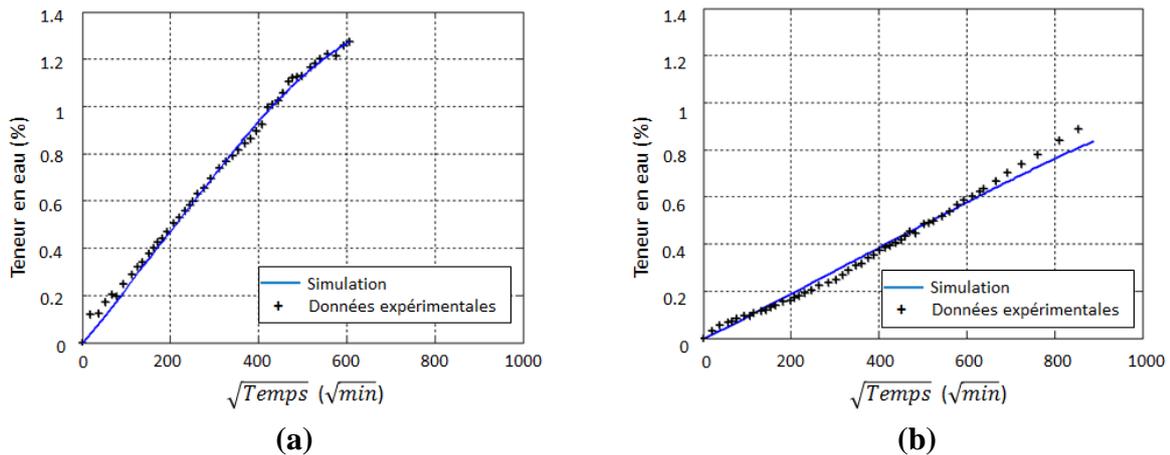


Figure VI-9. Comparaison entre la cinétique d'absorption obtenue par simulation éléments finis à celle obtenue expérimentalement pour : (a) l'anneau verre/époxy fermé $\pm 42^\circ$ vieilli à 70°C et (b) l'anneau verre/époxy ouvert $\pm 56^\circ$ vieilli par immersion à 45°C

La Figure VI-9 montre une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus numériquement en considérant une représentation 3D des anneaux avec une diffusion radiale uniquement.

VI.2.2.2 Evolution du diamètre interne

a. Anneau verre/époxy $\pm 56^\circ$ vieilli à 45°C

La méthode utilisée, pour déterminer la variation du diamètre interne des anneaux, consiste à récupérer tous les nœuds de la surface interne, ainsi que les déplacements de ces nœuds en fonction de la reprise en eau. La Figure VI-10-a illustre l'état initial de l'anneau non déformé et la Figure VI-10-b présente une comparaison entre deux états différents de l'anneau : (i) l'état initial non déformé et (ii) l'état déformé, suite à la reprise en eau, à un instant donné. La méthode consiste, dans un premier temps, à regrouper les nœuds selon leur coordonnée axiale (z). Pour chaque nœuds se trouvant à une hauteur donnée, nous avons cherché son complément, c'est-à-dire le nœud diamétralement opposé. Ensuite on calcule pour chaque couple de nœud le diamètre correspondant d_i par l'expression suivante (équation (VI.5)) :

$$d_i = \sqrt{(x_{1,i} - x_{2,i})^2 + (y_{1,i} - y_{2,i})^2} \quad (\text{VI.5})$$

Dans l'équation (VI.5), $(x_{1,i}; y_{1,i})$ et $(x_{2,i}; y_{2,i})$ sont respectivement les coordonnées du couple de nœuds appartenant au même diamètre d_i . La moyenne, D , de tous les diamètres d_i , sera la valeur retenue afin de calculer la variation du diamètre interne. Ensuite, ces étapes de calcul sont répétées pour chaque instant donné, correspondant à une valeur particulière de la reprise en eau du composite, pour pouvoir déterminer l'évolution du diamètre interne en fonction de la teneur en eau macroscopique.

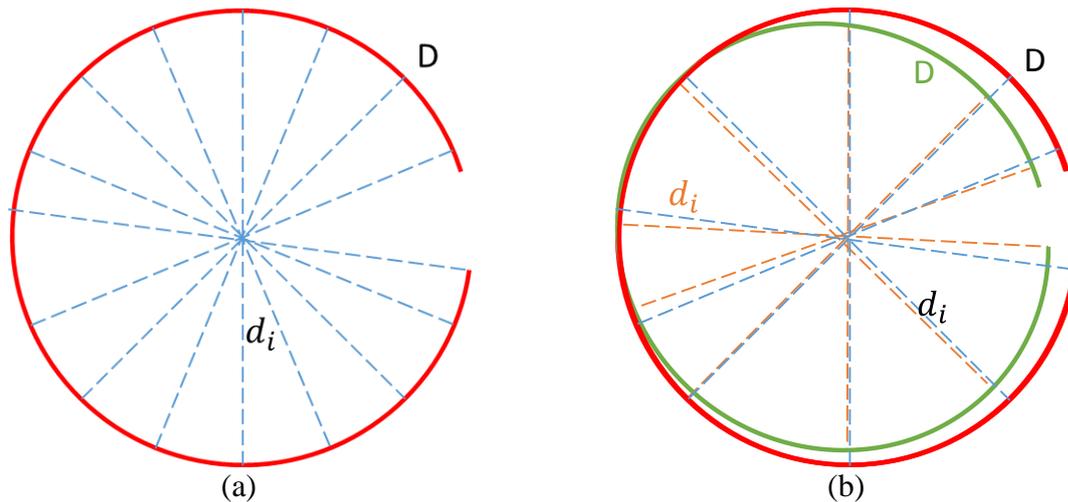


Figure VI-10. (a) Etat initial du diamètre interne et (b) état déformé du diamètre suite à la reprise d'eau

Une comparaison de l'évolution, en fonction de la racine carrée du temps, de la valeur moyenne du diamètre interne, obtenue par simulation et des résultats expérimentaux est présentée sur la Figure VI-11.

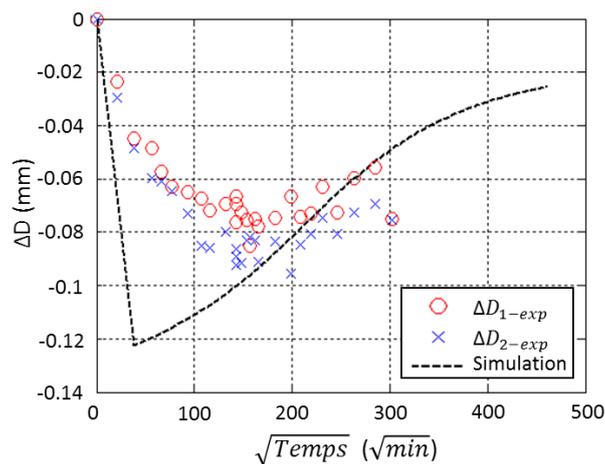


Figure VI-11. Comparaison de l'évolution du diamètre interne prédit par la simulation à celle déterminée au cours de la campagne expérimentale, pour le composite verre/époxy ouvert $\pm 56^\circ$ vieilli à 45°C

La simulation de la variation du diamètre interne montre une fermeture de l'anneau dans un premier temps. La simulation permet de prédire une évolution analogue à celle observée expérimentalement. Les écarts observés entre la simulation et l'expérience sont dus à plusieurs facteurs tels que les propriétés mécaniques, qui sont des valeurs prises de la littérature et non pas identifiées à partir de nos échantillons. En outre nous avons considéré les coefficients de dilatation hygroscopique comme des propriétés constantes indépendantes de la teneur en eau. Dans les travaux de (Obeid, 2016), l'auteur montre que le coefficient de dilatation hygroscopique est affecté par la reprise en eau et peut changer durant une partie de la phase transitoire du processus de diffusion.

b. Anneau fermé $\pm 42^\circ$ vieilli à 70°C

De la même manière, la variation du diamètre interne de l'anneau verre/époxy fermé $\pm 42^\circ$ vieilli à 70°C , est obtenue en se basant sur la méthode utilisée pour l'anneau ouvert. La Figure VI-12 présente une comparaison de l'évolution du diamètre interne moyen obtenue par simulation et des résultats expérimentaux, en fonction de la racine carrée du temps.

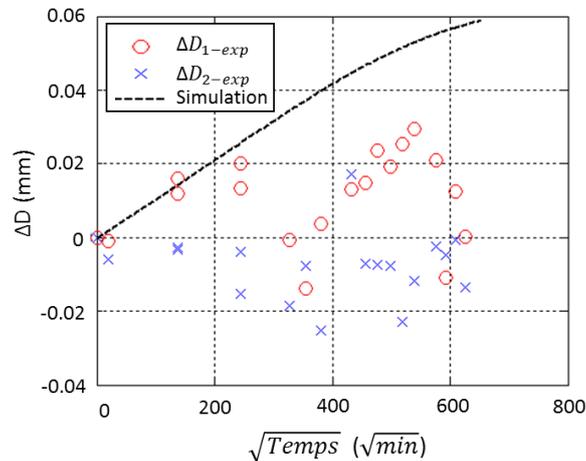


Figure VI-12. Comparaison de l'évolution du diamètre interne prédit par la simulation à celle déterminée au cours de la campagne expérimentale, pour l'anneau verre/époxy fermé $\pm 42^\circ$ vieilli à 70°C

L'évolution du diamètre interne de l'anneau fermé présenté sur la Figure VI-12, est due uniquement à la reprise en eau de ces anneaux. La simulation montre une évolution plutôt linéaire de la variation du diamètre interne de l'anneau fermé, qui surestime les résultats expérimentaux. Ces derniers présentent une faible sensibilité à la reprise en eau.

Pour les anneaux ouverts et fermés les résultats expérimentaux et numériques sont relativement éloignés. Il faut quand même noter que la caractérisation de l'évolution du diamètre interne réalisée expérimentalement constitue une réponse globale de l'anneau. Il est difficile de qualifier cette mesure comme provenant uniquement de la déformation radiale de l'anneau. En réalité, la valeur mesurée peut être la résultante des déformations radiale et circonférentielle auxquelles peut s'ajouter également la déformation axiale. La Figure VI-13 montre un exemple de déformation qui peut se produire réellement dans le cas d'un anneau ouvert. Des échantillons de résine pure nous auraient permis d'identifier les paramètres de diffusion correspondants. (Chatterjee et Gillespie, 2008) montrent que les échantillons de résine pure ont un coefficient de diffusion et une masse à la saturation supérieures à celle des composites obtenus à partir de la même résine. La faible couche de résine présente sur le diamètre externe sera saturée dans un premier temps à une masse à saturation plus élevée que celle du composite. Ce dernier sera donc soumis à un gradient de reprise en eau qui va influencer l'état mécanique dans le composite.

Les écarts entre les données expérimentales et les prédictions des modèles peuvent s'expliquer par les difficultés rencontrées dans l'identification des propriétés mécaniques des plis composites et de leurs coefficients de dilatation hygroscopiques, ce qui réduit la représentativité des simulations réalisées. En outre, les essais expérimentaux de DMA

montrent la sensibilité des propriétés du composite avec la reprise en eau et la température à laquelle les échantillons sont vieillis, ce qui n'est pas pris en compte dans la simulation.

Enfin, la simulation et le post-traitement des résultats est coûteuse en temps. Chaque simulation nécessite une semaine complète, sur un ordinateur standard.

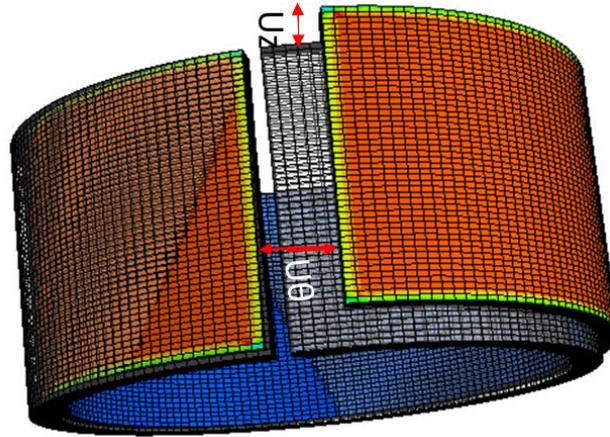


Figure VI-13. Déformation simulé d'un anneau composite suite à la reprise en eau

Dans la section suivante, nous présenterons une estimation des états mécaniques résiduels induits par le procédé d'élaboration. Par la suite, nous présenterons les contraintes induites par la reprise en eau.

VI.3 Modélisation des états mécaniques induits

VI.3.1 Contraintes résiduelles de fabrication

Les contraintes résiduelles de fabrication proviennent de deux sources principales : (i) la différence de température entre la température de polymérisation et la température ambiante et (ii) le retrait chimique de la résine (II.1.a). Dans la simulation, nous allons considérer uniquement l'effet de la température sur les contraintes résiduelles.

A partir d'un modèle éléments finis anisotrope établi sur Abaqus®, l'analyse des contraintes résiduelles de fabrication a été menée. Ces contraintes apparaissent dans le composite suite au refroidissement de la température de polymérisation de 150°C jusqu'à l'ambiante. Cette étude est réalisée en considérant la géométrie d'un anneau fermé (3D). L'anneau composite est présenté dans le système de coordonnées cylindriques avec : r l'axe radial, θ l'axe circonférentiel, et z l'axe de symétrie de l'anneau composite.

Les propriétés élastiques et les coefficients de dilatation thermiques utilisés pour les tubes verre/époxy et carbone/époxy sont présentés dans le Tableau VI-3.

	Résine époxy	Verre/époxy	Carbone/époxy
E_1 (GPa)	4,5	49,5	155
E_2, E_3 (GPa)	-	16	9
ν_{12}, ν_{13}	0,45	0,26	0,27
ν_{23}	-	0,4	0,4
G_{12} (GPa)	-	5,6	5,6
α_1 (K^{-1})	6×10^{-5}	$8,6 \times 10^{-6}$	$0,09 \times 10^{-6}$
α_2, α_3 (K^{-1})	-	$26,4 \times 10^{-6}$	$28,8 \times 10^{-6}$

Tableau VI-3. Propriétés mécaniques et thermiques de la résine époxy (Gay, 1991) et des composites verre/époxy ou carbone/époxy (Casari et al., 2006).

Pour les composites verre/époxy et carbone/époxy, nous considérons un stratifié pour le calcul des contraintes résiduelles de fabrication. La géométrie utilisée est celle d'un anneau fermé (Figure VI-8-a). Pour la modélisation d'un anneau carbone/époxy, on considère un stratifié constitué d'une séquence d'empilement de douze plis, six plis ayant une orientation de $-\alpha$ et les six autres de $+\alpha$, en commençant par le pli $+\alpha$ à partir de l'intérieur de l'anneau. Pour l'anneau verre/époxy, on considère le même empilement auquel s'ajoute un pli de résine pure sur le rayon externe, tout en conservant une même épaisseur (2,5 mm).

Pour cette modélisation, le maillage est constitué de 17 160 éléments. Les contraintes résiduelles sont calculées en régime permanent. La Figure VI-14 montre les résultats des contraintes résiduelles qui apparaissent dans les anneaux composites suite au refroidissement.

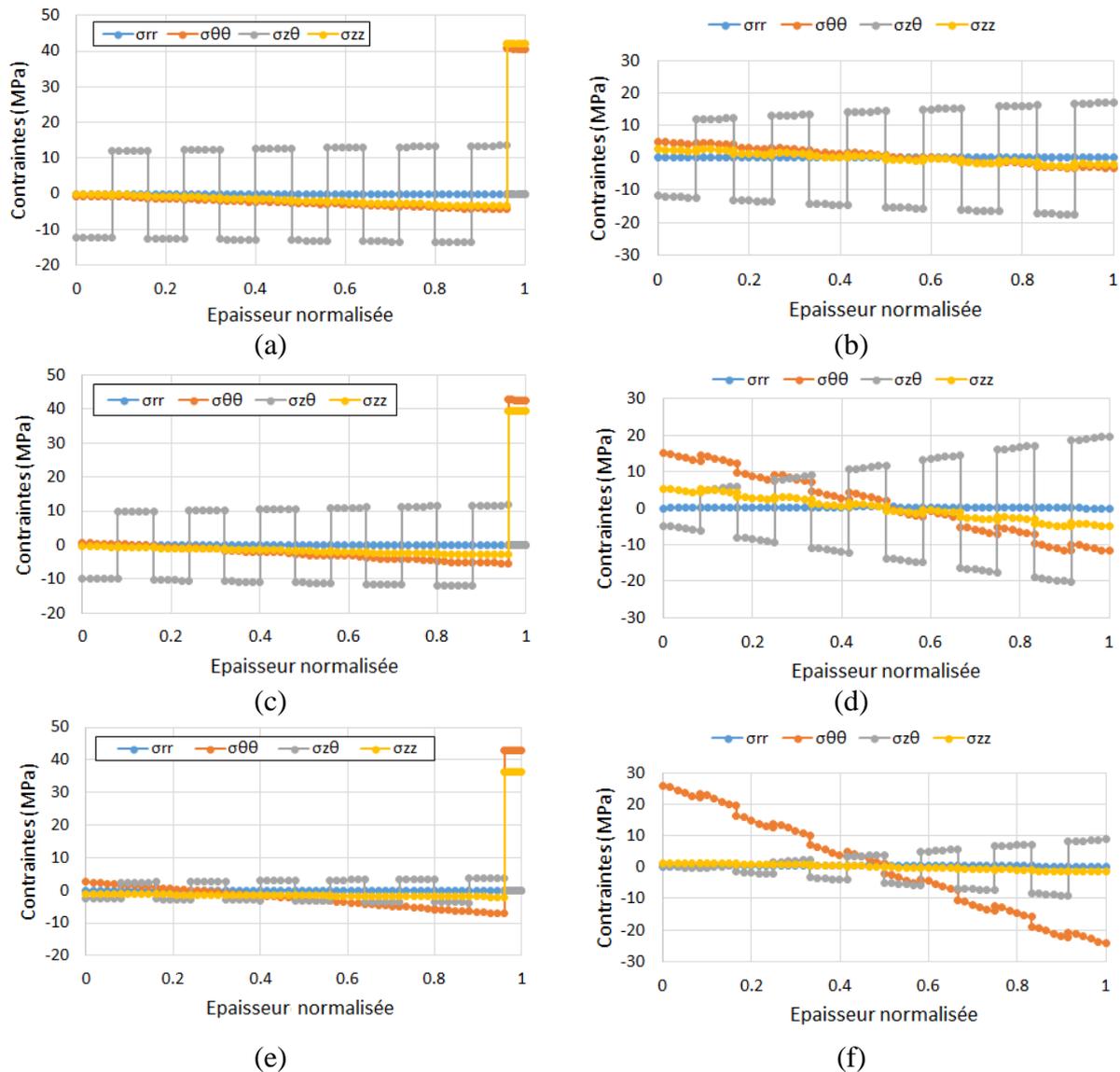


Figure VI-14. Contraintes résiduelles dans les composites verre/époxy et carbone/époxy ayant les angles d'enroulement suivants : (a, b) $\pm 42^\circ$; (c, d) $\pm 56^\circ$ et (e, f) $\pm 78^\circ$

Les contraintes résiduelles qui apparaissent dans les composites, suite au refroidissement de la température de polymérisation à la température ambiante, dépendent de : (i) la nature du composite (verre/époxy ou carbone/époxy) et (ii) de l'angle d'orientation des fibres (Figure VI-14). Les contraintes résiduelles radiales pour les deux types de composites étudiés sont négligeables. Ces faibles valeurs de la composante radiale de la contrainte résiduelle s'explique par la faible épaisseur des anneaux. Les contraintes résiduelles de cisaillement présentent une discontinuité liée au changement d'orientation dans les plis. Ces contraintes sont plus importantes pour les orientations de $\pm 42^\circ$ et $\pm 56^\circ$. La présence du top coat sur le diamètre externe des anneaux influe sur les contraintes induites dans le composite verre/époxy. Les contraintes résiduelles axiales et circonférentielles atteignent leur valeur maximale, d'environ 40 MPa, au niveau du top coat, quel que soit l'angle d'enroulement, alors que les contraintes résiduelles de cisaillement s'annulent dans cette partie.

Pour les plis composites des anneaux verre/époxy et carbone/époxy, les contraintes résiduelles axiales et circonférentielles sont des contraintes de traction sur le diamètre interne des

anneaux et deviennent des contraintes de compression lorsqu'on s'approche du diamètre extérieur.

Les contraintes résiduelles circonférentielles du composite carbone/époxy sont des contraintes de traction au voisinage du rayon interne et de compression sur le rayon externe. Ces contraintes sont plus importantes pour le carbone/époxy $\pm 78^\circ$. Pour cet angle d'enroulement, les contraintes résiduelles axiales sont nulles alors que pour les autres angles d'enroulement ces contraintes ont une évolution comparable à celles circonférentielles, mais d'un ordre de grandeur plus faible.

La simulation des contraintes résiduelles est ici très simplifiée. Elle ne tient pas compte de la dépendance éventuelle des propriétés mécaniques vis-à-vis de la température, comme dans les travaux de (Lacoste, 2010 et Nawab, 2012).

VI.3.2 Prédiction des contraintes induites par la reprise en eau

Un autre résultat de ces simulations correspond à la prédiction des contraintes internes qui apparaissent suite à l'absorption de l'eau. En pratique, ces contraintes viennent s'ajouter aux contraintes résiduelles de fabrication. Dans un contexte où on s'intéresse à la durabilité des structures, il est intéressant d'examiner si ces sollicitations humides produisent une augmentation ou une diminution de l'état mécanique. Nous choisissons de représenter les états de contraintes induits à saturation en humidité pour le verre/époxy $\pm 56^\circ$ ouvert et fermé (Figure VI-15).

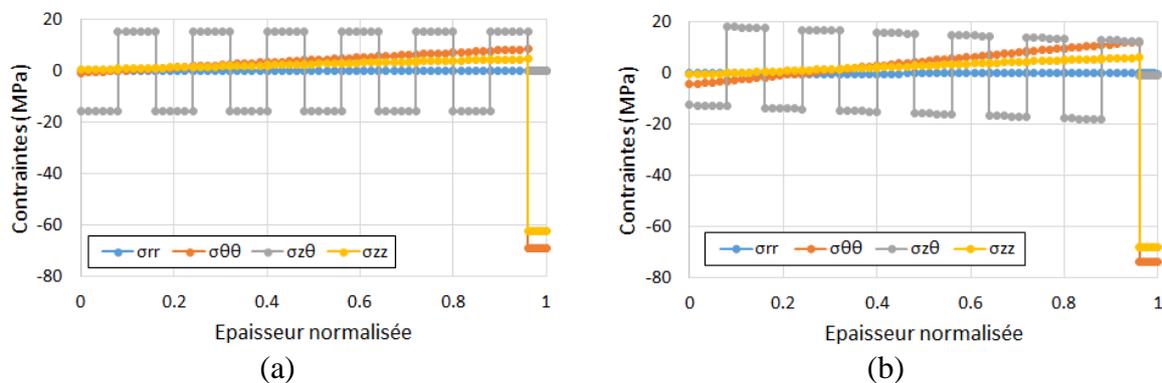


Figure VI-15. Contraintes induites par la reprise en eau des anneaux composites verre/époxy $\pm 56^\circ$, (a) fermé et (b) ouvert

Les résultats de la Figure VI-15 montrent que les anneaux ouvert et fermé présentent un état de contrainte similaire. Dans la couche de top coat les contraintes induites circonférentielles et axiales sont positives. Ces contraintes atteignent des valeurs maximales de l'ordre de 70 MPa. L'ordre de grandeur des contraintes induites par la reprise en eau est supérieur à celui des contraintes résiduelles de fabrication (Figure VI-14-c).

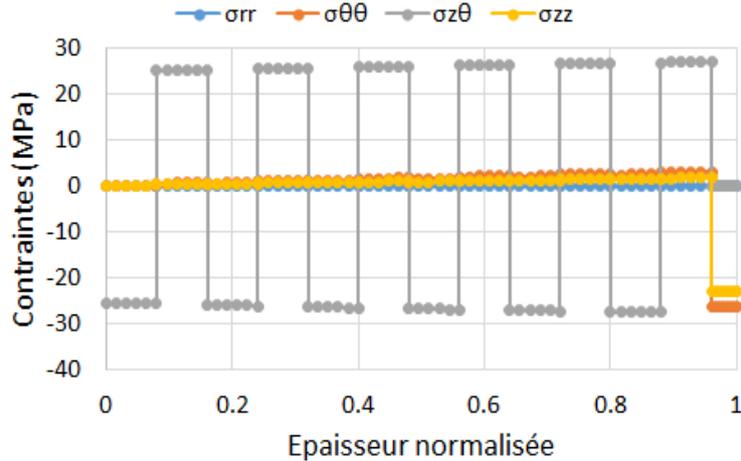


Figure VI-16. Etat de contraintes dans le verre/époxy $\pm 56^\circ$ résultant de la somme des contraintes résiduelles et des contraintes induites par la reprise en eau

Les résultats montrent, que les conditions de service génèrent une diminution des contraintes circonférentielles et axiales et une augmentation des contraintes de cisaillement (Figure VI-16).

VI.4 Conclusion

Dans ce chapitre, à partir des propriétés diffusives identifiées, des simulations numériques avec le logiciel éléments finis Abaqus© permettent d'obtenir les distributions transitoires des teneurs en eau. Deux cinétiques de diffusion sont considérées : un modèle de Fick pour les anneaux verre/époxy et un modèle Dual Fick pour les anneaux carbone/époxy. Nous avons ensuite simulé l'évolution du diamètre interne des anneaux ouverts ou fermés. A la fin de ce chapitre, nous avons prédit l'état des contraintes résiduelles dans les anneaux, ainsi que les contraintes de service dues à la reprise en eau.

Le travail effectué dans ce chapitre constitue une première approche numérique, où nous avons considéré un comportement hygro-thermo-élastique avec des propriétés constantes. Il serait intéressant par la suite de prendre en compte la variation du coefficient de dilatation hygroscopique, au cours de la phase transitoire du processus de diffusion, pour une représentation plus fidèle des résultats expérimentaux, comme le montre le travail de (Obeid, 2016). En outre, il serait aussi intéressant de prendre en compte la variation des propriétés élastiques des matériaux en fonction la reprise en eau, étant donné que les essais de DMA, montrent une chute de ces propriétés au cours du processus d'absorption de l'humidité.

VI.5 Références

CASARI P., JACQUEMIN F. et DAVIES P. Characterization of residual stresses in wound composite tubes. *Composites: Part A*, (2006), 37 : 337-343

CHATTERJEE A. et GILLESPIE J. W. JR., Moisture absorption behavior of epoxies and their S₂ glass composites, *Journal of Applied Polymer Science*, (2008), 108 : 3942-3951

GAY D., Matériaux Composites Hermès-3eme édition, Paris (1991)

LACOSTE E., Modélisation et simulation multi-échelles des contraintes d'élaboration et de service dans les matériaux composites. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 25 novembre 2010

NAWAB Y., Characterization and modelling of cure dependent properties of thermoset composites - Application to the simulation of residual stresses. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 6 juillet 2012

OBEID H., Durabilité de composites à matrice thermoplastique sous chargement hygromécanique : étude multi-physique et multiéchelle des relations microstructure-propriétés-états mécaniques. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 10/11/2016

Chapitre VII – Conclusions et perspectives

Tables de matières

VII.1	Conclusion générale	219
VII.2	Perspectives	221
VII.3	Références	221

VII.1 Conclusion générale

Le travail mené au cours de cette thèse avait pour objectif de caractériser la cinétique de diffusion des tubes composites verre/époxy et carbone/époxy en cherchant à étudier les relations entre les différents facteurs : (i) contraintes résiduelles ; (ii) microstructures ; (iii) chargements mécaniques et (iv) la cinétique de diffusion. Ainsi, les effets de la reprise en eau d'une part sur la variation dimensionnelle des anneaux et les échantillons parallélépipédiques composites et d'autre part sur l'évolution des propriétés mécaniques sont étudiés. En plus de cette partie expérimentale, une étude numérique a été menée afin d'identifier les cinétiques de diffusion et de prédire les contraintes résiduelles de fabrication ainsi que les contraintes liées à l'absorption d'eau. Les conclusions de chaque partie du travail sont rappelées ci-dessous.

Dans la bibliographie, on a trouvé beaucoup de résultats d'études similaires à la nôtre, portant essentiellement sur des géométries planes et les résultats associés ne se trouvent pas toujours directement applicables au cas de nos structures tubulaires.

De plus, peu de couplages sont étudiés alors qu'il est désormais reconnu que la présence d'humidité affecte parfois significativement les propriétés mécaniques des composites comme certains travaux menés au laboratoire ces dernières années le démontrent (Ramezani-Dana, 2012 ; Céline, 2013 ; Péret, 2015; Obeid,2016). En effet, en premier lieu, la dilatation hygroscopique modifie significativement l'état mécanique des composites. Nous avons ainsi souhaité à partir de ce constat étudier l'effet de l'humidité et de la température sur une structure plus complexe, un tube composite obtenu par enroulement filamentaire.

Grâce à la liberté de varier le type de renfort et l'angle de bobinage, nous avons pu mettre en œuvre des analyses plus générales. L'examen approfondi des matériaux étudiés a consisté à caractériser la microstructure des tubes composites et à vérifier par spectrométrie infrarouge que l'état physico-chimique de la matrice était non seulement indépendant de la nature des fibres, mais aussi non significativement affecté par la reprise en eau.

L'observation de la morphologie des tubes, notamment par tomographie, a été riche d'enseignements sur le procédé de fabrication industriel et sur les défauts intrinsèques apparus à différentes échelles d'observation. Nous avons constaté que des porosités importantes se créent entre les plis des tubes renforcés par fibres de carbone, ce qui n'apparaît pas dans les tubes renforcés par fibres de verre. Cette particularité modifie très significativement la cinétique de reprise en humidité de ces tubes comme on a pu le mesurer durant les suivis gravimétriques.

Au chapitre trois, une étape de caractérisation mécanique des tubes sous chargement de pression a montré une variabilité significative du champ de déformations caractérisé par jauges extensométriques et par corrélation d'images. En complément, une analyse thermomécanique par DMA a montré dans un premier temps que la température de transition vitreuse de matrice époxyde était relativement peu sensible au vieillissement. En exploitant la possibilité de réaliser des essais de DMA en immersion, nous avons pu mettre en évidence une évolution du module de stockage et du module de perte en fonction de la température et de l'humidité contenue dans les échantillons. Ces résultats serviront dans des études futures à coupler la diffusion avec l'évolution des propriétés mécaniques du composite.

Puis, dans le chapitre quatre, nous avons développé plusieurs séries d'expériences originales afin de constituer une base de résultats capables de révéler l'évolution de la diffusion et l'effet

des contraintes internes, de la microstructure et de la température sur nos séries de tubes. Les essais mis en place se sont avérés souvent très longs et complexes, mais un grand nombre de résultats exploitables a pu s'en dégager. Les anneaux et les tubes en immersion ont montré une diffusion souvent fickienne et parfois plus complexe à cause, en particulier, de la porosité. Le suivi des dimensions des éprouvettes a été mis en relation avec une dilatation hygroscopique souvent significative malgré l'épaisseur déjà importante des éprouvettes au regard du temps pour atteindre la saturation à l'ambiante. Nous avons même pu effectuer un suivi gravimétrique sur des tubes sous pression de manière indirecte en prélevant des échantillons soumis à une désorption. La reprise en eau des tubes sous pression est similaire à celle des anneaux ouverts ou fermés. Ainsi on démontre que, pour ce type de matériau à base de résine époxyde, l'effet des contraintes internes ou liées à un chargement externe semble relativement faible.

Au chapitre cinq, les résultats de la campagne expérimentale concernant les anneaux composites en immersion nous ont permis, de manière très satisfaisante, de déterminer et de reproduire, par des modèles de diffusions adaptés, les cinétiques de diffusion expérimentales sur les éprouvettes à base de fibres de verre et de carbone.

Pour ces dernières, deux modèles de la littérature, Dual Fick et Langmuir, permettaient a priori de reproduire la cinétique de diffusion mesurée. Nous avons choisi et identifié le modèle Dual Fick qui représente plus fidèlement cette cinétique.

En complément, nous avons pu démontrer que, sous certaines hypothèses liées au fait que des éprouvettes n'ont pas encore atteint la saturation, la loi d'Arrhénius s'appliquait bien pour chaque angle d'enroulement, mais les énergies d'activation sont différentes d'un angle d'enroulement à l'autre.

En parallèle du suivi gravimétrique, les mesures de dilatations hygroscopiques sur anneaux et éprouvettes plates ont permis d'estimer un ordre de grandeur de la dilatation axiale et radiale.

On a constaté qu'il existe bien un couplage des déformations axiales et hors plan au sein des tubes, montrant que la dilatation hygroscopique de la matrice époxyde est diversement contrariée par la présence des renforts. Le suivi futur de la dilatation sur les éprouvettes non saturées permettra de renforcer cette analyse et de mieux évaluer l'effet de la température.

Enfin le chapitre six, basé sur les résultats d'identification de la cinétique et de la dilatation hygroscopique du matériau composite, a permis de simuler quelques états mécaniques induits au travers de l'analyse des contraintes et des déformations au sein des anneaux. Un grand nombre de perspectives s'ouvre pour simuler un ensemble de réponses hygro-thermo-mécaniques des tubes composites selon les applications qui pourront être envisagées dans le domaine industriel.

VII.2 Perspectives

En premier lieu, grâce à notre capacité à prédire l'état mécanique interne des tubes, il serait utile, sur la base de l'utilisation d'outils de simulation, de concevoir des échantillons mieux adaptés à une caractérisation peut-être plus rapide et plus sensible aux effets étudiés.

Dans certaines conditions, notamment avec les tubes comportant une couche de résine en surface, une question se pose sur les gradients de teneur en eau simulés. Ici, une information expérimentale manque pour mieux établir la vraisemblance des modélisations. On pourrait peut-être envisager des mesures de gradients de teneur en humidité ou de gradients de déformations induits par cette humidité afin de corrélérer les simulations numériques et de valider ainsi les hypothèses de diffusion.

Un des effets les plus spectaculaires constatés dans notre étude est le gonflement hygroscopique des matériaux. Cette physique, identifiée en suivant l'évolution d'une seule grandeur géométrique des échantillons en fonction de la reprise en eau, reste une information très partielle. Ainsi, avec le progrès des techniques extensométriques, nous pourrions envisager de collecter une information plus riche afin de la comparer avec les résultats de simulation numérique.

VII.3 Références

CELINO A., Contribution à l'étude du comportement hygro-mécanique de fibres végétales. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 25 Octobre 2015

OBEID H., Durabilité de composites à matrice thermoplastique sous chargement hygromécanique : étude multi-physique et multiéchelle des relations microstructure-propriétés-états mécaniques. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 10/11/2016

PERET T., Etude du comportement des matériaux composites soumis à des chargements mécaniques en milieu humide. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue le 04/11/2015

RAMEZANI-DANA H., Etude expérimentale et numérique du vieillissement hygroscopique de composites à matrice organique instrumentés par capteurs à réseaux de Bragg. Thèse de doctorat, Université de Nantes, soutenue en 2012

Annexes

Table des matières

Annexe 1 : Stéréo-corrélation d'images digitales.....	227
Annexe 2 : Propriétés élastiques du pli	231
A2.I. Détermination des propriétés élastiques du pli	231
A2.II. Passage du repère du pli aux propriétés élastiques dans le repère du tube composite	232
Annexe 3 : Préparations des échantillons et du montage	237
A3.I. Préparation des échantillons.....	237
A3.II. Préparation du montage de vieillissement sous pression interne.....	237
A3.III. Montage des tubes composites	238
A3.IV. Condition de vieillissement et caractérisation de l'état initial	242
Annexe 4 : Analyse Mécanique Dynamique (DMA)	244
A4.I. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)	244
A4.II. Résultats DMA pour essai cyclique en immersion.....	246
A4.III. Variation du module de stockage en fonction de la reprise en eau et la température	246
Annexe 5 : Résultats des essais tubes sous pression	247
A5.I. Vieillissement tube composite sous pression.....	247
A5.II. Contraintes internes dans les anneaux prélevés après vieillissement sur tubes sous pression.....	248
Annexe 6 : Dilatation hors plan	254
A6.I. Montage laser.....	254
A6.II. Calcul du diamètre à partir des mesures effectuées par le montage laser.....	255
A6.III. Incertitude sur la mesure	258
Références	259

Annexe 1 : Stéréo-corrélation d'images digitales

L'utilisation des deux caméras, dans le contexte de la corrélation permet de déterminer la position tridimensionnelle d'un point en se reposant sur le principe de triangulation (Garcia, 2001). Ce principe est présenté par la Figure A1-1. Sur cette figure on distingue : (i) les centres optiques des deux caméras désignées par Caméra 1 et Caméra 2 ; (ii) le plan d'image de chaque caméra présenté par un bloc gris et (iii) les droites de projection reliant le centre optique de chaque caméra par les points de l'espace (W et S). La projection des points W et S sur le plan d'image de la caméra 1 est désignée par le point image P . Sur le plan d'image de la caméra 2, la projection des points W et S sont représentés respectivement par les points images w et s . La triangulation consiste à déterminer dans l'espace, l'intersection des deux droites optiques qui passent respectivement par le centre optique des deux caméras et les points images.

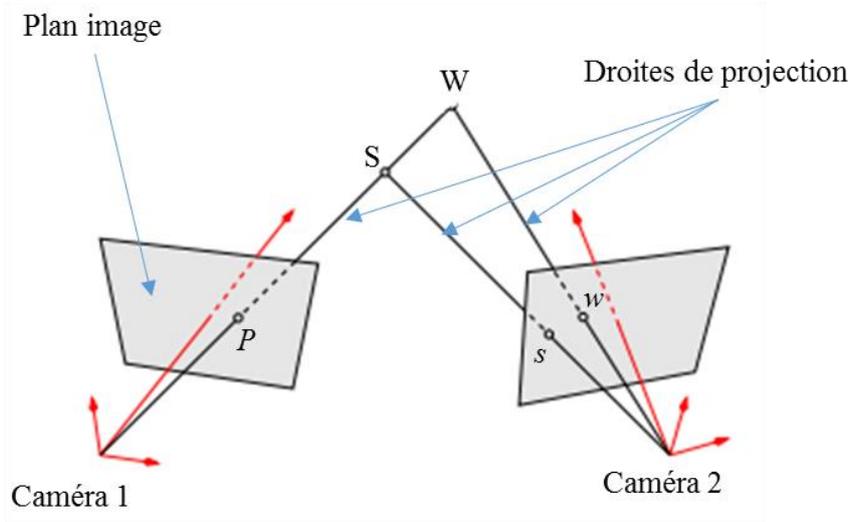


Figure A1-1. Principe de la triangulation (Garcia, 2001)

Le calcul d'intersection dans l'espace des deux droites de projections, nécessite au préalable un calibrage précis des deux systèmes de caméras. En outre, il faut déterminer la position et l'orientation d'une caméra par rapport à l'autre (Orteu, 2002).

Calibrage

Le calibrage des systèmes de deux caméras nécessite l'utilisation d'une mire. Une mire telle que celle qui est présentée sur la Figure A1-2 (a) consiste en une grille régulière constituée des points noirs. Sur cette mire, on distingue trois points noirs, de symbole (●). Ces points servent à calculer la position et l'orientation des deux caméras l'une par rapport à l'autre. Les autres points, quant à eux, servent de corriger les distorsions créées par les optiques. Cette procédure de calibrage s'effectue de manière automatique, à partir de l'acquisition de plusieurs images d'une mire par les deux caméras. Cette étape nécessite de faire varier l'orientation et la position de la mire à chaque prise d'image, afin qu'elle couvre toute la section étudiée. Le logiciel détermine ensuite les paramètres intrinsèques de chaque caméra : centre, distance focale et distorsion de l'optique ainsi que les paramètres du montage stéréoscopique tels que l'orientation relative et la distance séparant les caméras. Cette phase de calibration est nécessaire afin d'assurer la synchronisation des deux caméras et pour que le principe de triangulation soit applicable par la suite.

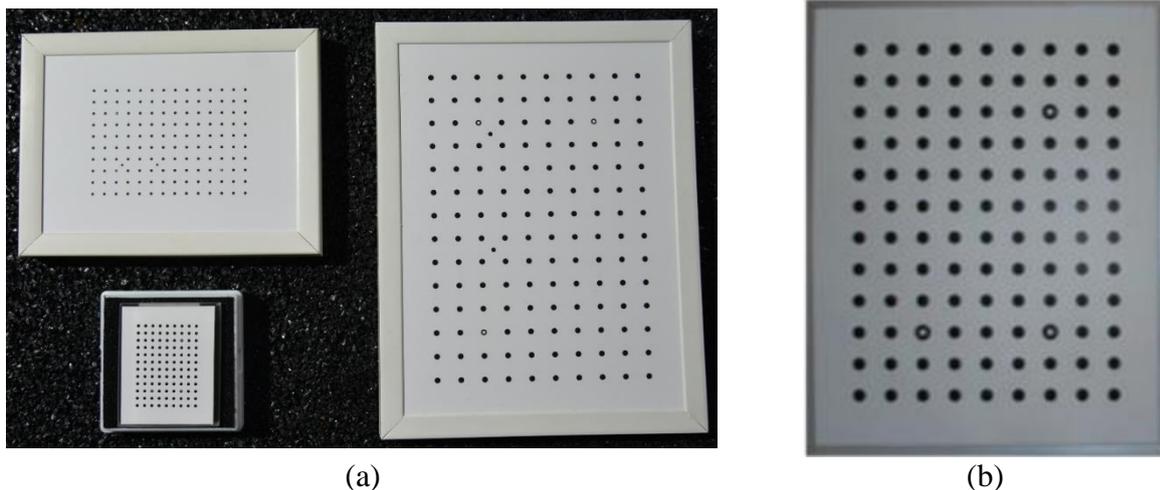


Figure A1-2. (a) Différentes tailles de mires disponibles pour la calibration du système des deux caméras ; (b) Mise en évidence des trois points particuliers que présente une mire

Préparation de la surface des échantillons et banc d'essai

Entre deux images correspondant chacune à un état de déformation de l'échantillon étudié, les déformations de surface mesurées par corrélation d'image sont suivies par un mouchetis. Pour un fonctionnement correct de la technique de corrélation, les échantillons étudiés doivent avoir une texture aléatoire. Dans le cas des tubes composites faisant l'objet de cette étude, la surface des tubes composites est très lisse sans aucune texture discriminante. Pour cette raison, il est nécessaire dans ce cas de créer un mouchetis.

Le dépôt d'une grille (marquage périodique) ou l'application de mouchetis (marquage aléatoire), constituent les deux méthodes les plus répandues pour la préparation de la surface d'échantillons étudiés par la technique de corrélation d'image. L'application de ces mouchetis doit assurer une bonne adhérence avec l'échantillon afin qu'il se déforme comme le matériau étudié. En outre, le mouchetis doit présenter un bon contraste. Un mouchetis de bonne qualité, présente un histogramme des niveaux de gris, qui doit avoir une forme proche d'une Gaussienne centrée sur une valeur moyenne de niveau de gris (Figure A1-3).

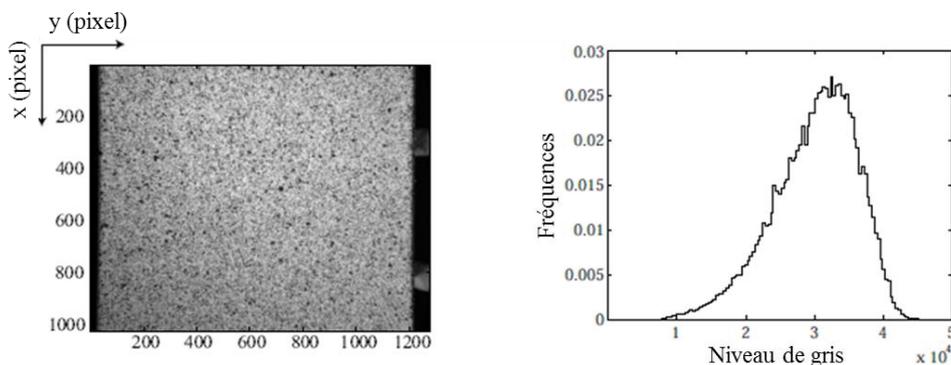


Figure A1-3. Un exemple de mouchetis de qualité avec le niveau de gris correspondant (Hild et Roux, 2008)

Il est recommandé que la taille de mouchetis ne soit ni trop grande, afin de garder un bon contraste, ni trop petite, pour ne pas avoir un contraste inférieur à l'unité de pixel. La tache ou

diamètre moyen d'un mouchetis doit avoir une taille d'environ 3 à 5 pixels. Dans cette étude, on choisit de travailler avec un mouchetis noir sur un fond blanc en utilisant deux bombes de peinture acrylique : une blanche et une noire.

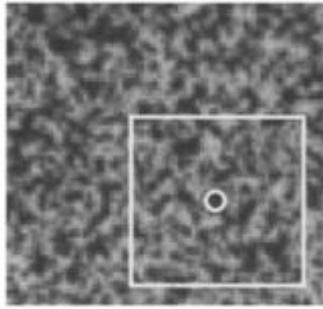
Durant les essais de corrélation, un éclairage spécifique des éprouvettes diffuse une intensité de lumière constante et uniforme. On a utilisé deux sources de lumière blanche pour éclairer le dispositif.

L'acquisition des images se fait grâce à deux caméras CCD. Chacun des capteurs CCD utilisés permet d'identifier différentes zones de la surface du matériau, de même aire, qu'il fait correspondre à un pixel. Chaque pixel est codé sur un nombre de bits dépendant de la sensibilité du capteur, soit en général 8, 12 ou 16 bits. Pour un capteur CCD 8 bits, comme celui utilisé lors de nos expériences, on dispose de 256 valeurs possibles de niveaux de gris. L'analyse des déformations du matériau est ensuite effectuée à partir de l'information contenue par la distribution spatiale des niveaux de gris sur la surface à analyser, contenue dans une matrice image de la surface. La caméra effectue plusieurs images successives. La première image de cette série est considérée comme l'image de référence et les autres correspondent à l'état déformé de l'échantillon sollicité.

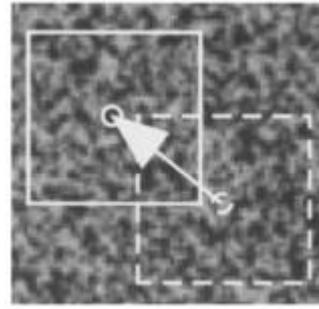
Détermination des champs de déplacements et de déformation par corrélation d'images

L'ensemble des images prises par les caméras sont ensuite utilisées pour la détermination des champs de déplacements et de déformations de l'échantillon étudié. Le principe consiste à comparer la première image, image de référence, avec les autres images, caractérisant l'état déformé de l'échantillon. Avant de procéder à cette comparaison, il faut tout d'abord définir la région d'étude, que l'on qualifie de « ROI » (*Region Of Interest*) de l'image de référence. Cette région peut couvrir toute l'image acquise ou seulement une partie de celle-ci. Pour suivre le déplacement entre les images, il faut choisir la taille de la fenêtre de corrélation, appelée aussi imagette (*subset*), ainsi que le pas de calcul entre ces imagettes, en pixel, de manière à recouvrir toute la région étudiée. Cette dernière sera donc découpée en des imagettes, généralement ayant une forme de carré de longueur l . Plus la taille de ces imagettes est grande, plus on s'assure qu'il existe un motif suffisamment distinctif dans la zone utilisée pour la corrélation. Il est recommandé d'avoir un rapport d'au moins 1/3 entre la taille de l'imagette et le pas de calcul (pour une imagette de taille 30, il faut avoir un pas de calcul de 3). Enfin, avant de lancer la corrélation, il faut définir un ou plusieurs points de départ ou « germes », pour le démarrage de l'algorithme.

Durant l'étape de corrélation, le logiciel détermine le déplacement d'une imagette en cherchant à retrouver, dans l'image déformée, la position du motif qui correspond à celui contenu initialement dans l'imagette de référence (Figure A1-4). La corrélation d'image consiste donc à comparer le niveau de gris des deux images correspondant à deux états de sollicitations d'intensités différentes.



(a)



(b)

Figure A1-4. (a) Imagette sur l'image de référence, (b) imagette déformée à un instant t (Périé et al., 2002)

Annexe 2 : Propriétés élastiques du pli

A2.I. Détermination des propriétés élastiques du pli

Dans le cas d'un tube orthotrope, les relations entre contraintes et déformations sont présentés par l'équation suivante (Herakovich, 1997):

$$\sigma_{stru} = \bar{Q} \varepsilon_{stru}$$

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_z \\ \varepsilon_\theta \\ \varepsilon_{z\theta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_z} & -\frac{\nu_{z\theta}}{E_z} & 0 \\ -\frac{\nu_{z\theta}}{E_z} & \frac{1}{E_\theta} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2G_{z\theta}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_z \\ \sigma_\theta \\ \sigma_{z\theta} \end{bmatrix} \quad (1)$$

Dans l'équation (1), \bar{Q} représente le tenseur élastique de la structure du tube composite. E_z et E_θ sont respectivement le module élastique dans la direction axiale (z) et dans la direction circonférentielle (θ). $G_{z\theta}$ module de cisaillement et $\nu_{z\theta}$ coefficient de poisson.

Lorsque les essais sont réalisés avec un chargement de pression interne sans effet de fond, les composantes du tenseur de contraintes satisferont les relations :

$$\begin{aligned} \sigma_z = \sigma_{z\theta} = 0 ; \\ \sigma_\theta = \frac{P r_i}{e} \end{aligned} \quad (2)$$

Avec P la pression appliquée, r_i le rayon intérieur du tube et e l'épaisseur du tube. Dans ce cas, la relation reliant les déformations aux contraintes, en tenant en compte l'hypothèse simplificatrice (2) dans l'équation (1), est donnée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \varepsilon_z = -\frac{\nu_{z\theta}}{E_z} \sigma_\theta ; \\ \varepsilon_\theta = \frac{1}{E_\theta} \sigma_\theta \end{aligned} \quad (3)$$

Pour l'essai de pression interne avec effet de fond :

$$\begin{aligned}
\sigma_z &= \frac{P r_i}{2e} ; \\
\sigma_\theta &= \frac{P r_i}{e} ; \\
\sigma_{z\theta} &= 0
\end{aligned}
\tag{4}$$

Dans le cas d'un essai avec effet de fond la relation reliant les déformations aux contraintes est exprimée comme indiqué dans l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
\varepsilon_z &= \frac{1}{E_z} \sigma_z - \frac{\nu_{z\theta}}{E_z} \sigma_\theta ; \\
\varepsilon_\theta &= -\frac{\nu_{z\theta}}{E_z} \sigma_z + \frac{1}{E_\theta} \sigma_\theta
\end{aligned}
\tag{5}$$

Cette relation est obtenue, en remplaçant les termes de l'équation (4) dans l'équation (1). A partir des résultats expérimentaux on va identifier les propriétés du pli en se basant uniquement sur l'essai avec effet de fond donc en utilisant l'équation (5).

Maintenant on a un sous-système de deux équations, les équations dans (5), à trois inconnues ($E_z, E_\theta, \nu_{z\theta}$). Dans la partie suivante, nous présenterons le calcul des paramètres élastiques dans le repère du tube composite à partir des propriétés du pli.

A2.II. Passage du repère du pli aux propriétés élastiques dans le repère du tube composite

L'identification des propriétés mécaniques au niveau du pli est faite en utilisant la théorie classiques des stratifiés : (i) le composite sera composé des plis parfaitement liés, (ii) les points situés sur une normale au plan reste sur un segment de droite après déformation et (iii) le cisaillement transverse est négligeable. Pour ce calcul, on considère l'hypothèse que la surface du tube est localement plane. Pour un pli unidirectionnel, les tenseurs de contraintes σ_p et de déformations ε_p dans le repère du pli (1, 2, 3), (Figure A2-1), sont liés par la matrice de rigidité du pli, Q , par l'équation :

$$\sigma_p = Q \varepsilon_p
\tag{6}$$

Les paramètres de Q sont exprimés, pour un pli unidirectionnel, par :

$$Q = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & 0 \\ 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} \quad (7)$$

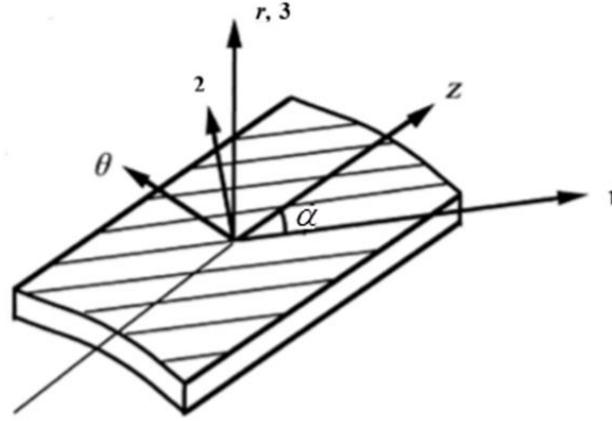
Le tenseur de rigidité s'exprime en fonction des propriétés du pli unidirectionnel comme suit :

$$\begin{cases} Q_{11} = \frac{E_1}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}; \\ Q_{12} = \frac{\nu_{12}E_2}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}; \\ Q_{22} = \frac{E_2}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}; \\ Q_{66} = G_{12} \end{cases} \quad (8)$$

Avec E_1 module élastique dans la direction des fibres, E_2 module élastique dans le sens transverse de la fibre, G_{12} module de cisaillement du pli unidirectionnel et ν_{12} et ν_{21} sont les coefficients de poisson tel que :

$$\frac{\nu_{21}}{E_2} = \frac{\nu_{12}}{E_1} \quad (9)$$

Dans cette équation, les indices 1 et 2 réfèrent, respectivement, à la direction longitudinale des fibres et à la direction transversale des fibres. La Figure A2-1 présente les repères de la structure (r, θ, z) , macroscopique, et le repère du pli $(1, 2, 3)$, mésoscopique.



(r, θ, z) : Système de coordonnées cylindrique
 (1, 2, 3) : Système de coordonnées principal du matériau

Figure A2-1. Illustration des repères de coordonnées dans le repère du pli (1, 2, 3) et dans le repère de la structure (r, θ, z)

Le passage du repère du pli au repère de la structure du tube s'effectue au moyen de matrices de passage :

$$\begin{aligned}
 \sigma_p &= [T_1] \sigma_{stru} ; \\
 \varepsilon_p &= [T_2] \varepsilon_{stru} ; \\
 \sigma_{stru} &= \bar{Q} \varepsilon_{stru} = [T_1]^{-1} Q [T_2] \varepsilon_{stru}
 \end{aligned} \tag{10}$$

Avec $[T_1]$ et $[T_2]$ les matrices de transformations des contraintes et des déformations, respectivement. L'utilisation de ces deux matrices de transformation permet le passage du repère de la structure (r, θ, z) au repère du pli (1, 2, 3). A partir de l'équation (9), les termes de la matrice de rigidité du pli dans le repère de la structure sont donnés par :

$$\bar{Q}_{11}^p = Q_{11} \cos^4(\alpha) + 2Q_{12} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) + Q_{22} \sin^4(\alpha) + 4Q_{66} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha)$$

$$\bar{Q}_{22}^p = Q_{11} \sin^4(\alpha) + 2Q_{12} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) + Q_{22} \cos^4(\alpha) + 4Q_{66} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha)$$

$$\bar{Q}_{12}^p = Q_{11} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) + Q_{12} (\cos^4(\alpha) + \sin^4(\alpha)) + Q_{22} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) - 4Q_{66} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha)$$

$$\bar{Q}_{16}^p = (Q_{11} - Q_{12} - 2Q_{66}) \cos^3(\alpha) \sin(\alpha) + (Q_{12} - Q_{22} + 2Q_{66}) \cos(\alpha) \sin^3(\alpha)$$

$$\bar{Q}_{26}^p = (Q_{11} - Q_{12} - 2Q_{66}) \cos(\alpha) \sin^3(\alpha) + (Q_{12} - Q_{22} + 2Q_{66}) \cos^3(\alpha) \sin(\alpha)$$

$$\begin{aligned}
 \bar{Q}_{66}^p &= Q_{11} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) - 2Q_{12} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) + Q_{22} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) + \\
 &Q_{66} (\cos^4(\alpha) - 2\cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) + \sin^4(\alpha))
 \end{aligned}$$

Le tube composite est constitué de 12 plis, d'épaisseur égale e_p , dont 6 plis ayant une orientation de $+\alpha$ (par rapport à l'axe du tube) et 6 autres plis d'orientation $-\alpha$. A partir de cette approximation et de la théorie des stratifiés, on peut déduire la matrice de rigidité de la structure homogénéisée par :

$$\bar{Q}_{ij} = \frac{1}{e} \left(\sum_{p=1}^n e_p \bar{Q}_{ij}^p \right)$$

$$\bar{Q}_{11} = Q_{11} \cos^4(\alpha) + 2Q_{12} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) + Q_{22} \sin^4(\alpha) + 4Q_{66} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha)$$

$$\bar{Q}_{22} = Q_{11} \sin^4(\alpha) + 2Q_{12} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) + Q_{22} \cos^4(\alpha) + 4Q_{66} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha)$$

$$\bar{Q}_{12} = Q_{11} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) + Q_{12} (\cos^4(\alpha) + \sin^4(\alpha)) + Q_{22} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) - 4Q_{66} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha)$$

$$\bar{Q}_{66} = Q_{11} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) - 2Q_{12} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) + Q_{22} \cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) + Q_{66} (\cos^4(\alpha) - 2\cos^2(\alpha) \sin^2(\alpha) + \sin^4(\alpha))$$

Dans ce cas les paramètres élastiques de cisaillement du stratifié, c'est à dire \bar{Q}_{16} et \bar{Q}_{26} s'annulent. En utilisant la matrice de rigidité obtenue au préalable, les propriétés élastiques du tube composite dans la direction axiale et circonférentielle sont obtenues à partir des équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_z = \bar{Q}_{11} (1 - \nu_{z\theta} \nu_{\theta z}); \\ E_\theta = \bar{Q}_{22} (1 - \nu_{z\theta} \nu_{\theta z}); \\ \nu_{z\theta} = \frac{\bar{Q}_{12}}{\bar{Q}_{22}}; \\ \nu_{\theta z} = \frac{\bar{Q}_{12}}{\bar{Q}_{11}}; \\ G_{z\theta} = \bar{Q}_{66} \end{array} \right. \quad (11)$$

En remplaçant les termes de l'équation (11) dans l'équation (5), nous obtenons un système d'équation en fonction des propriétés du pli. A partir de ces équations et des résultats expérimentaux obtenus lors des essais de pression interne avec effets de fond sur les tubes composites on pourra calculer les paramètres élastiques du pli du tube testé. Donc, à partir de la pression imposée, nous pourrons déterminer les composantes du tenseur de contraintes, moyennant la mesure préliminaires des caractéristiques géométriques des tubes composites. Ensuite, via les jauges extensométriques, nous avons accès au tenseur de déformations correspondantes à chaque niveau de pression. En se servant des relations reliant le tenseur de

déformations au tenseur de contraintes nous pourrions remonter aux propriétés du pli des tubes composites étudiés.

Pour cette raison, sous Matlab on cherche à optimiser un paramètre Δ au sens des moindres carrés afin de déterminer les propriétés macroscopiques homogénéisés, en tenant en compte des résultats expérimentaux des essais de pression interne avec et sans effet de fond (les paramètres élastiques macroscopiques doivent vérifier en même temps les deux essais). Le paramètre Δ est donc calculé comme le montre l'équation (12).

$$\Delta = \sum \left[(\varepsilon_{\text{exp}} - \varepsilon_{\text{cal}})_{\text{axiale}/\text{circonf}}^2 \right]_{\text{avec effet de fond}} \quad (12)$$

Annexe 3 : Préparations des échantillons et du montage

A3.I. Préparation des échantillons

L'étude sera limitée aux seuls tubes de verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$, $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$. En effet, ces tubes présentent moins de porosités que les tubes de carbone/époxy, ce qui devait nous permettre de caractériser plus facilement les phénomènes de couplage. Le tube ayant une longueur de 1920 mm correspond au tube le plus court, dans ce cas chaque échantillon coupé aura une longueur de 640 mm. Le Tableau A3-1 résume la longueur des tubes restant pour chaque angle d'enroulement.

Angle d'enroulement	Longueur (mm)
$\pm 42^\circ$	1920
$\pm 56^\circ$	2200
$\pm 78^\circ$	2100

Tableau A3-1. Longueur des tubes verre/époxy restant.

Avant de découper les tubes en trois parties, on a prélevé deux anneaux, du même côté du tube composite verre/époxy, de longueur 25 mm. Ces anneaux seront utilisés afin de caractériser l'état initial des tubes en termes de teneur en eau et d'état de contraintes internes. Ces anneaux ont été découpés à la tronçonneuse (Figure IV-3). Ensuite, les tubes ont été fractionnés en trois parties via une scie circulaire horizontale de table (Figure A3-1). Après découpe, les tubes sont placés dans une salle climatisée à 23°C et à 50 % HR, afin de les garder dans les mêmes conditions de stockage.



Figure A3-1. Découpe des tubes composites par la scie circulaire horizontale

A3.II. Préparation du montage de vieillissement sous pression interne

Un montage a été conçu pour imposer deux niveaux de pression interne sans effet de fond aux échantillons de verre/époxy. La Figure A3-2 montre les différents éléments du montage. Ce montage comprend notamment une pompe, qui permet d'appliquer une pression maximale de 60 bars. Cette pompe est reliée à deux collecteurs en laiton (notés D1 et D2), montés en série. Le collecteur situé à côté de la pompe est soumis à une pression de 40 bars, alors que le deuxième collecteur est soumis à une pression de 25 bars. Les flexibles, d'un mètre de long, sont utilisés pour relier les tubes composites aux collecteurs. La longueur des flexibles a été

initialement prévue pour être suffisante pour permettre l'immersion totale des tubes composites dans la cuve, tout en gardant la partie pompe et collecteurs à l'extérieur de la cuve d'immersion. Entre les deux collecteurs, un capteur de pression *AEP TP16 100 bars* (Figure A3-2-c) nous permet de suivre l'évolution de la pression dans les tubes soumis à une pression de 40 bars, tandis qu'un manomètre placé à la sortie du deuxième collecteur D2 nous permet de suivre la pression dans les tubes verre/époxy soumis à 25 bars. Le montage comporte aussi plusieurs vannes (notées V1, V2, V3 et V4), qui permettent la connexion ou l'isolation des différents éléments du montage, les uns par rapport aux autres.

La pression est appliquée dans le montage en suivant la démarche : toutes les vannes sont ouvertes dans un premier temps, ensuite, en utilisant la pompe, on applique une pression de 25 bars à l'ensemble des tubes. On isole ensuite le collecteur D2 en fermant la vanne V3 et on garde la vanne V4 ouverte pour vérifier la pression dans cette partie du montage par le manomètre. Dans un deuxième temps, on augmente la pression dans l'autre partie du montage à 40 bars, et on ferme ensuite la vanne V1. La vanne V2 reste ouverte pour assurer la communication de la pression appliquée à cette partie avec le capteur de pression.

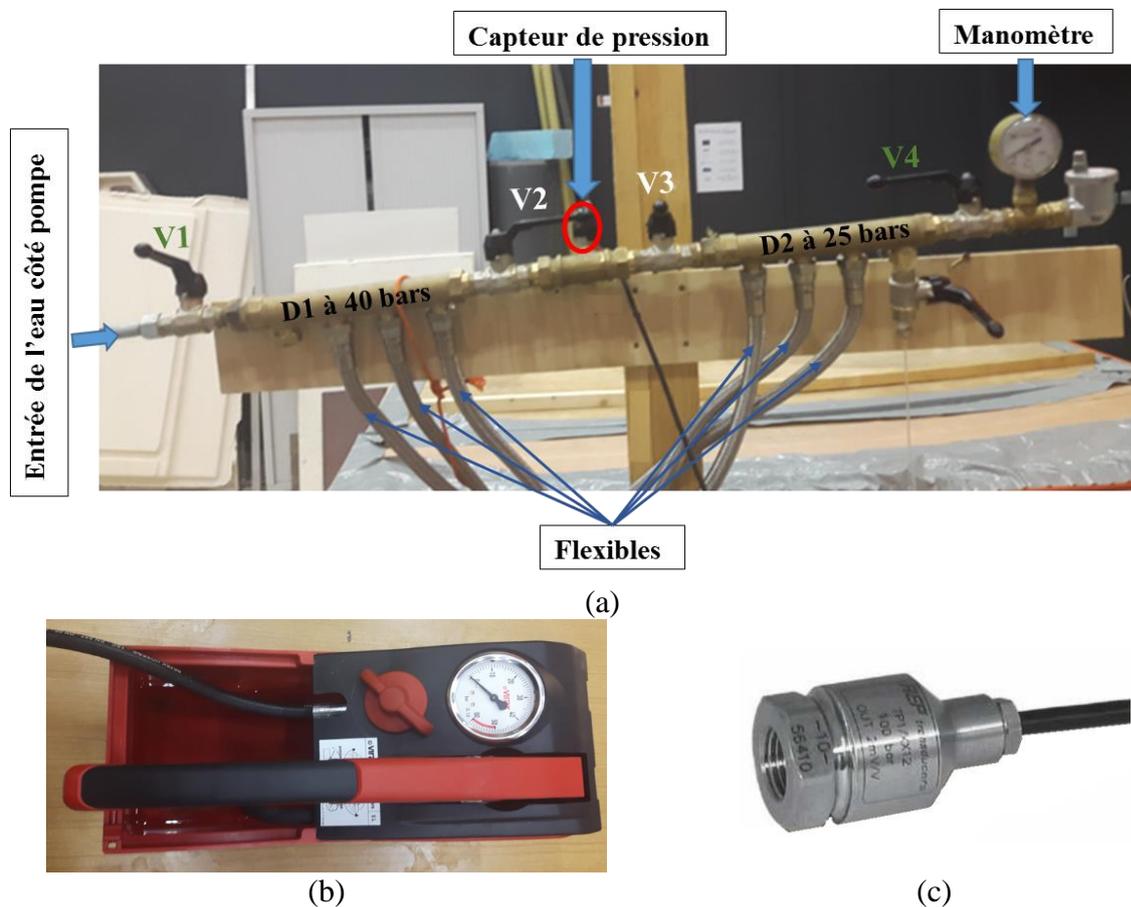


Figure A3-2. (a) Connexion entre les différents éléments constituant le montage, (b) la pompe manuelle, (c) le capteur de pression AEP TP16 100 bars

A3.III. Montage des tubes composites

Afin de solliciter les tubes composites en pression interne, un dispositif est mis en place. Pour chaque tube, ce montage est constitué de 4 tiges filetées M12 inox de 1 m de long, de 16 écrous M12 inox, de 16 rondelles M12 inox et de 2 bouchons : un bouchon de fond, qui sera désigné par B_F et un bouchon qui facilite l'introduction de l'eau et l'application la pression

interne au tube, sera désigné par B_EE. Pour ce dispositif on a besoin aussi d'une vis M12, de trois joints toriques OR37,47 x 5,33/FPM80/R28, et de deux viroles inox : la virole A côté bouchon B_EE et la virole B côté bouchon B_F. Le Tableau A3-2 résume le nombre d'éléments utilisés pour le montage d'un tube et récapitule les pièces nécessaires à l'ensemble des tubes sollicités.

Eléments	Nombre pour un tube	Nombre pour six tubes
Tiges filetées M12 inox (1 m)	4	24
Ecrous M12 inox	16	96
Rondelles M12 inox	16	96
Bouchon B_EE	1	6
Bouchon B_F	1	6
Vis M12 inox	1	6
Joint torique	3	18
Virole A inox	1	6
Virole B inox	1	6

Tableau A3-2. Pièces nécessaires à la réalisation du montage des tubes composites sollicités en pression interne.

Les pièces sont choisies principalement en inox afin d'éviter leur oxydation. En effet, durant le vieillissement, ces pièces seront en contact direct avec l'eau de la cuve, ce qui pourrait entraîner une pollution de l'eau par des oxydes de fer. Le montage du tube composite est présenté sur la Figure A3-3. Les Figures A3-4-a et b montrent respectivement les dimensions des deux viroles A et B. Ces viroles ont été usinées chez l'entreprise *Besné Mécanique de Précision*. Les dimensions des viroles sont présentées sur la Figure A3-4.

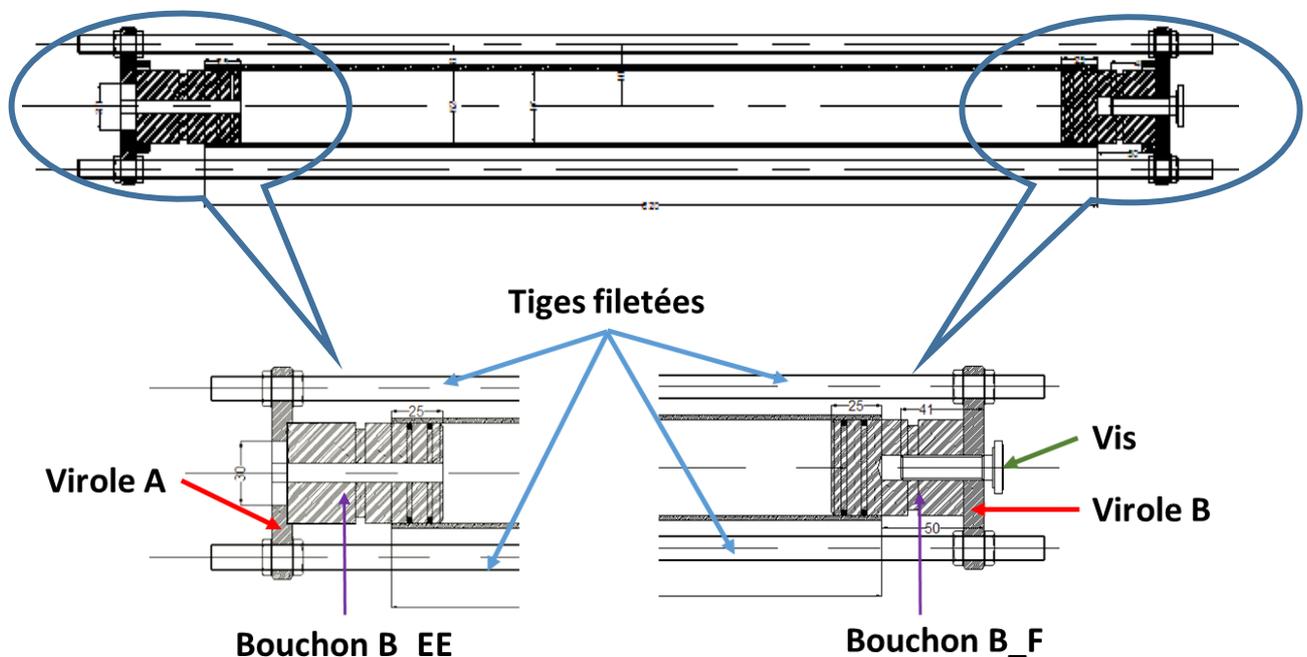


Figure A3-3. Montage des tubes composites

L'avantage d'un tel montage, c'est d'assurer que les tubes composites soient soumis seulement à une pression circumférentielle, de sorte qu'il n'y ait pas des zones affaiblies par

l'endommagement des fibres des tubes composites. En outre, ce système rend facile l'enlèvement de l'ensemble du dispositif ainsi que sa remise en place.

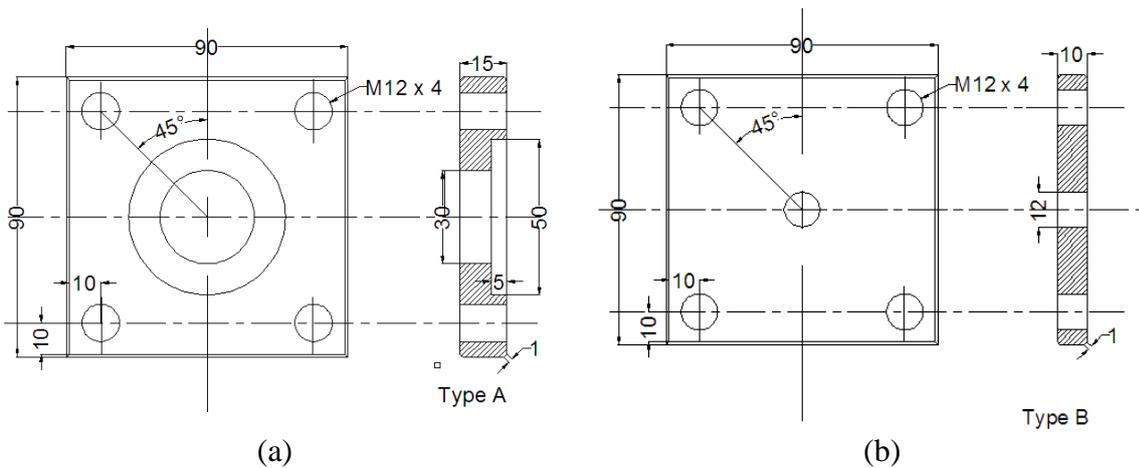


Figure A3-4. Dimensions des viroles de type A (a), et de type B (b)

Avant d'installer tous les accessoires présentés ci-dessus, les deux extrémités des tubes composites sont chanfreinées en utilisant une perceuse électrique *Velleman VTHd04* (Figure A3-5), afin de faciliter l'entrée des bouchons dans les tubes composites. Les bouchons B_EE et B_F sont équipés respectivement d'un seul ou bien de deux joints toriques. La différence entre le nombre de joints toriques sur chaque bouchon, est nécessaire pour garantir que c'est le B_EE qui se dégage en premier tandis que le bouchon du fond B_F reste dans le tube, lors de prélèvement, pour réaliser les suivis gravimétriques. L'emploi de deux joints toriques sur le B_F crée plus de frottement avec le tube composite, donc une pression importante sera nécessaire pour le retirer.



(a)



(b)

Figure A3-5. (a) La dremel *Velleman VTHd04* ; (b) Chanfrein réalisé sur les tubes composites

La Figure A3-6 présente un montage en bois, constitué d'une base qui comporte l'empreinte des écrous de la virole B ainsi que la vis qui serre la virole B au bouchon du fond, ainsi que deux parties démontables qui servent à la fixation des tubes composites. La partie verticale de ce montage comporte quatre tiges filetées qui constituent différents étages. Les tiges filetées

sont espacées d'une distance de 150 mm qui correspond à deux prélèvements successifs. Ce montage est donc conçu afin de maintenir les tubes droits, de faciliter la pénétration des bouchons et aussi de remplir les tubes composites avec de l'eau (par des essais préliminaires sur des tubes composite de 300 mm de longueur le remplissage de ces tubes par de l'eau via le bouchon BEE, prendra plus d'une heure et on n'arrivera jamais à faire sortir l'air résiduel du tube composite).

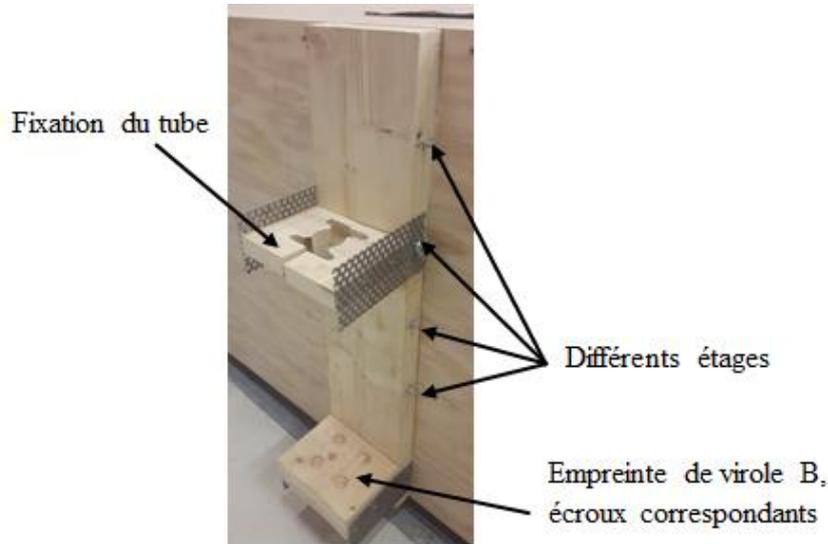


Figure A3-6. Montage permettant de tenir les tubes composites verticalement

Un serre-joint et une pièce métallique sont utilisés pour faire l'assemblage comme le montre la Figure A3-7. La pièce métallique permet de répartir la force appliquée par le serre-joint d'une façon uniforme sur le bouchon, tout en protégeant le tube flexible, grâce à l'ouverture présente dans la partie cylindrique de la pièce métallique. L'entrée des bouchons dans les composites est facilitée par le chanfrein des tubes, un graissage (par une graisse soluble dans l'eau : *Water dispersible pipe Lubrificant for joint*) et la mise en œuvre de ce montage.

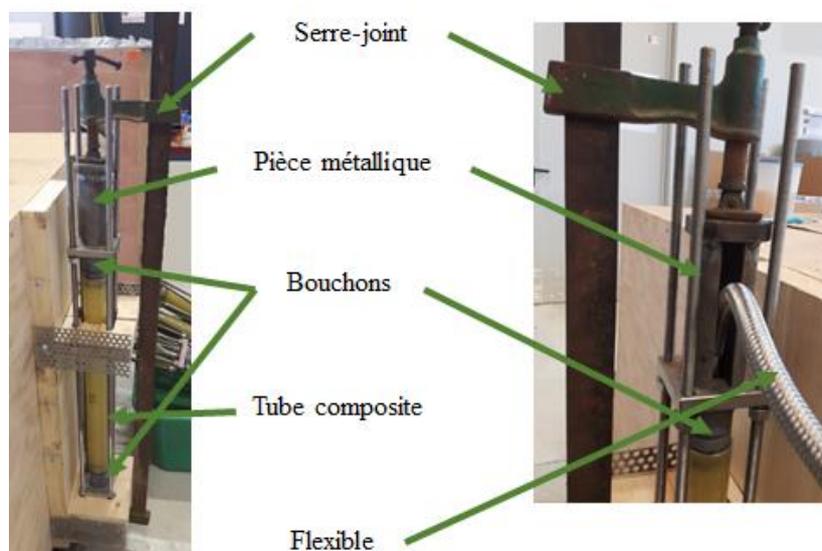
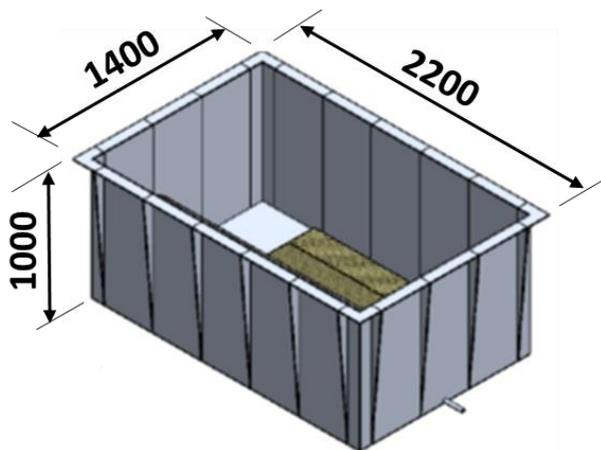


Figure A3-7. Eléments utilisés pour assembler toutes les pièces

Pour caractériser le vieillissement des tubes composites sous l'effet du chargement de pression interne, il conviendrait d'immerger les éprouvettes dans un environnement représentatif de l'environnement de travail du matériau. Pour des applications en milieu marin à de grandes profondeurs, qui peuvent atteindre plusieurs kilomètres de profondeur, les tubes composites seront soumis à une pression hydrostatique qui est d'environ bars.

A3.IV. Condition de vieillissement et caractérisation de l'état initial

Après s'être assuré de la bonne connexion entre les différentes parties du montage et les tubes composites, ces derniers sont mis à vieillir par immersion dans une cuve en inox. La cuve, dont les dimensions sont $2200 \times 1400 \times 1000 \text{ mm}^3$, contient environ 4 m^3 d'eau (Figure A3-8-a). La température de l'eau dans la cuve est maintenue à 45°C en utilisant le réchauffeur de 2 kW, comme indiqué sur la Figure A3-8-b. Sur cet appareil, on peut visualiser la température du bac à chaque instant, grâce à une sonde de température plongée dans la cuve. Lors de la première mise en service de la cuve, cette dernière a été remplie avec de l'eau courante, il ne s'agit pas donc d'une eau déminéralisée. Ensuite, l'eau de la cuve est périodiquement renouvelée toutes les deux semaines. A chaque fois, 1/3 de la cuve est remplacé par de l'eau courante.



(a)



(b)

Figure A3-8. Représentation 3D de la cuve d'immersion, et (b) réchauffeur de l'eau de la cuve

Les tubes composites verre/époxy sont remplis par de l'eau eau de robinet, et sont soumis à trois niveaux de chargement mécanique de pression interne : 40 bars, 25 bars ou encore 0 bar, pendant toute la durée de vieillissement (Figure A3-9). Avant de mettre les tubes à vieillir, et comme indiqué dans le paragraphe précédent, deux anneaux ont été découpés dans chaque tube composite. Ces anneaux serviront à caractériser : (i) l'état initial de la teneur en eau du composite, et (ii) l'état mécanique en libérant les contraintes internes. On considère l'hypothèse suivante que l'état mécanique initiale provient uniquement de la phase élaboration des tubes composites. Cet état de contraintes est donc déterminé par une coupe radiale réalisée par la tronçonneuse (Figure IV-3).



Figure A3-9. Tubes composites verre/époxy sollicités ou non, plongés dans le bac d'immersion

Afin d'accélérer la désorption des anneaux composites, ces derniers ont été placés dans un dessiccateur à l'intérieur d'une étuve maintenue à 70°C (Figure A3-10). Le dessiccateur est en outre relié à une pompe primaire, qui permet d'assurer le vide. Ces conditions de désorption permettent d'atteindre un régime permanent, c'est-à-dire la stabilisation de la masse des échantillons au bout de deux semaines environ.



Figure A3-10. Désorption des anneaux composite dans l'étuve et sous dépression

Annexe 4 : Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

A4.I. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique (DMA), est une technique permettant d'étudier le comportement viscoélastique des matériaux. Plus spécifiquement, cette technique permet d'étudier l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux en fonction de la température et de la fréquence du chargement mécanique dynamique imposée. Les propriétés mécaniques du matériau sont ainsi obtenues par l'interprétation de la réponse de l'échantillon à des sollicitations périodiques (sinusoïdales de fréquence ω). Le DMA que nous disposons au laboratoire, consiste à appliquer un déplacement imposé sur les matériaux étudiés. A partir de la réponse de l'échantillon à cette sollicitation appliquée, et de sa raideur il est possible de remonter à ses propriétés visco-élastiques.

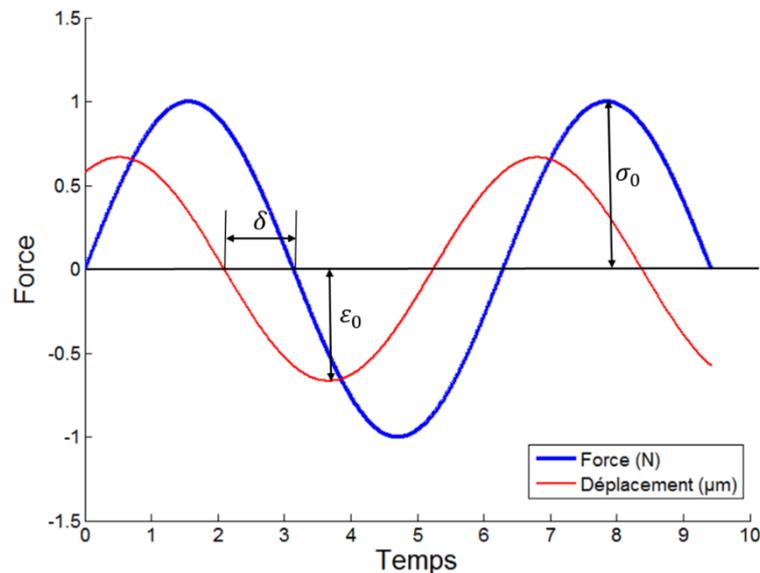


Figure A4-1. Déphasage force et déplacement lors d'une analyse de DMA (Document technique de Metler)

La déformation imposée est donnée par l'équation suivante (1) :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (13)$$

La contrainte $\sigma(t)$, qui en résulte, présente un déphasage δ vis-à-vis de la déformation imposée (**Figure A4-1**). Cette contrainte peut donc être exprimée par (2) :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (14)$$

A partir de l'amplitude de la force appliquée, ainsi que l'amplitude du déplacement mesuré et le déphasage entre les deux signaux on peut déterminer le module d'élasticité complexe E^* . Ce dernier est exprimé par :

$$E^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = \frac{\sigma_0 \sin(\omega t + \delta)}{\varepsilon_0 \sin(\omega t)} \quad (15)$$

Le module d'élasticité complexe s'exprime en fonction du module de stockage E' et du module de perte E'' par la relation suivante (4) :

$$E^* = E' + iE'' \quad (16)$$

Le module de stockage E' représente la partie élastique du matériau alors que le module de perte E'' représente la composante visqueuse du matériau. Le rapport entre ces deux modules définit le facteur de perte $\tan \delta$ exprimé par (5) :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (17)$$

Le comportement mécanique des polymères et leurs composites dépend fortement de la température. Considérons par exemple l'évolution du module de stockage du composite verre/époxy $\pm 42^\circ$ à l'état sec, en fonction de la température, illustrée par la **Figure A4-2**. On observe trois zones de caractéristiques. La zone vitreuse (i) est caractérisée par un module important, de l'ordre du GPa. Dans cette zone, le polymère est rigide. La région (ii) correspond à la zone de transition vitreuse, où on observe une chute rapide du module de stockage caractérisant le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Finalement, la région (iii) figure la zone caoutchoutique, où le comportement du matériau est ductile avec un module significativement plus faible (quelques centaines de MPa).

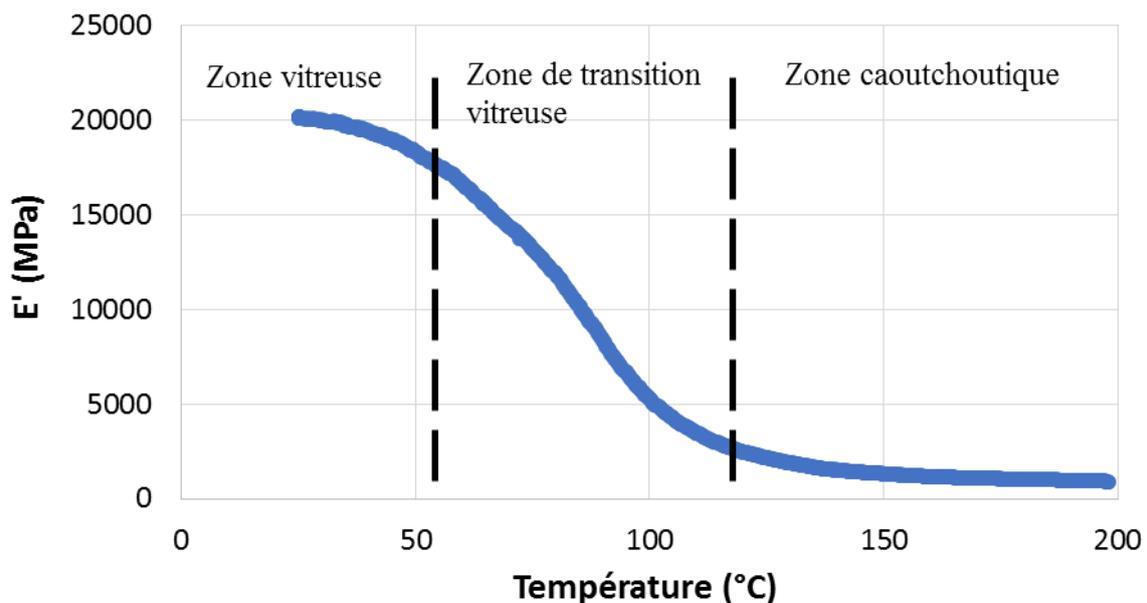


Figure A4-2. Evolution du module de stockage du composite verre/époxy $\pm 42^\circ$ en fonction de la température

A4.II. Résultats DMA pour essai cyclique en immersion

c	Fréquences	\bar{E}' _Cycle 1 (GPa)		\bar{E}' _Cycle 2 (GPa)		Perte de \bar{E}' (%)	
		25°C	70°C	25°C	70°C	Cycle 1	Cycle 2
± 78°	0,1 Hz	20,75	14,80	20,40	14,05	28,67	31,13
	1 Hz	21,10	16,05	20,80	15,30	23,93	26,44
	10 Hz	21,30	17,05	21,10	16,30	19,95	22,75

Tableau A4-1. Perte de module de stockage \bar{E}' entre 25°C et 70°C, pour les composites verre/époxy ayant les angles d'enroulement ± 42°.

c	Fréquences	\bar{E}' _Cycle 1 (GPa)		\bar{E}' _Cycle 2 (GPa)		Perte de \bar{E}' (%)	
		25°C	70°C	25°C	70°C	Cycle 1	Cycle 2
± 78°	0,1 Hz	17,45	12,25	16,85	11,90	29,80	29,38
	1 Hz	17,75	13,40	17,15	13,00	24,51	24,20
	10 Hz	17,95	14,15	17,45	13,90	21,17	20,34

Tableau A4-2. Perte de module de stockage \bar{E}' entre 25°C et 70°C, pour les composites verre/époxy ayant les angles d'enroulement ± 56°.

A4.III. Variation du module de stockage en fonction de la reprise en eau et la température

Angle d'enroulement		Etats	\bar{E}' (GPa)		Ecart 25°-70°C
			25°C	70°C	
± 56°	Initiale		17,73	13,38	24,54
	Intermédiaire		15,05	10,71	28,86
	Saturation		10,10	5,82	42,35
	Ecart-reprise en eau	en	43,03	56,48	

Angle d'enroulement		Etats	\bar{E}' (GPa)		Ecart 25°-70°C
			25°C	70°C	
± 78°	Initiale		14,90	11,68	21,61
	Intermédiaire		12,14	10,90	10,21
	Saturation		5,34	1,89	64,43
	Ecart-reprise en eau	en	64,16	83,74	

Tableau A4-3. Variation de la moyenne du module de stockage pour les verre/époxy ayant un angle d'enroulement de ± 56° et ± 78° en fonction de la reprise en eau et en fonction de la température du cycle.

Annexe 5 : Résultats des essais tubes sous pression

A5.I. Vieillessement tube composite sous pression

La teneur en eau absorbée par les tubes composites verre/époxy ayant Les angles d'enroulement de $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ obtenue à la fin du processus de désorption sont présentés par les Tableaux V-5 et V-6.

Découpe	Chargement de pression interne (MPa)					
	0		25		40	
	Anneau 1	Anneau 2	Anneau 1	Anneau 2	Anneau 1	Anneau 2
Essai 0	0,21	0,2	0,21	0,2	0,21	0,2
Essai 1	0,37	0,38	0,31	0,33	0,38	0,34
Essai 2	0,46	0,48	0,41	0,39	0,49	0,46
Essai 3	0,5	0,53	0,49	0,5	0,53	0,57

Tableau A5-1. Teneur en eau absorbée par les tubes verre/époxy $\pm 56^\circ$, vieillis par immersion et sous différents chargements de pression interne, obtenue à la fin du processus de diffusion.

Découpe	Chargement de pression interne (MPa)					
	0		25		40	
	Anneau 1	Anneau 2	Anneau 1	Anneau 2	Anneau 1	Anneau 2
Essai 0	0,22	0,21	0,22	0,21	0,22	0,21
Essai 1	0,37	0,38	0,34	0,34	0,34	0,36
Essai 2	0,45	0,46	0,41	0,43	0,46	0,47
Essai 3	0,5	0,49	0,5	0,49	0,53	0,52

Tableau A5-2. Teneur en eau absorbée par les tubes verre/époxy $\pm 78^\circ$, vieillis par immersion et sous différents chargements de pression interne, obtenue à la fin du processus de diffusion.

A5.II. Contraintes internes dans les anneaux prélevés après vieillissement sur tubes sous pression

Afin de déterminer l'effet de la reprise en eau sur l'état des contraintes internes des tubes composites, après la découpe des anneaux, ces derniers sont tronçonnés dans la direction radiale afin de libérer les contraintes. Le diamètre interne des anneaux a été mesuré, avant et après découpe, en utilisant le montage laser (Figure V-14). Les résultats de l'évolution du diamètre du verre/époxy $\pm 42^\circ$ sont présentés sur la Figure A5-1. Les évolutions de l'ouverture du diamètre interne des tubes composites verre/époxy $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ sont présentés sur les Figures A5-2 et A5-3.

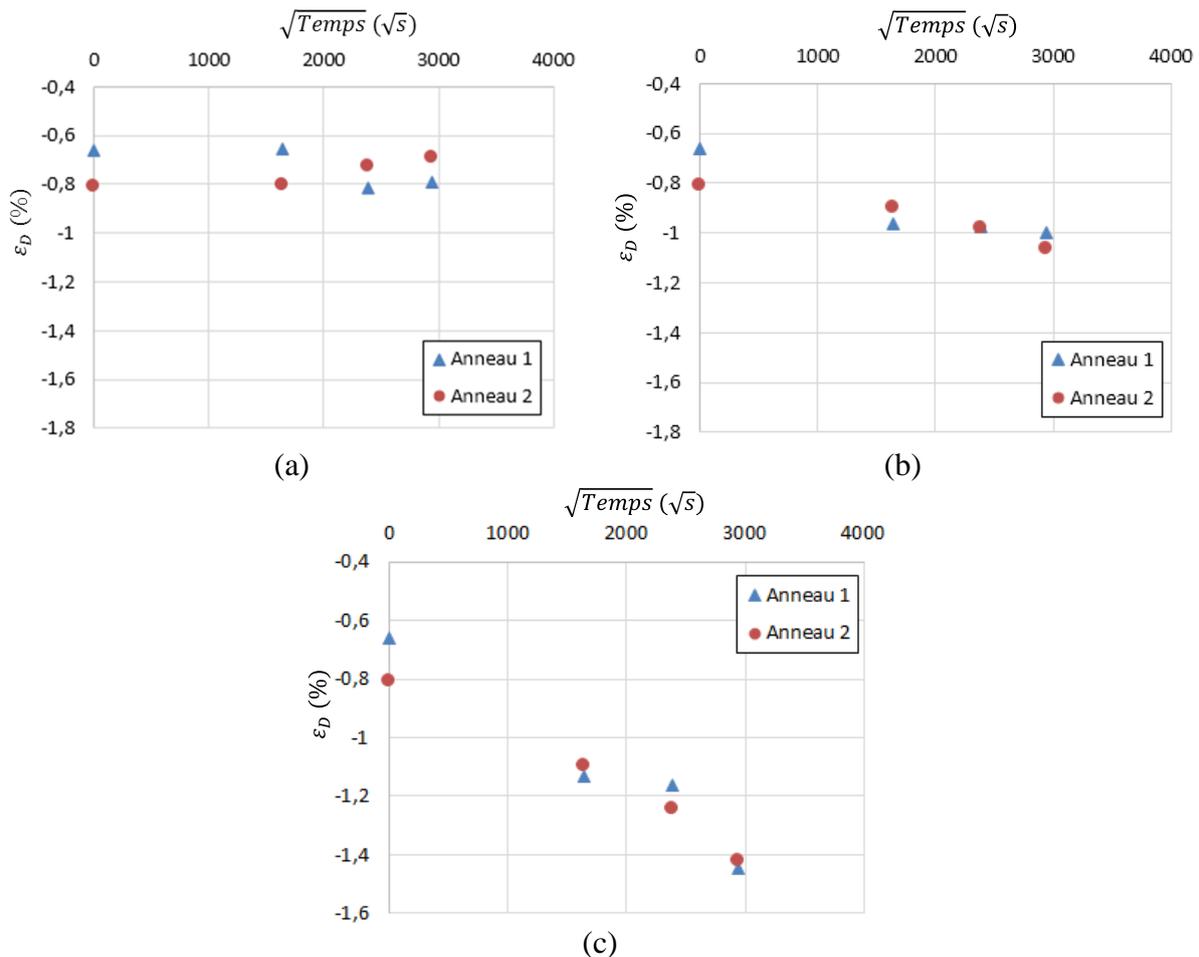


Figure A5-1. Ouverture du diamètre interne du composite verre/époxy $\pm 42^\circ$ après découpe radiale en fonction de la racine carrée du temps, correspondant à une découpe des tubes vieillis sous chargement de pression interne : (a) 0 bar, (b) 25 bars et (c) 40 bars

L'ouverture des anneaux verre/époxy $\pm 42^\circ$ non sollicités en pression interne ne présente aucune évolution significative au cours du temps de vieillissement. À l'inverse, les anneaux provenant des tubes sollicités à une pression interne de 25 bars ou de 40 bars présentent une variation de leur diamètre au cours du processus de diffusion. Plus ces tubes reprennent de l'eau plus les anneaux se referment après découpe. Pour les anneaux provenant des tubes sollicités à 25 bars on détermine une fermeture de 25 %, tandis que la variation de diamètre peut atteindre 46 % pour les anneaux provenant des tubes sollicités à 40 bars.

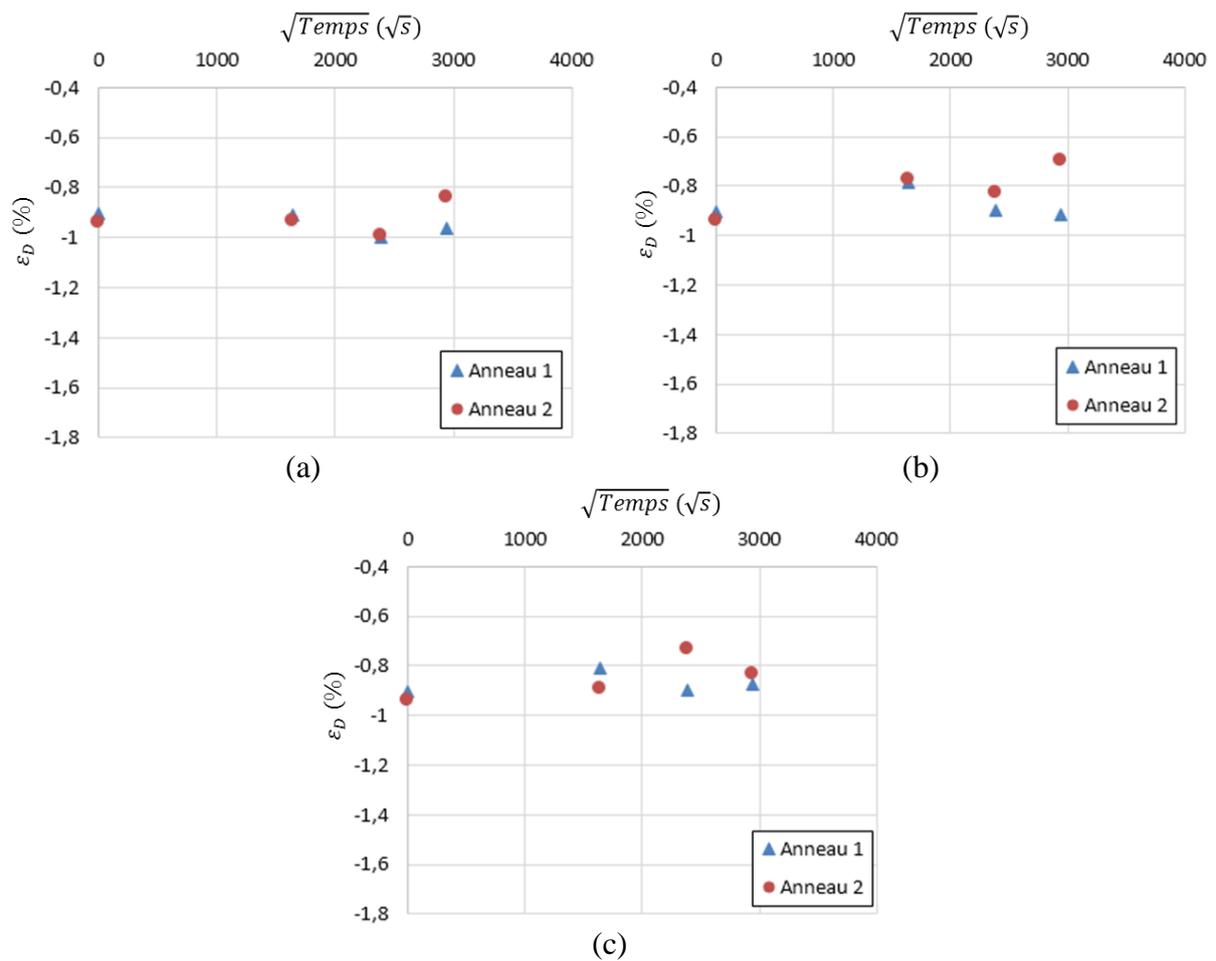


Figure A5-2. Ouverture du diamètre interne du composite verre/époxy $\pm 56^\circ$ après découpe radiale en fonction de la racine carrée du temps, correspondant à une découpe des tubes vieilliss sous chargement de pression interne : (a) 0 bar, (b) 25 bars et (c) 40 bars

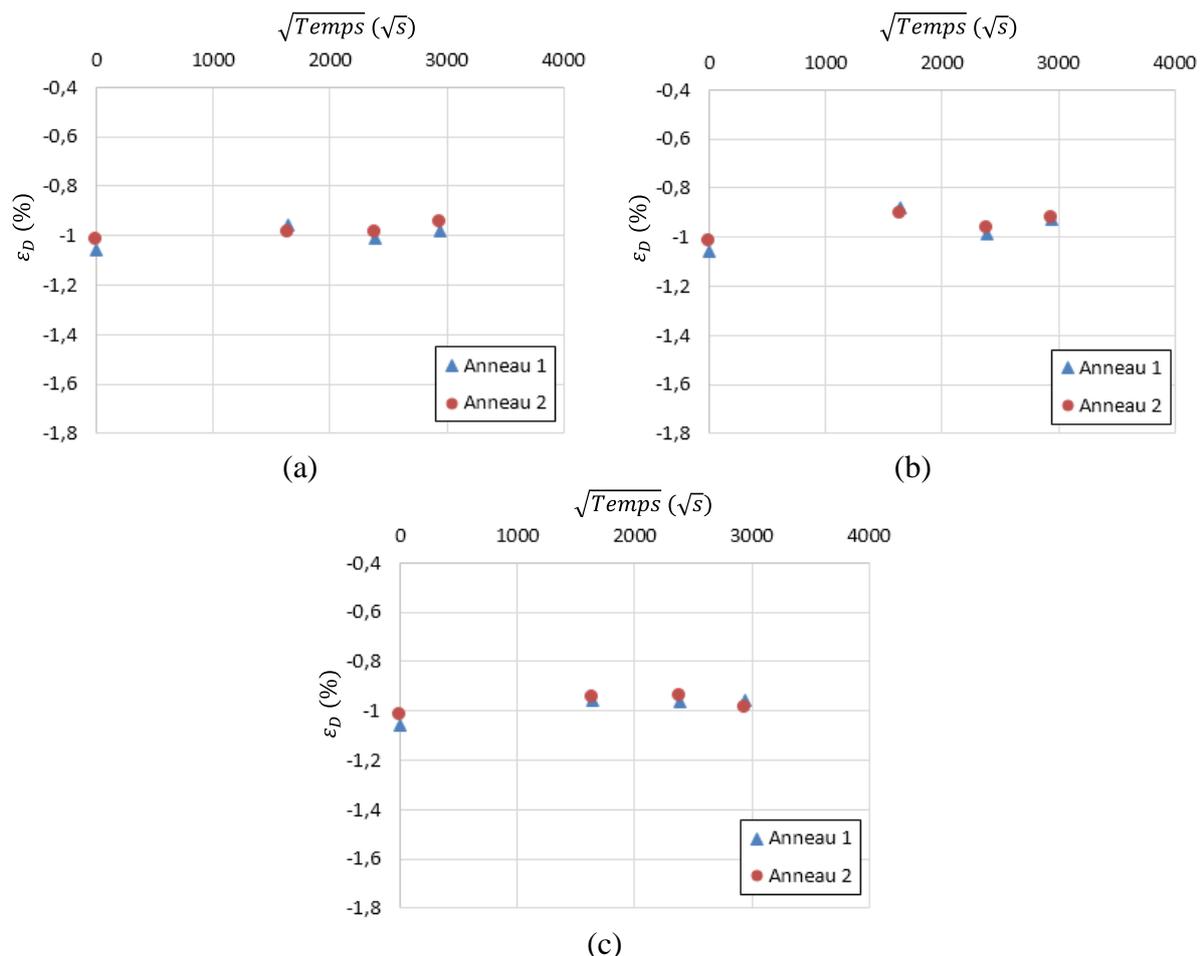


Figure A5-3. Ouverture du diamètre interne du composite verre/époxy $\pm 78^\circ$ après découpe radiale en fonction de la racine carrée du temps, correspondant à une découpe des tubes vieillis sous chargement de pression interne : (a) 0 bar, (b) 25 bars et (c) 40 bars

Les anneaux verre/époxy ayant les angles d'enroulement de $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ et provenant des tubes correspondants soumis à différents chargements de pression interne, ne présente aucune évolution remarquable de leur diamètre interne après découpe. La réponse des anneaux composites suite à la libération des contraintes induites, par découpe radiale, ne montre aucune évolution de l'ouverture entre l'état initial, avant vieillissement, et les différents moments de découpe où les tubes composites ont repris de l'eau. Il en résulte que l'absorption d'eau n'a pas un grand effet sur l'état de contrainte global. Cependant, on peut se demander si le faible effet observé peut être le résultat d'une faible reprise en eau du matériau.

Au cours de la désorption des anneaux composite verre/époxy, un suivi de l'évolution de l'ouverture du diamètre intérieur des anneaux est effectué. Les résultats de ce suivi pour le verre/époxy ayant l'angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$ en fonction des différents états de chargement de pression interne imposés durant le vieillissement sont respectivement représentés sur les Figure A5-4. Les suivis pour les composites verre/époxy $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ sont présentés en Annexe 5 sur les Figures A5-5 et, A5-6.

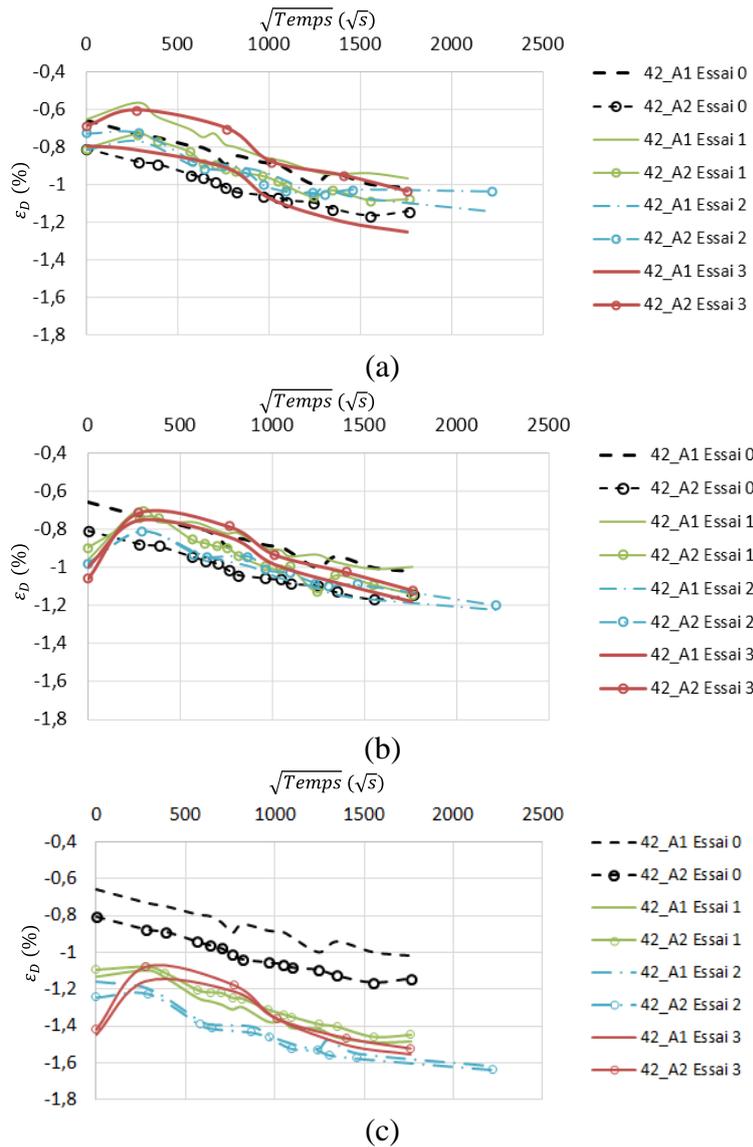


Figure A5-4. Evolution du diamètre interne des anneaux de verre/époxy $\pm 42^\circ$ durant la phase de désorption et comparaison avec l'état initial, en fonction du chargement de pression interne imposé : (a) 0 bars, 25 bars et 40 bars

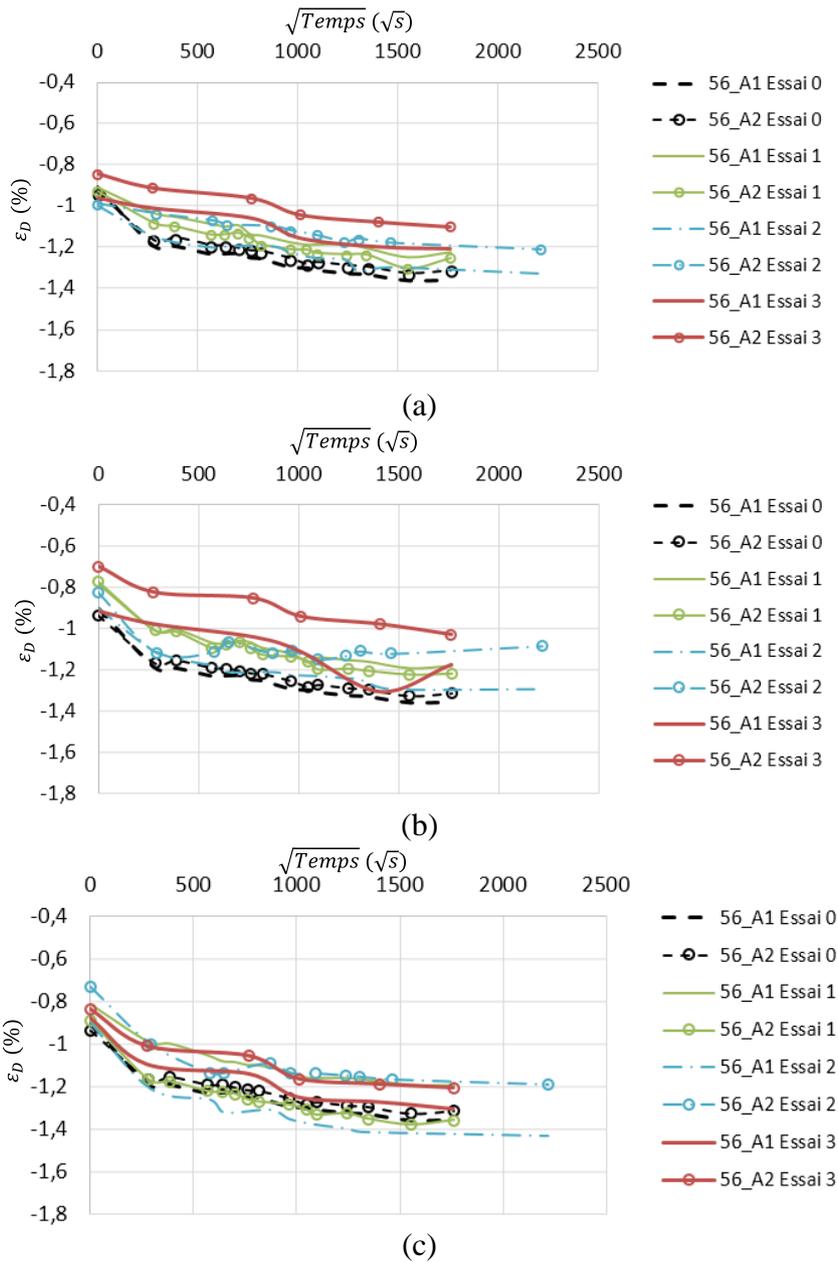


Figure A5-5. Evolution du diamètre interne des anneaux de verre/époxy $\pm 56^\circ$ durant la phase de désorption et comparaison avec l'état initial, en fonction du chargement de pression interne imposé :
 (a) 0 bars, 25 bars et 40 bars

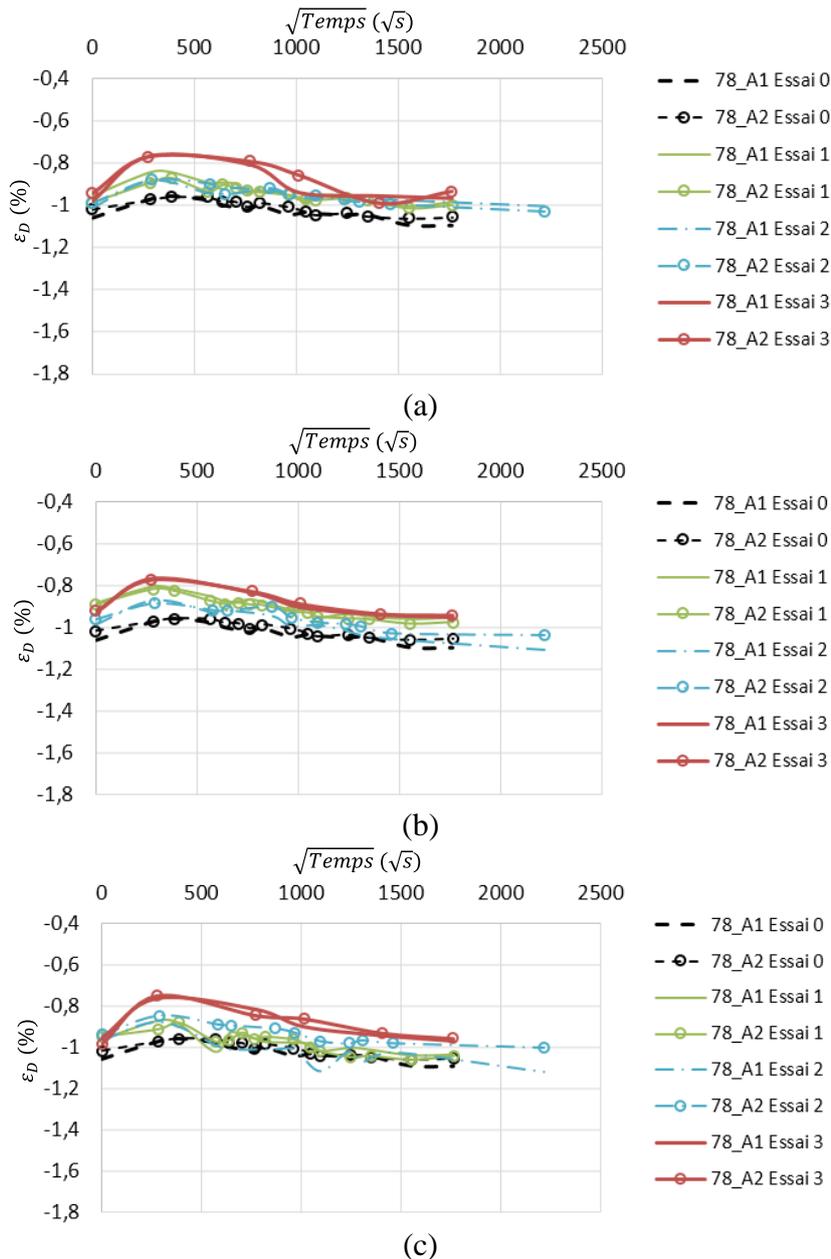


Figure A5-6. Evolution du diamètre interne des anneaux de verre/époxy $\pm 78^\circ$ durant la phase de désorption et comparaison avec l'état initial, en fonction du chargement de pression interne imposé :
 (a) 0 bars, 25 bars et 40 bars

L'évolution de l'ouverture du diamètre interne des anneaux verre/époxy ayant les angles d'enroulement $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$, provenant des tubes étant soumis à différent chargement de pression interne ne présentent pas une évolution importante au cours de désorption. L'évolution est analogue à celle observée pour les anneaux caractérisant l'état initiale. De même les anneaux provenant des tubes verre/époxy $\pm 42^\circ$ montrent une évolution du diamètre interne semblable à celle de l'état initiale. La fermeture de ces anneaux dépasse celle obtenue à l'état initial.

Annexe 6 : Dilatation hors plan

A6.I. Montage laser

Un montage laser utilisé pour réaliser le suivi de l'évolution du diamètre interne des anneaux (Figure IV-14). Sur la base reliant le transmetteur et le récepteur de la source laser, un support, constitué de deux tiges cylindriques et parallèles, sert de porte échantillon. A chaque mesure effectuée, l'anneau est placé sur le support, comme indiqué sur la (Figure IV-14). Le laser est réglé de telle sorte qu'il mesure la distance de la partie comprise entre le haut du faisceau laser et la première ombre de la zone de mesure (01).

Les tiges métalliques et les anneaux portent deux marques. Suivant les marques des tiges () et les marques de l'anneau (), on vient successivement positionner l'anneau sur les tiges de manière reproductible dans chacune des trois positions possibles. De cette manière, on effectue trois mesures dans les mêmes directions à chaque fois qu'on réalise le suivi de l'évolution du diamètre intérieur d'un anneau (Figure A6-2).

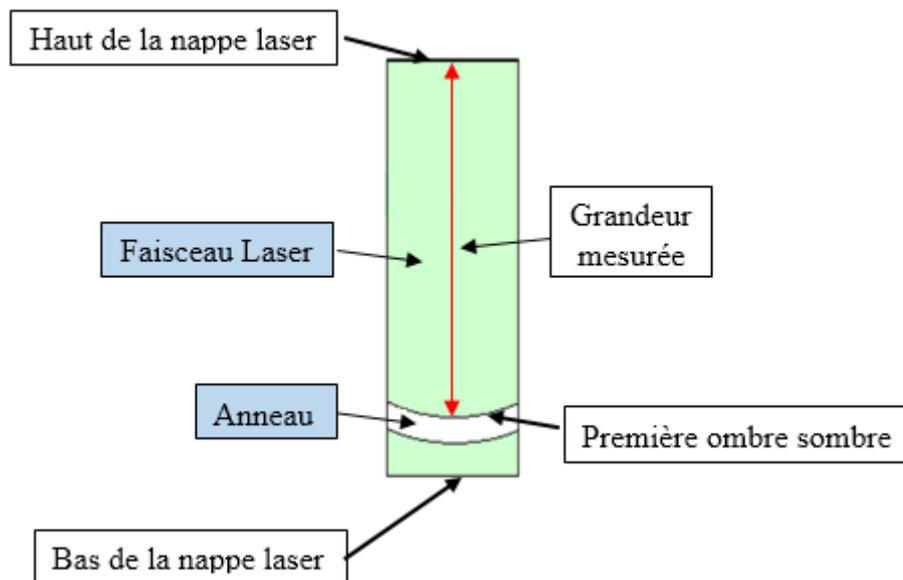


Figure A6-1. Illustration de la distance mesurée par le montage laser dans une direction particulière

A partir des trois mesures réalisées, on peut déterminer le diamètre intérieur effectif des anneaux (Figure A6-2).

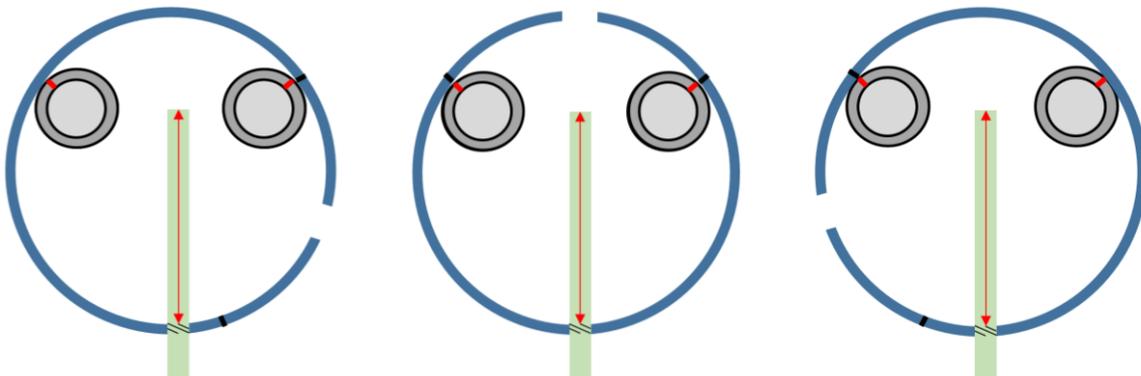


Figure A6-2. Les trois différentes positions de mesure d'un anneau ouvert

Un essai de refroidissement à l'ambiante depuis une température de 80°C, maintenue pendant une heure dans une étuve, a été réalisé sur un anneau de verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$. L'évolution de son diamètre, relevé en continu, ne montre plus de variation significative au-delà de cinq minutes (Figure A6-3). Les essais de suivi de l'évolution du diamètre intérieur des anneaux se font directement après la mesure de la masse des anneaux vieillis.

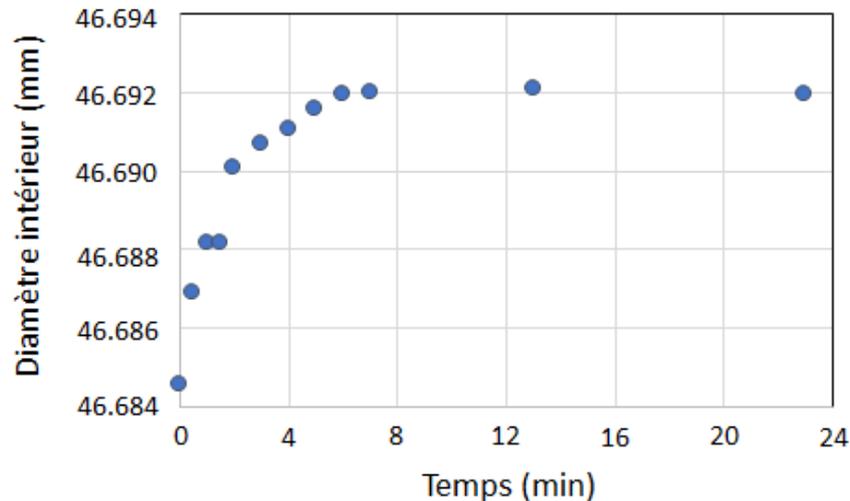


Figure A6-3. Evolution du diamètre intérieur d'un anneau ouvert de composite verre/époxy $\pm 78^\circ$ suite à un refroidissement de 80°C à 23°C

A6.II. Calcul du diamètre à partir des mesures effectuées par le montage laser

Afin de calculer le diamètre intérieur des anneaux en parallèle aux essais de vieillissement, on a besoin de mesurer trois points différents sur ce diamètre. A partir de ces trois points, qui définissent un triangle inscrit dans un cercle, on détermine le centre du cercle ($x_c ; y_c$) et ensuite le diamètre correspondant D .

Les trois mesures effectuées par le laser dans trois directions différentes de l'anneau, mais toujours les mêmes à chaque essais, sont repérés dans un repère. Chaque point dans ce repère sera représenté par un couple de point ($x_i ; y_i$). La Figure A6-4-a illustre un exemple d'un anneau en contact avec les deux tiges du montage laser et le repère défini sur ce montage. Les points : G ($x_1 ; y_1$), H ($x_2 ; y_2$) et K ($x_3 ; y_3$), sont les trois points à déterminer pour le calcul du diamètre intérieur des anneaux composites. A partir de ces trois points, les coordonnées du centre du cercle et le diamètre du cercle se calculent par les formules suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} x_c = \frac{\frac{x_3^2 - x_2^2 + y_3^2 - y_2^2}{2(y_3 - y_2)} - \frac{x_2^2 - x_1^2 + y_2^2 - y_1^2}{2(y_2 - y_1)}}{\frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1} - \frac{x_3 - x_2}{y_3 - y_2}}; \\ y_c = -\frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1} x_c + \frac{x_2^2 - x_1^2 + y_2^2 - y_1^2}{2(y_2 - y_1)}; \\ D = 2\sqrt{(x_1 - x_c)^2 + (y_1 - y_c)^2} \end{array} \right. \quad (13)$$

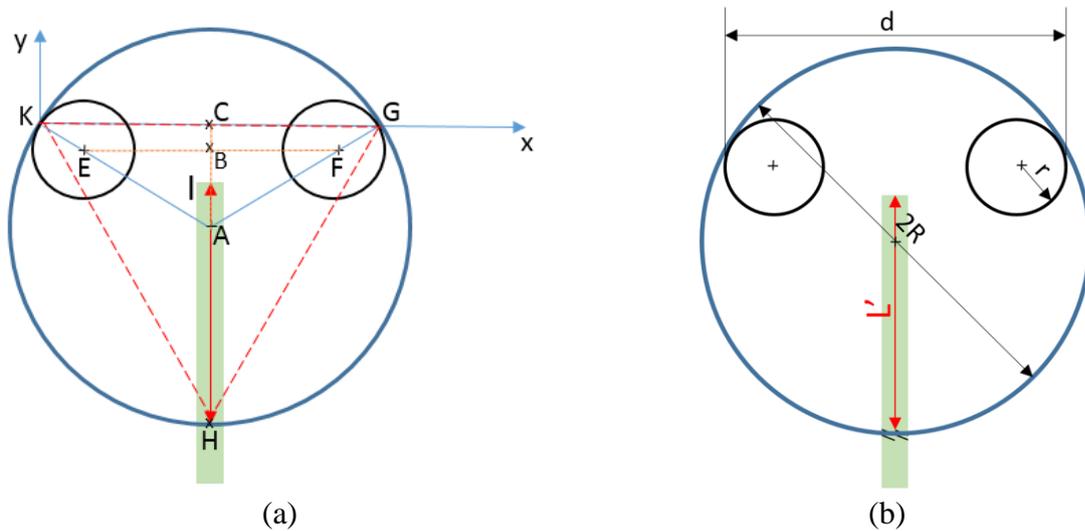


Figure A6-4. (a) Repère défini sur les points de contact de l'anneau avec les tiges du montage laser et (b) les différentes dimensions des éléments du montage

Pour le calcul on se sert d'un anneau étalon de carbone/époxy dont le diamètre intérieur est de $47,1 \pm 0,08$ mm. En se servant de ce repère, on fixe deux points K et G, qui correspondent aux points de contact de l'anneau avec les deux tiges métalliques du montage laser. Le point K est choisi de telle façon qu'il soit l'origine du repère. Sur la Figure A6-4-b, on distingue le rayon de l'anneau désigné par R, le rayon des tiges métalliques désigné par r et la distance externe entre les deux tiges, d. La valeur de L' correspond à la mesure de l'anneau étalon par le montage laser. Le but maintenant est de déterminer la position du haut de faisceau laser, le point I ($x_i ; y_i$). Les formules suivantes décrivent le calcul des coordonnées du point I.

$$\left\{ \begin{array}{l} AK = R; \\ BE = 0,5 (d - 2r); \\ KC = \frac{0,5R (d - 2r)}{R - r} = x_2; \\ AC = \sqrt{R^2 - \left[\frac{0,5R (d - 2r)}{R - r} \right]^2}; \\ CI = R + \sqrt{R^2 - \left[\frac{0,5R (d - 2r)}{R - r} \right]^2} - L'; \\ x_1 = 2x_2; \\ x_i = \frac{0,5R (d - 2r)}{R - r}; \\ y_i = -CI = - \left(R + \sqrt{R^2 - \left[\frac{0,5R (d - 2r)}{R - r} \right]^2} - L' \right) \end{array} \right. \quad (14)$$

Pour le suivi de l'évolution du diamètre intérieur des anneaux, et afin d'éviter les erreurs qui proviennent des points de contact entre ces anneaux et les deux tiges du montage aux moments de la mesure, les deux marques des anneaux sont prises de telle façon qu'elles coïncident avec les marques des deux tiges du montage laser. Les marques des tiges sont définis à partir de l'anneau fermé étalon utilisé pour faire le calcul.

Donc, comme les deux points de contact des anneaux avec les tiges sont fixés, ainsi que le point I correspondant à la partie haute du laser, il suffit donc de calculer les coordonnées du point H. Ce point correspond au point de contact du faisceau laser et la paroi du diamètre intérieur de l'anneau. Les coordonnées des trois points sont définies comme suit :

- $K (x_3 ; y_3) = K (0 ; 0)$
- $G (x_1 ; y_1) = G \left(\frac{R(d - 2r)}{R - r} ; 0 \right)$
- $H (x_2 ; y_2) = H \left(\frac{0,5R (d - 2r)}{R - r} ; - \left(R + \sqrt{R^2 - \left[\frac{0,5R (d - 2r)}{R - r} \right]^2} - L' + L \right) \right)$

Où L est la valeur affichée par le laser correspondant à la mesure d'un anneau. En remplaçant ces paramètres dans les coordonnées du centre du cercle et le calcul du diamètre on obtient :

$$\begin{aligned}
x_c = x_2 &= \frac{0,5R(d-2r)}{R-r} ; \\
y_c &= \frac{-x_2^2 + y_2^2}{2y_2} ; \\
y_c &= \frac{-\left[\frac{0,5R(d-2r)}{R-r}\right]^2 + \left[-\left(R + \sqrt{R^2 - \left[\frac{0,5R(d-2r)}{R-r}\right]^2} - L'+L\right)\right]^2}{-2\left[R + \sqrt{R^2 - \left[\frac{0,5R(d-2r)}{R-r}\right]^2} - L'+L\right]} ; \\
D &= 2 \sqrt{\left[\frac{0,5R(d-2r)}{R-r}\right]^2 + \frac{\left[-\left[\frac{0,5R(d-2r)}{R-r}\right]^2 + \left[-\left(R + \sqrt{R^2 - \left[\frac{0,5R(d-2r)}{R-r}\right]^2} - L'+L\right)\right]^2\right]^2}{\left[-2\left[R + \sqrt{R^2 - \left[\frac{0,5R(d-2r)}{R-r}\right]^2} - L'+L\right]\right]^2}}
\end{aligned} \tag{15}$$

A6.II. Incertitude sur la mesure

D'après l'équation (15), le calcul du diamètre dépend de plusieurs paramètres, dont la relation n'est pas forcément linéaire. Il est donc primordial de calculer l'incertitude associée à cette valeur. On note $u(Y)$ l'incertitude sur la mesure d'une grandeur d'intérêt Y . Cette incertitude se décompose en deux autres types d'incertitudes : (i) l'incertitude type A, basée sur la répétabilité de la mesure, notée u_A et (ii) l'incertitude type B, portant sur l'appareil de mesure, notée u_B . L'incertitude totale se calcul donc par l'équation (16) (GUM 2008).

$$u(Y) = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \tag{16}$$

L'incertitude type A, sera calculée suite à une analyse statistique d'une série de mesures effectuées dans des conditions de répétabilité. Par contre, l'incertitude type B, consiste à faire confiance aux données métrologiques du constructeur de l'appareil de mesure.

Dans le cas, où la valeur de la grandeur d'intérêt Y est calculée à partir de la mesure de n grandeurs indépendants grâce à la fonction f , dans ce cas on parle d'une incertitude type composée. Dans un tel cas de figure l'incertitude type $u(Y)$ se calcule par l'équation suivante (équation (17)) :

$$u(Y)^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u(x_i)^2 \quad (17)$$

Pour le calcul de l'incertitude associée à la mesure du diamètre, on se sert du logiciel GUM. Dans ce logiciel on fait entrer l'équation du diamètre en fonction des cinq différents paramètres (R, r, d, L et L'). Pour le calcul d'incertitude sur chacun de ces paramètres, on fait une série de 20 mesures : (i) par pieds à coulisse des grandeurs de R, r et d et (ii) par le montage laser des deux grandeurs L et L' de l'anneau étalon. Ces série de mesures sont introduit dans le logiciel afin d'évaluer l'incertitude u_A , de même on introduit dans le logiciel les incertitudes reliés au pied à coulisse et au montage laser (selon les indications du constructeur) afin d'évaluer l'incertitude u_B . A la fin le logiciel estime une incertitude type de 24 μm associé au diamètre calculé.

Références

GARCIA D., Mesure de formes et de champs de déplacements tridimensionnels par stéréocorrélation d'images. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, soutenue le 21 Décembre 2001

HERAKOVICH T.C., Mechanics of fibrous composites, wiley, 1997.

HILD F. et ROUX S., Correli : A software for « finite-element » displacement field measurements by digital image correlation, International report no. 269, (2008)

ORTEU J.-J., Mesure 3D de formes et de déformations par stéréovision, *Technique de l'ingénieur*, (2002), BM 7 015 : 1-13

PERIE J.-M., CALLOCH S., CLUZEL C. et HILD F., Analysis of a multiaxial test on a C/C composite by using digital image correlation and a damage model, *Experimental Mechanics*, (2002), 42 : 318-328

Table des figures

Figure I-1.	Principe de l'enroulement filamentaire (Pilato, 2011).....	17
Figure I-2.	Processus d'enroulement filamentaire, (a) premier passage, (b) second passage et (c) pièce six passage (Rousseau et al., 1999).....	18
Figure I-3.	Effet du refroidissement à l'échelle des constituants (Parlevliet et al., 2006) ...	21
Figure I-4.	Contraintes thermiques au niveau mésoscopique (Parlevliet et al., 2006).....	21
Figure I-5.	Distribution des contraintes résiduelles thermiques dans l'épaisseur du stratifié (Parlevliet et al., 2007a)	22
Figure I-6.	Evolution des contraintes résiduelles (a) radiales et (b) circonférentielles dans l'épaisseur du tube carbone/époxy (Seif et al., 2006)	23
Figure I-7.	(a) Fissuration de l'interphase fibre-matrice et (b) fissuration transverse du composite suite aux contraintes résiduelles (Parlevliet et al., 2007b).....	24
Figure I-8.	Déplacement axial après découpe radiale d'un anneau de Kevlar49/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 75^\circ$ (Kaddour et al., 2003)	25
Figure I-9.	Observation de la même section d'un composite carbone/époxy par : (a) microscopie optique et (b) microscopie électronique à balayage (Little et al. 2012).....	26
Figure I-10.	Observation 3D des porosités dans le composite carbone/époxy, suite à une analyse par micro-tomographie aux rayons X (Little et al., 2012)	27
Figure I-11.	Initiation et propagation des fissures dans les composites verre/époxy : (a) $[0/90]_2$ et (b) $[0/45_2/0/-45_2]_s$, dans les régions présentant une ou plusieurs porosités (Maragoni et al., 2017).....	28
Figure I-12.	Exemple d'évolution du coefficient de diffusion D pour une résine DGEBA-DDS (Li et al., 2009).....	30
Figure I-13.	Exemple d'évolution de la capacité maximale d'absorption en fonction de HR% (Shen et Springer, 1976).....	32
Figure I-14.	Les différentes cinétiques d'absorption d'eau dans les polymères ou leurs composites d'après (Weistman, 2012)	35
Figure I-15.	Principe du modèle de Dual Fick	36
Figure I-16.	Mécanisme de diffusion des molécules d'eau au sein d'un réseau polymère selon la cinétique de sorption de Langmuir (Péret, 2015).....	38
Figure I-17.	Illustration du phénomène de plastification des polymères (Verdu, 2000)....	40
Figure I-18.	(a) Evolution de la température de transition vitreuse ; (b) Evolution du module vitreux (■) et du module caoutchouteux (□) en fonction de la reprise en eau d'une résine époxy vieillie à 70°C (De Neve et Shanahan, 1993)	40
Figure I-19.	Les liaisons des molécules d'eau avec le réseau polymère époxyde : (a) liaison hydrogène simple et (b) pont de liaison entre les chaînes principales (Zhou et Lucas, 1995)	41
Figure I-20.	Exemple du phénomène de lessivage (Weitsman, 2012)	42
Figure I-21.	Etats de contraintes internes hygroscopiques locales dans le sens vertical du composite (Péret et al., 2014).....	43
Figure I-22.	Evolution de l'état de contraintes dans l'épaisseur d'une résine pure au cours de vieillissement, d'après (Obeid, 2016).....	43
Figure I-23.	Exemple de la loi de gonflement à seuil de la résine époxy (Adamson, 1980)	44

Figure II-1.	Tubes composites carbone/époxy (a) et verre/époxy (b).....	55
Figure II-2.	Illustration de la notion de l'angle d'enroulement.....	56
Figure II-3.	Préparation des échantillons de composite (a) carbone/époxy et (b) verre/époxy pour des observations au MEB	57
Figure II-4.	Observation au MEB du diamètre extérieur des échantillons (a) carbone/époxy et (b) verre/époxy.....	58
Figure II-5.	Observation au MEB des différents plis des échantillons composites (a) carbone/époxy et (b) verre/époxy.....	58
Figure II-6.	Croisement des plis observé dans le composite verre/époxy	59
Figure II-7.	Observation au MEB du diamètre intérieur des échantillons composites (a) carbone/époxy et (b) verre/époxy.....	59
Figure II-8.	Calcination des échantillons composites étudiés.....	61
Figure II-9.	Principe de la tomographie aux rayons X (Salvo et al., 2010).....	65
Figure II-10.	(a, b) Echantillons pour la tomographie, (c) Reconstitution 3D de l'échantillon carbone/époxy $\pm 78^\circ$	66
Figure II-11.	Reconstruction 3D des échantillons carbone/époxy : (a) $\pm 56^\circ$, (b) $\pm 78^\circ$, (c) $\pm 42^\circ$	66
Figure II-12.	(a) Image de l'échantillon analysé en 3D avec les différents axes, image 2D de l'échantillon dans : (a) le plan (x, y) ; (b) le plan (x, z) et (c) le plan (y,z).....	67
Figure II-13.	(a) Exemple d'une image 2D obtenue durant analyse tomographique à rayons X d'un échantillon de composite carbone/époxy $\pm 78^\circ$, (b) exemple de traitement de l'image par le logiciel imageJ®	68
Figure II-14.	Rapport grand axe/petit axe des porosités	69
Figure II-15.	Taux surfacique des porosités réparties dans la hauteur des échantillons carbone/époxy : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$	71
Figure II-16.	Images 2D prises à différentes positions dans la hauteur de l'échantillon carbone/époxy $\pm 78^\circ$	72
Figure II-17.	Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Essendoubi, 2007).....	74
Figure II-18.	Principe de (a) transmission/absorption et (b) réflexion totale atténuée (Essendoubi, 2007).....	74
Figure II-19.	Spectre infra-rouge du top coat du verre/époxy et carbon/époxy.....	76
Figure II-20.	Spectre infrarouge du top coat présent sur la surface extérieur du composite et de l'intérieur de l'échantillon compoiste.....	77
Figure II-21.	Comparaison des spectres des fibres de verre pris à l'intérieur du composite verre/époxy et des spectres des fibres de verre	77
Figure III-1.	Etat de contraintes dans les tubes selon la sollicitation appliquée : (a) pression interne sans effet de fond et (b) pression interne avec effet de fond.....	85
Figure III-2.	Montage du tube composite pour les essais de pression interne : (a) avec effet de fond et (b) sans effet de fond.....	86
Figure III-3.	Fuite du tube carbone/époxy en différents endroits	87
Figure III-4.	Observation d'une microfissure par microscopie électronique à balayage le long des interfaces fibre-matrice, associée au phénomène de perlage d'un tube composite verre/époxy (Barrère-Tricca et al., 2002).....	87
Figure III-5.	Emplacement de la rosette sur le tube de verre/époxy	88

Figure III-6. Chargement de pression interne appliqué	88
Figure III-7. Evolution des déformations axiale et circonférentielle suite aux essais de pression interne avec effet de fond pour les composites verre/époxy : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$	89
Figure III-8. Evolution des déformations axiale et circonférentielle suite aux essais de pression interne sans effet de fond pour les composites verre/époxy : (a) $\pm 42^\circ$ et (b) $\pm 56^\circ$..	90
Figure III-9. Dispositif expérimental du système de corrélation d'image 3D (Sutton et al., 1999)	91
Figure III-10. Surface externe du tube verre/époxy $\pm 42^\circ$ obtenue par corrélation d'images	91
Figure III-11. Déformation circonférentielle du tube verre/époxy $\pm 42^\circ$ à 50 bars, en relation avec le motif de bobinage.....	92
Figure III-12. Placement de la jauge sur la génératrice du tube composite verre/époxy $\pm 56^\circ$.	93
Figure III-13. Déformations axiales et circonférentielles sous l'effet d'un chargement de pression avec (a et b) et sans effet de fond (c et d) pour le composite verre/époxy $\pm 56^\circ$	93
Figure III-14. Corrélation essais-calcul de la réponse mécanique des tube sous pression....	97
Figure III-15. Fixation de l'échantillon de composite verre/époxy dans la DMA en mode de sollicitation flexion 3 points	99
Figure III-16. Découpe des échantillons pour les essais DMA	100
Figure III-17. Résultats de DMA, obtenus par le dispositif de flexion 3 points, pour la caractérisation initiale des échantillons composites verre/époxy $\pm 42^\circ$: (a) évolution du module de perte, (b) évolution de $\tan \delta$ et (c) évolution du module de stockage.....	101
Figure III-18. Représentation schématique de la température de transition vitreuse (T_g) obtenue suite à un essai de DMA du verre/époxy à partir du pic de $\tan \delta$ et du pic du $\log(E'')$.	102
Figure III-19. Mise en évidence du changement de couleur de l'échantillon après essai de DMA	103
Figure III-20. Evolution : (a) du module de stockage, (b) du module de perte et (c) de $\tan \delta$, en fonction de la reprise en eau entre l'état initial, l'état intermédiaire et la saturation	104
Figure III-21. Utilisation de la DMA en mode flexion 3 points avec une cuve d'immersion thermostatée	107
Figure III-22. Cycles de températures réalisés incluant le temps nécessaire pour une chauffe et un refroidissement de l'échantillon	107
Figure III-23. Température de référence et température de l'échantillon pour l'essai DMA sec	108
Figure III-24. Préparation des échantillons pour les essais cycliques de DMA.....	109
Figure III-25. (a) Variation du module de stockage E' dans un milieu à l'air et en milieu humide (immersion) pour la fréquence de 1 Hz et (b) Variation du module de stockage E' , pour le deuxième cycle en immersion, pour les trois fréquences de 0,1 Hz, 1 Hz et 10 Hz du composite verre/époxy $\pm 56^\circ$ sec	110
Figure III-26. Variation du module de perte E'' dans un milieu sec et en milieu humide (immersion) pour la fréquence de 1 Hz.....	110
Figure III-27. Evolution : (a) du module de stockage E' et (b) du module de perte E'' en fonction de la température et des fréquences appliquées pour le composite verre/époxy $\pm 78^\circ$, suite aux essais de DMA en utilisant le bain d'immersion	112

Figure III-28. Evolution du module de stockage E' et du module de perte E'' en fonction de la température et des fréquences appliquées respectivement aux composites verre/époxy $\pm 42^\circ$ (a, b) au verre/époxy $\pm 56^\circ$ (c, d) en utilisant le bain d'immersion	113
Figure III-29. Evolution de la moyenne du module de stockage en fonction de la reprise en eau pour les verre/époxy $\pm 42^\circ$, $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ à la température de 25°C au début du premier cycle	114
Figure IV-1. Méthodologie de la partie expérimentale	121
Figure IV-2. Dimensions de l'anneau.....	122
Figure IV-3. Tronçonneuse utilisée pour la découpe des échantillons.....	123
Figure IV-4. Principe de découpe des anneaux pour libérer les contraintes résiduelles ...	123
Figure IV-5. Suivi de masse des anneaux (a) ouverts et (b) fermés de verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$ durant la phase de conditionnement	124
Figure IV-6. Mesures du diamètre intérieur au pied à coulisse.....	125
Figure IV-7. Evolution du diamètre interne des anneaux et mise en évidence du phénomène de relaxation des échantillons de verre/époxy, dans les premiers jours après la découpe	125
Figure IV-8. Différents dispositifs pour le vieillissement des anneaux composites à (a) 23°C , (b) 45°C et (c) 70°C	126
Figure IV-9. Suivi de la température des bacs régulés à (a) 70°C , (b) 45°C et (c) 23°C .	127
Figure IV-10. Evolution de la cinétique de diffusion des anneaux composites verre/époxy ouverts et fermés ayant les angles d'enroulement : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$	129
Figure IV-11. Dégradation de la surface intérieure des anneaux verre/époxy : (a) fermés et (b) ouverts	130
Figure IV-12. Observation MEB du verre/époxy $\pm 42^\circ$ qui montre la présence des porosités du coté du rayon interne.....	131
Figure IV-13. Dimensions d'un anneau ouvert. Mise en évidence des frontières supplémentaires avec le milieu diffusif.....	132
Figure IV-14. Variation de la couleur des anneaux composites verre/époxy suivant la température de vieillissement : (a) 23°C , (b) 45°C et (c) 70°C après six mois et après deux années, respectivement.....	133
Figure IV-15. Evolution de la teneur en eau des anneaux composites carbone/époxy ouverts et fermés ayant les angles d'enroulements : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$	134
Figure IV-16. Dégradation de la surface intérieure des anneaux carbone/époxy : (a) fermés et (b) ouverts.....	135
Figure IV-17. Echantillons parallélépipédiques.....	136
Figure IV-18. Motif des échantillons verre/époxy ayant les angles d'entroulements de $\pm 42^\circ$, $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ pour les essais du gonflement hygroscopique	136
Figure IV-19. Reprise en eau des éprouvettes parallélépipédique provenant des tubes composites verre/époxy ayant les angles d'enroulement (a) $\pm 78^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 42^\circ$	137
Figure IV-20. Changement de couleur des échantillons vieillis à 70°C , 45°C et 23°C après : (a) un mois, (b) deux mois et (c) cinq mois.....	138
Figure IV-21. Endommagements des éprouvettes provenant des tubes verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 78^\circ$ sur les deux faces (a) et (b).....	138
Figure IV-22. Méthodologie du suivi de l'état mécanique et diffusif des tubes.....	140
Figure IV-23. (a) Suivi gravimétrique, (b) suivi de l'évolution du diamètre intérieur caractérisant l'état initial des composites verre/époxy $\pm 42^\circ$, $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$	141

Figure IV-24. Exemple de reconstruction de la courbe de sorption des échantillons verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 42^\circ$ non sollicités en pression au cours du vieillissement	142
Figure IV-25. Reprise en eau des tubes verre/époxy sous différents chargements de pression interne, en fonction de l'angle d'enroulement : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$	143
Figure IV-26. L'allure des cinétique d'absorption d'eau des composite verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 56^\circ$, pour les différentes géométries étudiées, vieillis à 45°C .	145
Figure V-1. Allure de la courbe de sorption (o) correspondant à la loi de Fick et (\diamond) présentant une anomalie vis-à-vis de la loi de Fick	152
Figure V-2. Changement du repère cartésien vers le repère cylindrique.	154
Figure V-3. (a) Caractéristiques géométriques des anneaux, (b) Diffusion axiale (D_a) et diffusion radiale (D_r), dans un anneau fermé.....	156
Figure V-4. Diffusion dans les trois directions : axiale (D_a), radiale (D_r) et circonférentielle (D_θ), dans l'anneau ouvert	156
Figure V-5. Résultats de l'optimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les résultats expérimentaux et la solution exacte de Fick selon la géométrie choisie pour représenter le matériau modèle : cylindre ou plaque, pour les anneaux verre/époxy $\pm 78^\circ$ vieillis à 70°C	157
Figure V-6. Confrontation entre les données expérimentales et les prédictions du modèle de Dual Fick pour le carbone/époxy $\pm 42^\circ$ vieilli à (a) 70°C , (b) 45°C et (c) 23°C	162
Figure V-7. Dépendance des paramètres de diffusions de la capacité maximale d'absorption d'humidité pour le carbone/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 56^\circ$	166
Figure V-8. Graphe d'Arrhénius reliant le logarithme de coefficient de diffusion des composites verre/époxy, ayant les angles d'enroulement (a) $\pm 56^\circ$ et (b) $\pm 78^\circ$, en fonction de l'inverse de la température	168
Figure V-9. Schéma représentatif de la stratification du composite verre/époxy avec les paramètres diffusifs équivalents identifiés (D ; C_∞) ainsi que les grandeurs d'intérêts locales à identifier (D_{res} ; $C_{\infty,res}$)	170
Figure V-10. Diffusion d'humidité dans un composite unidirectionnel, dans la direction des fibres ainsi que dans la direction perpendiculaire aux fibres	170
Figure V-11. Orientation de la fibre dans l'espace	171
Figure V-12. Diffusion radiale dans l'anneau ainsi que les différents angles que forme la fibre avec les axes du repère cylindrique	171
Figure V-13. Evolution du rapport coefficient de diffusion dans la direction transversale aux fibres et celui de la résine selon les différents modèles d'homogénéisation, en fonction du taux volumique des fibres (Ramezani-Dana, 2012 ; Péret, 2015).....	173
Figure V-14. Dispositif de mesure de l'évolution du diamètre des anneaux composites ..	176
Figure V-15. Evolution du diamètre intérieur des anneaux étalons (a) et (b) pour les composites carbone/époxy et (c) verre/époxy, durant l'essai de vieillissement.....	177
Figure V-16. Evolution du diamètre intérieur des anneaux ouverts (a, c, d) et des anneaux fermés (b, d, f) pour différentes conditions de vieillissement du composite verre/époxy $\pm 42^\circ$ (a, b) ; $\pm 56^\circ$ (c, d) et $\pm 78^\circ$ (e, f)	178
Figure V-17. Evolution du diamètre intérieur des anneaux ouverts (a, c, d) et des anneaux fermés (b, d, f) pour différentes conditions de vieillissement du composite carbone/époxy $\pm 42^\circ$ (a, b) ; $\pm 56^\circ$ (c, d) et $\pm 78^\circ$ (e, f)	179

Figure V-18.	Déformation du diamètre ε_D (%) en fonction de la teneur en eau globale absorbée par les anneaux de verre/époxy ayant les angles d'enroulement : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$	181
Figure V-19.	Différentes étapes de vieillissement, états de contraintes associés et valeurs du diamètre intérieur des anneaux composites ouverts et fermés	182
Figure V-20.	Image du : (a) micromètre digital et (b) capteur laser ; moyens de mesure employés pour caractériser le gonflement hygroscopique dans l'épaisseur ainsi que dans la longueur des composites	183
Figure V-21.	Les cinq positions pour la mesure de l'épaisseur de l'échantillon	184
Figure V-22.	Echantillons étalons	184
Figure V-23.	Démarche pour déterminer la longueur d'un échantillon à partir de la droite reliant la longueur des étalons aux tensions correspondantes	185
Figure V-24.	Photographie d'un échantillon courbé	185
Figure V-25.	Emploi de la cale métallique sur les échantillons composites.....	186
Figure V-26.	Allongement des éprouvettes parallélépipédiques provenant des tubes verre/époxy ayant les angles d'enroulement : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$ au cours d'un vieillissement en immersion à 70°C	187
Figure V-27.	Allongement des éprouvettes parallélépipédiques provenant des tubes verre/époxy ayant les angles d'enroulement : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$ au cours d'un vieillissement en immersion à 45°C	188
Figure V-28.	Allongement des éprouvettes parallélépipédiques provenant des tubes verre/époxy ayant les angles d'enroulement : (a) $\pm 42^\circ$, (b) $\pm 56^\circ$ et (c) $\pm 78^\circ$ au cours d'un vieillissement en immersion à 23°C	189
Figure V-29.	Evolution de l'épaisseur des échantillons parallélépipédiques provenant des tubes de verre/époxy $\pm 42^\circ$	190
Figure VI-1.	(a) Dimension d'un anneau fermé et (b) géométrie du modèle étudié	199
Figure VI-2.	Cinétique d'absorption du composite verre/époxy $\pm 42^\circ$ vieilli par immersion à 70°C	200
Figure VI-3.	Profils de teneur en eau dans l'épaisseur pour différentes durées de vieillissement, pour un anneau composite verre/époxy $\pm 42^\circ$ vieilli à 70°C	201
Figure VI-4.	Cinétique d'absorption du composite carbone/époxy $\pm 42^\circ$ vieilli par immersion à 70°C	202
Figure VI-5.	Profils simulés de teneur en eau dans l'épaisseur après (a) une heure de vieillissement, (b) 48 heures de vieillissement et (c) 9 mois de vieillissement à 70°C	203
Figure VI-6.	Géométries des anneaux (a) fermé et (b) ouvert.....	204
Figure VI-7.	Les différents plis constituant l'anneau composite, avec la présence du top coat sur le rayon externe.....	204
Figure VI-8.	Géométrie et conditions aux limites du problème hygro-mécanique pour un (a) anneau fermé et (b) anneau ouvert.....	205
Figure VI-9.	Comparaison entre la cinétique d'absorption obtenue par simulation éléments finis à celle obtenue expérimentalement pour : (a) l'anneau verre/époxy fermé $\pm 42^\circ$ vieilli à 70°C et (b) l'anneau verre/époxy ouvert $\pm 56^\circ$ vieilli par immersion à 45°C	207
Figure VI-10.	(a) Etat initial du diamètre interne et (b) état déformé du diamètre suite à la reprise d'eau	208

Figure VI-11.	Comparaison de l'évolution du diamètre interne prédit par la simulation à celle déterminée au cours de la campagne expérimentale, pour le composite verre/époxy ouvert $\pm 56^\circ$ vieilli à 45°C	208
Figure VI-12.	Comparaison de l'évolution du diamètre interne prédit par la simulation à celle déterminée au cours de la campagne expérimentale, pour l'anneau verre/époxy fermé $\pm 42^\circ$ vieilli à 70°C	209
Figure VI-13.	Déformation simulé d'un anneau composite suite à la reprise en eau	210
Figure VI-14.	Contraintes résiduelles dans les composites verre/époxy et carbone/époxy ayant les angles d'enroulement suivants : (a, b) $\pm 42^\circ$; (c, d) $\pm 56^\circ$ et (e, f) $\pm 78^\circ$	212
Figure VI-15.	Contraintes induites par la reprise en eau des anneaux composites verre/époxy $\pm 56^\circ$, (a) fermé et (b) ouvert	213
Figure VI-16.	Etat de contraintes dans le verre/époxy $\pm 56^\circ$ résultant de la somme des contraintes résiduelles et des contraintes induites par la reprise en eau.....	214
Figure A1-1.	Pincipe de la triangulation (Garcia, 2001).....	227
Figure A1-2.	(a) Différentes tailles de mire disponibles pour la calibration du système des deux caméras ; (b) Mise en évidences des trois points particuliers que présente une mire	228
Figure A1-3.	Un exemple de mouchetis de qualité avec le niveau de gris correspondant (Hild et Roux, 2008).....	228
Figure A1-4.	(a) Imagerie sur l'image de référence, (b) imagerie déformée à un instant t (Périer et al., 2002)	230
Figure A2-1.	Illustration des repères de coordonnées dans le repère du pli (1, 2, 3) et dans le repère de la structure (r, θ, z)	234
Figure A3-1.	Découpe des tubes composites par la scie circulaire horizontale	237
Figure A3-2.	(a) Connexion entre les différents éléments constituant le montage, (b) la pompe manuelle, (c) le capteur de pression AEP TP16 100 bars	238
Figure A3-3.	Montage des tubes composites	239
Figure A3-4.	Dimensions des viroles de type A (a), et de type B (b)	240
Figure A3-5.	(a) La dremel <i>Velleman VTHd04</i> ; (b) Chanfrein réalisé sur les tubes composites.....	240
Figure A3-6.	Montage permettant de tenir les tubes composites verticalement	241
Figure A3-7.	Éléments utilisés pour assembler toutes les pièces.....	241
Figure A3-8.	Représentation 3D de la cuve d'immersion, et (b) réchauffeur de l'eau de la cuve	242
Figure A3-9.	Tubes composites verre/époxy sollicités ou non, plongés dans le bac d'immersion	243
Figure A3-10.	Désorption des anneaux composite dans l'étuve et sous dépression	243
Figure A4-1.	Déphasage force et déplacement lors d'une analyse de DMA (Document technique de Metler).....	244
Figure A4-2.	Évolution du module de stockage du composite verre/époxy $\pm 42^\circ$ en fonction de la température	245
Figure A5-1.	Ouverture du diamètre interne du composite verre/époxy $\pm 42^\circ$ après découpe radiale en fonction de la racine carrée du temps, correspondant à une découpe des tubes vieillis sous chargement de pression interne : (a) 0 bar, (b) 25 bars et (c) 40 bars	248

Figure A5-2. Ouverture du diamètre interne du composite verre/époxy $\pm 56^\circ$ après découpe radiale en fonction de la racine carrée du temps, correspondant à une découpe des tubes vieillis sous chargement de pression interne : (a) 0 bar, (b) 25 bars et (c) 40 bars	249
Figure A5-3. Ouverture du diamètre interne du composite verre/époxy $\pm 78^\circ$ après découpe radiale en fonction de la racine carrée du temps, correspondant à une découpe des tubes vieillis sous chargement de pression interne : (a) 0 bar, (b) 25 bars et (c) 40 bars	250
Figure A5-4. Evolution du diamètre interne des anneaux de verre/époxy $\pm 42^\circ$ durant la phase de désorption et comparaison avec l'état initial, en fonction du chargement de pression interne imposé : (a) 0 bars, 25 bars et 40 bars	251
Figure A5-5. Evolution du diamètre interne des anneaux de verre/époxy $\pm 56^\circ$ durant la phase de désorption et comparaison avec l'état initial, en fonction du chargement de pression interne imposé : (a) 0 bars, 25 bars et 40 bars	252
Figure A5-6. Evolution du diamètre interne des anneaux de verre/époxy $\pm 78^\circ$ durant la phase de désorption et comparaison avec l'état initial, en fonction du chargement de pression interne imposé : (a) 0 bars, 25 bars et 40 bars	253
Figure A6-1. Illustration de la distance mesurée par le montage laser dans une direction particulière.....	254
Figure A6-2. Les trois différentes positions de mesure d'un anneau ouvert.....	254
Figure A6-3. Evolution du diamètre intérieur d'un anneau ouvert de composite verre/époxy $\pm 78^\circ$ suite à un refroidissement de 80°C à 23°C	255
Figure A6-4. (a) Repère défini sur les points de contact de l'anneau avec les tiges du montage laser et (b) les différentes dimensions des éléments du montage	256

Table des tableaux

Tableau I-1.	Coefficient de dilatation thermique des constituants du composite.	20
Tableau I-2.	Données reliant la capacité maximale d'absorption à l'humidité relative (Weitsman, 2012).	32
Tableau II-1.	Densité des différents constituants des composites étudiés.	62
Tableau II-2.	Densité du composite et taux massique de fibre et de la résine.	63
Tableau II-3.	Fraction volumique de fibre, de résine et de porosités estimées par chaque type de composite, en fonction de l'angle d'enroulement.	63
Tableau II-4.	Dimensions et aire des porosités sélectionnées sur la Figure II-13.	70
Tableau II-5.	Moyenne des taux de porosités.	72
Tableau II-6.	Identification des pics d'absorption du spectre infra-rouge de la résine époxy (Mailhot et al., 2005 ; Delor-Jestin et al., 2006 ; Le-Magda, 2011 ; Nguyen, 2013). ..	76
Tableau III-1.	Propriétés des plis unidirectionnels dans la littérature pour un tube de verre/époxy.	86
Tableau III-2.	Epaisseur moyenne des tubes composites verre/époxy.	95
Tableau III-3.	Fraction volumique de fibres mesurée (Tableau II-3).	95
Tableau III-4.	Propriétés élastiques de la résine époxy et de la fibre de verre type E (Gay, 1991). .	96
Tableau III-5.	Propriétés élastiques du pli unidirectionnel, obtenues par la loi des mélanges, pour les tubes verre/époxy.	96
Tableau III-6.	Propriétés élastiques du pli unidirectionnel obtenues par optimisation.	96
Tableau III-7.	Ecart relatif du modèle par rapport aux essais.	98
Tableau III-8.	Caractérisation de l'état initial du module de stockage à 25°C et de la température de transition vitreuse estimée à partir du pic du module de perte ou bien à partir du pic de $\tan \delta$	103
Tableau III-9.	Caractérisation de l'état intermédiaire et de la saturation pour le module de stockage à 25°C et température de transition vitreuse obtenue d'après le pic du module de perte ou bien le pic de $\tan \delta$	105
Tableau III-10.	Pertes du module de stockage E' en fonction des trois fréquences appliquées, en considérant pour ce calcul la phase de chauffe de chaque cycle.	111
Tableau III-11.	La masse de l'échantillon à différents instants lors des essais DMA.	111
Tableau III-12.	Perte de module de stockage \bar{E}' entre 25°C et 70°C, pour les composites verre/époxy ayant les angles d'enroulement $\pm 78^\circ$	113
Tableau III-13.	Variation de la moyenne du module de stockage pour le verre/époxy $\pm 42^\circ$ en fonction de la reprise en eau et en fonction de la température pour les différents états de reprise en eau.	115
Tableau IV-1.	Teneur moyenne en eau absorbée par les lots d'anneaux des deux types de composites et pour les différents angles d'enroulement.	124
Tableau IV-2.	Conditions d'essais pour les échantillons ouverts et les échantillons fermés découpés au sein des tubes composites verre/époxy et carbone/époxy.	126
Tableau IV-3.	Etude statistique des températures de vieillissement.	127
Tableau IV-4.	Repérage des échantillons en fonction des angles d'enroulement et des conditions de vieillissement.	136
Tableau IV-5.	Teneur en eau absorbée par les tubes verre/époxy $\pm 42^\circ$, vieillis par immersion et sous différents chargements de pression interne, obtenue à la fin du processus de diffusion.	143

Tableau IV-6.	Teneur en eau absorbé par les différentes géométries d'échantillons durant trois mois de vieillissement.	144
Tableau V-1.	Paramètres de diffusion optimisés pour les anneaux de verre/époxy fermés, vieillis à 70°C, pour les différents angles d'enroulement, en fonction de la géométrie choisie pour représenter le matériau modèle : cylindre ou plaque.	157
Tableau V-2.	Paramètres de diffusion moyens pour les différentes conditions de vieillissement et les différentes configurations d'enroulement des anneaux verre/époxy fermés.	158
Tableau V-3.	Paramètres de diffusion moyens pour les différentes conditions de vieillissement et les différentes configurations d'enroulement des anneaux verre/époxy ouverts.	158
Tableau V-4.	Résultats de l'identification selon le modèle de Dual Fick, des paramètres de diffusion moyens caractérisant la reprise en eau des anneaux de carbone/époxy fermés.	160
Tableau V-5.	Résultats de l'identification selon le modèle de Dual Fick, des paramètres de diffusion moyens caractérisant la reprise en eau des anneaux de carbone/époxy ouverts.	161
Tableau V-6.	Capacité maximale d'eau absorbée d'eau par la résine époxy, obtenue par le rapport de la capacité maximale d'absorption expérimentale du composite / taux massique de la résine dans le composite verre/époxy.	164
Tableau V-7.	Capacité maximale d'absorption des échantillons de carbone/époxy, en considérant l'hypothèse : les porosités sont complètement remplies d'eau.	164
Tableau V-8.	Nouvelle identification des paramètres de diffusion pour les anneaux de carbone/époxy, selon le modèle de Dual Fick, et en utilisant la valeur de la capacité maximale d'absorption d'humidité totale calculée dans l'hypothèse que les porosités soient complètement remplies d'eau.	165
Tableau V-9.	Identification du coefficient de diffusion $\bar{D}(m^2/s)$ pour les anneaux de verre/époxy fermés vieillis à 45°C et 23°C, en considérant que la capacité maximale d'absorption est indépendante de la température.	167
Tableau V-10.	Identification du coefficient de diffusion $\bar{D}(m^2/s)$ pour les anneaux de verre/époxy ouverts vieillis à 45°C et 23°C, en considérant que la capacité maximale d'absorption est indépendante de la température.	167
Tableau V-11.	Energies d'activation obtenues pour les composites de verre/époxy.	168
Tableau V-12.	Coefficient de diffusion expérimental et celui estimé par la loi d'Arrhénius pour les composites verre/époxy $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$	169
Tableau V-13.	Prédiction du coefficient de diffusion transverse d'un composite unidirectionnel rapporté à la diffusion de la matrice, selon différents modèles de transition d'échelles ainsi que le facteur reliant le coefficient de diffusion dans le sens transverse à la fibre à celui de la résine pour une fraction volumique de fibres de 56 %.	172
Tableau V-14.	Estimation de la diffusion de la résine époxy, en se basant sur le coefficient de diffusion identifié sur les anneaux de verre/époxy vieillis à 70°C et des deux modèles d'homogénéisation de Shen et Springer et de Woo et Pigott, qui représentent respectivement la limite minimale et maximale du coefficient de diffusion pour le V_f donné.	173
Tableau V-15.	Nouvelle estimation du coefficient de diffusion de la résine en se basant sur les modèles de (Shen et Springer, 1976) et (Halpin-Tsai, 1976)	174
Tableau V-16.	Comparaison des coefficients de dilatation hygroscopiques hors plan et axial.	191
Tableau VI-1.	Paramètres de diffusion du composite carbone/époxy.	202

Tableau VI-2.	Paramètres d'entrée du problème hygro-mécanique.....	206
Tableau VI-3.	Propriétés mécaniques et thermiques de la résine époxy (Gay, 1991) et des composites verre/époxy ou carbone/époxy (Casari et al., 2006).....	211
Tableau A3-1.	Longueur des tubes verre/époxy restant.....	237
Tableau A3-2.	Pièces nécessaires à la réalisation du montage des tubes composites sollicités en pression interne.	239
Tableau A4-1.	Perte de module de stockage \bar{E}' entre 25°C et 70°C, pour les composites verre/époxy ayant les angles d'enroulement $\pm 42^\circ$	246
Tableau A4-2.	Perte de module de stockage \bar{E}' entre 25°C et 70°C, pour les composites verre/époxy ayant les angles d'enroulement $\pm 56^\circ$	246
Tableau A4-3.	Variation de la moyenne du module de stockage pour les verre/époxy ayant un angle d'enroulement de $\pm 56^\circ$ et $\pm 78^\circ$ en fonction de la reprise en eau et en fonction de la température du cycle.	246
Tableau A5-1.	Teneur en eau absorbée par les tubes verre/époxy $\pm 56^\circ$, vieillis par immersion et sous différents chargements de pression interne, obtenue à la fin du processus de diffusion.	247
Tableau A5-2.	Teneur en eau absorbée par les tubes verre/époxy $\pm 78^\circ$, vieillis par immersion et sous différents chargements de pression interne, obtenue à la fin du processus de diffusion.	247

Thèse de Doctorat

Georgina IBRAHIM

Comportement hygromécanique de tubes composites obtenus par enroulement filamentaire en immersion et soumis à différentes températures

Hygro-mechanical behavior of filament wound composite tubes in immersion and subjected to different temperatures

Résumé

Les structures étudiées sont des tubes en fibres de verre ou de carbone imprégnés de résine époxy et mis en œuvre par enroulement filamentaire. Ces tubes sont immergés à différentes températures et on étudie leur comportement hygro-thermo-mécanique à l'aide d'essais de caractérisation et de modélisations tenant compte de différents schémas de diffusion.

En premier lieu, la morphologie du matériau est analysée par microscopie et microtomographie aux rayons X. Elle révèle des porosités parfois importantes qui influent sur la cinétique de diffusion des matériaux.

Une caractérisation mécanique à l'aide d'essais sur tubes sollicités en pression avec et sans effet de fond permet de mettre en évidence une grande variabilité du champ de déformation à la surface des tubes. En complément, des analyses par DMA permettent de quantifier l'effet du vieillissement sur les propriétés mécaniques des matériaux.

Plusieurs protocoles expérimentaux sont mis en place afin de quantifier l'effet des contraintes de fabrication et de service sur la diffusion et sur la dilatation hygroscopique des matériaux employés. On étudie la cinétique de reprise en eau et les variations dimensionnelles d'anneaux composites et de tubes sous pression. On constate un ensemble de réponses dépendant du type de fibre de renfort et de la température de vieillissement. On discute de la pertinence de la loi d'Arrhenius afin d'exprimer le coefficient de diffusion en fonction de la température pour les essais d'immersion.

Des modélisations de la cinétique de diffusion basées sur la loi de Fick sont identifiées et améliorées afin de mieux représenter les expériences.

Mots clés

Tubes composites, enroulement filamentaire, contraintes résiduelles, vieillissement par immersion, cinétique de diffusion, caractérisation hygro-mécanique

Abstract

The structures studied are tubes made of fiberglass or carbon impregnated with epoxy resin and manufactured by filament winding. These tubes are immersed at different temperatures and their hygrothermomechanical behavior is studied by means of characterization tests taking various diffusion patterns into account.

First, the morphology of the material is analyzed by microscopy and X-ray micro-tomography. It reveals porosities which may affect significantly the diffusion kinetics of materials.

Mechanical characterization by means of pressure-tested tube tests with and without background effect makes it possible to demonstrate a great variability of the strain field at the surface of the tubes. In addition, DMA analyzes allow to quantify the effect of aging on the mechanical properties of materials.

Several experimental protocols are set up to quantify the effect of manufacturing and service stress state on the diffusion and moisture expansion of the materials used. The kinetics of water absorption and geometric variations of composite rings and pressure tubes are studied. A set of responses is observed depending on the type of reinforcing fiber and the aging temperature. The relevance of Arrhenius' law is discussed in order to express the diffusion coefficient as a function of temperature for immersion tests.

Diffusion kinetics models based on Fick's law are identified and improved to better represent the experiments.

Key Words

Composite tubes, filament winding, residual stresses, immersion aging, moisture diffusion, hygro-mechanical characterization